AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php
http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

SC N2001 588

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES
Rue du Jardin Botanique
54600 VILLERS-LES-NANCY

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1
BIBLIOTHEQUE DES SCIENCES
Rue du Jardin Botanique
54600 VILLERS-LES-NANCY

Faculté des Sciences

U.F.R. S.T.M.P.
Ecole Doctorale :
RP²E (Ressources, Produits, Procédés et Environnement)

UMR 7566

Thèse

présentée pour l'obtention du titre de

Docteur de l'Université Henri Poincaré, Nancy I

en Sciences de l'Univers

par

Bocar DIAGANA

L'importance des remobilisations des métaux (Cu, Zn, Au) lors du métamorphisme rétrograde: Etude des paléofluides et des assemblages minéralogiques des amas sulfurés sud-ibériques de Tharsis et La Zarza

Soutenance publique le 6 juin 2001

Membres du jury :		
Président	Mr J.L. Leroy	Professeur, Université Henri Poincaré Nancy I
Rapporteurs	Mr J. Charvet	Professeur, Université d'Orléans
	Mr F. Noronha	Professeur, Université de Porto
Directeurs de thèse	Mr M. Cathelineau	Directeur de Recherches, CNRS, UMR G2R, Nancy
	Mr C. Marignac	Professeur, Ecole des Mines, Nancy
Examinateur	Mr E. Marcoux	Professeur, Université d'Orléans
Invité	Mr J. P. Milési	Ingénieur BRGM, Orléans

DEPART POUR LA FRANCE

- *Est ce ma mère le sait déjà ? dis-je ?*
- *Non dit mon père. Nous irons ensemble le lui dire annoncer.*
- *Tu ne voudrais pas le lui dire seul ?*
- *Seul ? Non, petit. Nous ne serons pas trop de deux ! Tu peux me croire.*

Et nous fûmes trouvé ma mère. Elle broyer le mil pour le repas du soir. Mon père demeura un long moment à regarder le pilon tombé dans le mortier : il ne savait trop par où commencer ; il savait que la décision qu'il apportait ferai de la peine à ma mère, et il avait lui même le cœur lourd ; il était la à regarder le pilon sans rien dire ; et moi je n'osais pas lever les yeux. Mais ma mère ne fut longue à pressentir la nouvelle ; elle n'eut qu'à nous regarder et elle compris tout ou presque tout.

**Que me voulez-vous ? dit elle. Vous voyez bien que je suis occupé !*
Et elle accéléra la cadence du pilon.

Ne va pas si vite, dit mon père. Tu te fatigues.
** Tu ne va pas m'apprendre à piler le mil ?*
Et puis soudain elle reprit avec force :
** Si c'est pour le départ de l'enfant en France, c'est inutile de m'en parler c'est non ?*
**Justement, dis mon père. Tu parles sans savoir : tu ne sais pas ce qu'un tel départ représente pour lui.*
** Je n'ai pas envie de le savoir ! dit-elle.*
Et brusquement elle lâcha le pilon et fit un pas vers nous.
** N'aurai-je jamais la paix ? dit-elle. Hier, c'était une école à Nouakchott ; aujourd'hui, c'est une école en France ; demain ... Mais que sera demain ? C'est chaque jour une lubie nouvelle pour me priver de mon fils. Ne te rappelles-tu déjà comment le petit a été malade à Nouakchott ? cela ne te suffit pas : il faut à présent que tu l'envoies en France ! ou veux-tu me faire devenir folle ? mais sûrement je finirai par devenir folle !.. Et toi, dit-elle en s'adressant à moi, tu n'es qu'un ingrat ! tous les prétextes te sont bons pour fuir ta mère ! Seulement cette fois, cela ne va se passer comme tu l'imagines. Tu resteras ici, ta place est ici !...Mais à quoi pensent-ils dans son école ? est-ce qu'ils se figurent que je vais vivre ma vie entière loin de mon fils ? Mourir loin de mon fils. Ils n'ont donc pas de mère ces blancs là. Mais naturellement ils n'en n'ont pas, ils ne serait pas parti si loin de chez eux s'ils en avaient un !*
Et elle tourna le regard vers le ciel et elle s'adressa au ciel :

- *Tant d'années déjà, il y'a tant d'années déjà qu'ils me l'ont pris ! et voici maintenant qu'ils veulent l'emmener chez eux.*
- *Et puis elle baissa le regard, de nouveau et regarda mon père*
- *Qui permettrait cela ? tu n'as donc pas de cœur ?*

** Femme ! femme dis-mon père. Ne sais-tu pas que c'est pour son bien ?*

** Son bien ? Son bien est de rester prés de moi !*

N'est-il pas assez savant comme il est ?

** Mère..... commençai-je ?*

mais elle m'interrompit violemment :

** Tais-toi ! Tu n'es encore qu'en gamin de rien de tout ! Que veux-tu aller faire si loin ? sais-tu seulement comment on vit là-bas en France ?... Non tu n'en sais rien ! Et dis moi, qui prendra soin de toi ? qui réparera tes vêtements ? qui te préparera tes repas ?*

** Voyons dis mon père, soit raisonnable : Les blancs ne meurent pas de faim !*

C 'est ainsi qu 'un jour de novembre 1995, j'ai pris l'avion pour la France. C'est fut un affreux déchirement ! je n'aime pas m'en souvenir ; A Nouakchott, mon frère qui a déjà fait une bonne dizaine d'années à Lyon m'averti que l'avion me déposera à Roissy Charles Dé gaule ; de Roissy, je prendrai le RER direction Paris, pour me rendre à Aulnay Sous Bois. Il déplia devant moi un vieux plan de métro qu'il possédait encore et me montra le chemin que j'aurais à faire. Sur terre, dans les tunnels et sous terre. Mais je ne comprenais rien à ce plan, même l'idée de métro et de RER me demeurait obscur. Est ce bien compris ? me demanda mon frère, j'ai répondu non. C'est ainsi qu'il décida d'avertir un cousin qui viendra me cherchait à l'aéroport.

Ce soir de Novembre, les thermomètres de l'aéroport international de Nouakchott affichaient encore 20 à 25 °C à 22h. je portais un pantalon-jean et une chemisette à col ouvert, qui me laissait les bras nus. Aux pieds, j'avais des chaussures fermées et des chaussettes, qui étaient dans un état à désirer. Il faudra bien te vêtir plus chaudement, là-bas en cette saison, les journées sont déjà froides me disa mon frère. À l'aéroport, quelques amis sont venus me dire au revoir. Mon frère me demanda si je suis content de partir en France, je ne sais pas dis-je, je ne crois pas. Mon meilleur ami d'enfance s'approcha de moi et me dit, tu reviendras ? Il avait le visage baigné de larmes.

Oui dis-je ; oui..

Et je fis encore oui de la tête, en fixant le sol, parce que je ne voulais pas qu'on voie mes larmes, sûrement je reviendrais. Je demeurai longtemps sans bouger, les bras étroitement croisés, pour mieux comprimer ma poitrine.

« Inspiré du Roman de Camara Laye : L'enfant noir »

Avant propos

Au moment de conclure cette thèse, je tiens à remercier de nombreuses personnes qui m'ont permis de réaliser et d'arriver au bout de ce travail.
Je remercie d'abord très sincèrement mon directeur de thèse : Michel Cathelineau de m'avoir donné la chance de travailler sur un sujet passionnant et si motivant.
Un grand merci à Christian Marignac pour son aide, ses conseils et surtout ses critiques constructives qui m'ont aidé à avancer quotidiennement dans ce travail de longue haleine.

Je souhaite remercier tous les membres du jury, qui ont accepté de juger ce travail , et en particulier Messieurs Jacques Leroy, Fernando Noronha, Jaques Charvet, Eric Marcoux et Jean-Pierre Milési.
Que Marie Christine Boiron trouve ici exprimée, mes vifs remerciements. Elle ne m'a pas épargné d'aide ni de conseils tout au long de ces années au CREGU.

Les travaux réalisés dans cette thèse s'intègrent dans le cadre du programme « GDR Métallogénie, en particulier le Thème I consacré pour partie à « l'or dans les amas sulfurés sud-ibériques », et qui impliquait les Universités d'Orléans, Nancy, Rennes, Toulouse et Clermont Ferrand. Je tiens à remercier vivement le BRGM (J.P. Milési, Y. Deschamps, et M. Joubert) et l'Université d'Orléans (J. Charvet, J. Onezime, E. Marcoux) pour leur collaboration scientifique, ainsi que La Source et SEIEMSA qui ont permis et facilité l'échantillonnage des sondages carottés de Tharsis et de La Zarza. Des échantillonnages complémentaires ont été réalisés dans le cadre du programme Sudiber à l'échelle régionale en collaboration avec les Professeurs F. Barriga (Univ. de Lisbonnne) et F. Noronha (Univ. de Porto), et G.R.Almodovar (Univ. de Huelva) pour l'échantillonnage de la Corta Atalaya.

Tout travail de recherche est, d'une certaine manière, l'expression d'un travail collectif. Nombreux sont ceux qui, de près ou de loin, ont contribué par leurs discussions leurs conseils à la réalisation de cette thèse. Ma reconnaissance va en premier à mes collègues

et amis de l'UMR-G2R, qu'ils soient chercheurs, techniciens doctorants ou administratifs pour leur soutien moral et leur sympathie. (Merci à P. Lagrange, pour sa bonne humeur).

Que Christelle, trouve ici exprimée, mes chaleureux remerciements, pour ses conseils et surtout pour son soutient qui m'a permis de surmonter beaucoup d'obstacles, merci infiniment.

Je pense qu'un travail ne peut être sérieux que s'il est entrecoupé de nombreux fous rires et de plaisanteries ». C'est l'occasion pour moi d'exprimer ma profonde reconnaissance à tous les doctorants de l'UMR-G2R, plus particulièrement à Cécile, pour son aide et ses conseils qui ont été d'un grand intérêt pour moi, à Jean Vallance, avec qui je ne partage pas seulement le bureau et la passion des fluides, mais aussi la passion pour certaines doctrines philosophiques. A Delphine, pour ses conseils et son aide qui m'ont été très utiles, aux deux Stéphane (T et B) pour les mails et les photos de grand intérêt, (désolé Steph T de n'avoir pas pu te montrer l'Eutectique) à Damien. G et Guillaume. L pour avoir accepté de faire partir de l'équipe du dimanche. Je n'oublie pas également Mous, Folrence, Lumi, Cédric, Olivier, Lubna , Emilie, Donna, JO et tous les autres que je n'ai pas cités pour leurs aides et leurs conseils. Merci à tous.

Merci à Tidian, Mariam et Momo pour leurs soutient pendant toutes ces années.

Merci à tous mes frères et sœurs (Youssouf, Ishagha, Gaissiry, Youba, Hawa, Fatou et Kanghé) restés à l'autre bout du monde ; l'autre continent : l'*Afrique*.

En fin, merci à mes parents de m'avoir fait confiance, et de m'avoir laisser partir si loin où il fait si froid.

« Le monde et la science ont leurs données propres, qui se touchent et ne se pénètrent pas. L'une nous montre à quel but nous devons viser, l'autre, le but étant donné, nous donne les moyens de l 'atteindre. Il ne peut pas y avoir de science immorale, pas plus qu'il ne peut y avoir de morale scientifique. »

« Henri Poincaré »

À mon père : Paix sur son âme.

Pour ma mère !

RESUME

Les circulations de fluides et leurs place dans l'histoire tectono-métamorphique de la ceinture pyriteuse sud-ibérique ont été étudiées sur l'exemple des gisements de Tharsis et de Zarza (province de Huelva). Pour cela, une approche pluritechnique de l'étude des inclusions fluides a été menée, elle est basée sur l'analyse microthermométrique, la spectroscopie Raman, et l'analyse de micropopulations d'inclusions fluides par écrasement et lessivage. Des analyses isotopiques des quartz (oxygène) ont également été réalisées.

Dans tous les échantillons étudiés, les évènements tectonométamorphiques varisques sont facilement reconnaissables comme le montrent les textures mylonitiques dans les veines de quartz précoces et les effets de pressions sur les sulfures. Il est alors possible de définir les associations minéralogiques, anté-(syn-VMS pyrite + quartz + chlorite) syn-- (quartz et chlorite) et post-cinématiques (Assemblage polymétallique, sphalérite – chalcopyrite – galène).

Tous les fluides observés sont post-cinématiques et s'observent soit en plan d'inclusions fluides, soit en inclusions fluides primaires dans les quartz QII ou QIII. La plupart des inclusions fluides sont aqueuses, cependant on observe des inclusions aquo-carboniques de faible densité de la phase volatile, dans l'environnement proche de la minéralisation et des inclusions carboniques triphasées à CO2 dominant dans l'environnement régional dans les quartz recristallisés associés à la paragenèse à chlorite-phengite (Virgen de la Pena). Les fluides aquo-carboniques sont piégés à relativement haute température (280 à 380°C) et sous des pressions couvrant un domaine important de 300 à 30 Mpa, en relation avec l'uplift de la chaîne et la décompression des systèmes. Les fluides aqueux sont par contre piégés à plus basse température entre 170 et 250°C, et présentent une grande variabilité de salinité entre 3 et 9 % éq. NaCl. Les compositions chimiques obtenues par analyses après écrasement montrent que ces fluides diffèrent significativement de l'eau de mer et s'apparentent à des fluides de bassins sédimentaires.

Les caractéristiques isotopiques des quartz hôtes des inclusions étudiées sont globalement peu compatibles avec un modèle unitaire de cristallisation des quartz des stockwerks à partir de fluides d'origine marine. Dans les gisements de la province pyriteuse, on ne peut donc pas faire abstraction de l'impact des fluides métamorphiques sur les caractéristiques des veines. De surcroît, le degré de ré-équilibration isotopique est très variable d'un cas à l'autre, ce qui traduit vraisemblablement une grande hétérogénéité du degré d'ouverture aux fluides, lors du métamorphisme rétrograde des séries.

Les circulations de fluides mis en évidence dans les gisements de Tharsis et de Zarza (province de Huelva) par la présence de colmatage de drains anté-, syn- à post déformation à toutes échelles (fentes à quartz, fractures, ...) témoignent à l'échelle microscopique d'une évolution pluriphasée des assemblages sous l'effet de modifications des paramètres physico-chimiques lors de la succession d'évènements fluides et de déformation qui inclue : i) les stades stades de mise en place des amas ; ii) l'enfouissement, la déformation et le métamorphisme lors des stades tardi-hercyniens, puis ; iii) l'exhumation du socle (phases terminales du métamorphisme rétrograde tardi-hercynien). Si les grands ensembles pétrologiques ne sont pas modifiés profondément (amas, stockwerks précoces), la déformation et la recristallisation sous l'effet du chemin prograde et rétrograde conduisent à tout un ensemble de modifications texturales très significative , et à des mobilisations de métaux, sur des distances difficiles à définir, probablement restreintes, mais qui amènent à identifier les porteurs (Au, Cu, Zn, Pb) dans des sites pétrographiques et micro-structuraux distincts des microsites originels des amas et stockwerks associés. La concentration en or apparaît, comme dans beaucoup de concentrations filoniennes hercyniennes comme le résultat d'un enchaînement de processus, notamment la formation de pièges micro-structuraux (résultat de la déformation) et chimiques (interface redox particulières comme la présence d'une grande masse sulfurée), et des processus d'évolution des fluides tardi-hercyniens.

Mots-clés

Amas sulfurés, Métamorphisme, Stockwerks, Inclusions fluides, Paléofluides Pression-Température, Or

ABSTRACT

The major objective of this work is to document the evolution in the fluid chemistry and the P-T conditions prevailing from the volcano sedimentary massive sulfide (VMS) deposition, the peak of metamorphism to retrograde metamorphism stages. The determination of precise chronological relationships between mineral deposition, deformation and fluid events has been carried out.

In all the studied samples, the effects of the Variscan tectono-metamorphic events were easily recognized: mylonitic textures in early quartz veins and pressure-shadows around early sulfides. It was thus possible to discriminate the observed mineral associations into specific assemblages, ante- syn- and post-kinematic, respectively. The main conclusions are:

Although there is evidence of primary fluid inclusions in early Q1 with preserved growth zones, these inclusions were implosed during the Variscan tectono-metamorphism. Thus, the information relative to the deposition of the massive sulfides was lost.

All the observed fluids are post-kinematic, occurring either as undeformed fluid inclusion planes (FIP) or as primary inclusions in Q2 and Q3.

i) Earliest fluids are H2O-CO2-(CH4) fluids with typical features of retrograde metamorphic fluids equilibrated with C-rich rocks. They are associated with chlorite-phengite paragenesis and were trapped at minimal pressure around 300 MPa and down to 30 MPa and under relatively high temperature (280-380°C).

ii) Aqueous fluids: having to moderate salinities (3 to 9 wt. % eq. NaCl.) are trapped at lower temperature (170-250°C). Chemical compositions reconstructed from crush leach analysis show that these fluids differ significantly both from that of seawater and those of granite-related fluids. They are similar to evolved basinal fluids.

The isotopic features are not compatible with a single stage model for quartz crystallization from a fluid of marine origin. The present data suggest the involvement of metamorphic fluids for the formation of quartz vein or re-crystallization. The degree of isotopic re-equilibration during the metamorphic crisis is highly variable from one deposit to the other and is likely dependent on the heterogeneity of fluid migration through the metamorphic series.

Fluid circulations and the subsequent modification of the physical-chemical parameters are responsible for a multistage evolution of the mineralogical assemblages. This is demonstrated by the crystallization of quartz in fractures or in tension gashes at the different stages (ante- syn to post deformation). Main fluid and deformational events include : i) the emplacement of the massive sulfide body, ii) the burial, deformation and metamorphism during late hercynian times, iii) the exhumation of the rocks during late hercynian stages (retrograde metamorphism). The major units are not strongly modified considering the petrologic point of view (early stockworks, massive pyrite,...). However, the prograde and retrograde paths yield to important changes in the textures of the rocks (deformation and re-crystallization processes) and to the mobilization of metals. Mineral bearers for Au, Cu, Zn, Pb are identified in different locations distinct than the previous ones in the early massive sulfide concentrations. Au deposition, as in most of the vein-type hercynian deposits, results from a succession of processes such as the formation of the microstructural and chemical traps and the evolution of the fluid chemistry at the end of the hercynian uplift.

Keys words

VMS, Stockwork, Metamorphism, fluids inclusions, paleo -circulation, pressure, temperature, Gold

TABLE DES MATIERES

Départ pour la France *3*

RESUME *11*

Abstract *13*

table des matieres *15*

LISTE DES FIGURES *23*

Liste des Planches *28*

LISTE DES TABLEAUX *31*

CHAPITRE I : INTRODUCTION GÉNÉRALE

I. Introduction et généralités *35*

CHAPITRE II : GÉOLOGIE DE LA PROVINCE SUD IBÉRIQUE

II. La Ceinture Pyriteuse Sud Ibérique (CPSI) *41*

1. Géologie de la Ceinture Pyriteuse Sud Ibérique (CPSI) **41**

1.1. La place de la CPSI dans l'orogenèse varisque 41

1.2. Stratigraphie de la Ceinture Pyriteuse Sud Ibérique (CPSI) 44

1.3. Tectonique et métamorphisme 50

1.3.1 Tectonique 50

1.3.2 Métamorphisme 52

2. Interprétation **52**

3. Les amas sulfurés massifs **56**

4. Les gisements **58**

4.1. Typologie et morphologie des gisements 58

4.2. Texture des minerais 61

4.3. Altérations 65

4.4. L'évolution des stockwerks et le problème de l'or 65

4.5. Contexte des gisements 68
4.6. Source des métaux et des fluides 70
4.6.1 Inclusions fluides 70
4.6.2 Isotopes stables 71
4.6.3 Isotopes du plomb 71
4.7. Modèles génétiques 74

5. Les gisements de Tharsis et de la Zarza 76
5.1. Tharsis 76
5.1.1 Contexte géologique 77
5.1.2 Description de l'amas sulfuré 85
a. Morphologie de l'amas 85
b. Textures des minerais 85
c. Modèle génétique 87
5.2. La Zarza 89
5.2.1 Introduction 89
5.2.2 Description de l'amas 92

CHAPITRE III : MISE EN ÉVIDENCE DES MINÉRAUX ET LEURS RELATIONS AVEC LA DÉFORMATION

III. Mise en évidence des paragenèses anté, syn et post-cinématiques 95

1. Introduction 95

2. Tharsis 97
2.1. Assemblage anté-cinématique 97
2.1.1 Le quartz précoce QI 97
2.1.2 La pyrite I précoce 97
2.1.3 Phyllosilicates précoces : Chlorite I , Phengite I 98
2.1.4 Carbonates précoces 98
2.2. Assemblage syn-cinématique 99
2.2.1 Le quartz QII 99
2.2.2 Chlorite II 99
2.3. Assemblage tardi-cinématique 99
2.3.1 Le quartz QII-III 99
2.3.2 Les phyllosilicates tardi-cinématiques 99
2.4. L'assemblage post-cinématique 100
2.4.1 Le quartz QIII 100
2.4.2 Les sulfures polymétalliques tardifs et l'or 100

2.5. Le problème des arsénopyrites 101
2.6. Existe-t-il un or précoce exprimé ? 101

3. La Zarza 117
3.1. Minéraux anté-cinématiques 117
3.1.1 Le quartz précoce QI 117
3.1.2 La pyrite I précoce 117
3.1.3 La chlorite I 117
3.1.4 Autres sulfures 118
3.1.5 Carbonates précoces 118
3.1.6 La barytine précoce 118
3.2. Minéraux syn-cinématiques. 118
3.2.1 Minéraux soulignant la schistosité 118
3.2.2 Les minéraux développés dans les ombres de pression et les « pull apart » 119
3.3. Minéraux tardi-cinématiques 119
3.3.1 Le quartz QII-III 119
3.3.2 Barytine II-III 120
3.3.3 Les phyllosilicates 120
3.3.4 L'arsénopyrite 120
3.3.5 Sulfures des métaux de base 121
3.3.6 Pyrite tardive zonée 121
3.4. Minéraux post-cinématiques 122
3.4.1 La sphalérite III 122
3.4.2 Les phyllosilicates 123
3.4.3 Le quartz QIII et les sulfures associés 123
3.4.4 Pyrite et arsénopyrite tardives 123
3.4.5 La calcite tardive. 124
3.4.6 L'or 124

4. Caractérisation des paragenèses minérales et des altérations hydrothermales 139
4.1. Les stades précoces : les stockwerk d'alimentation des amas massifs 139
4.1.1 Tharsis 139
4.1.2 La Zarza 139
a. Encaissant paléovolcanique silicifié 139
b. Encaissant silto-pélitique 140
c. Encaissant carbonaté 141
4.1.3 Conclusion 141
4.2. Le stade syn-cinématique 141
4.3. Les stades tardi-à post cinématique 142
4.3.1 Stade tardi-cinématique 142
4.3.2 Stade post-cinématique 142
4.3.3 Le problème de l'or 143

5. Généralité sur les chlorites et les phengites 144
5.1. Introduction 144
5.2. Les chlorites 145
5.3. Les phengites 145
5.4. Les diagrammes binaires 146
5.5. Les diagrammes triangulaires 146

6. Etude minéralogique 147
6.1. Les chlorites 147
6.1.1 Tharsis 147
a. Chlorite I 147
b. Chlorite II 147
c. Chlorites II - III et III 147
6.1.2 La Zarza 150
a. Chlorites I 150
b. Chlorites II 150
c. Chlorites II-III 150
6.1.3 Interprétation en paléothermométrie 150
6.2. Phengites 152
6.2.1 Tharsis 152
6.2.2 La Zarza 152

7. Cristallochimie des pyrites zonées 155

8. Conclusion : Importance de l'événement tectono-métamorphique varisque 161

CHAPITRE IV : ÉTUDE DES INCLUSIONS FLUIDES

IV. Généralités sur les fluides 165

1. Introduction 165

2. Méthodes d'études des inclusions fluides 165
2.1. Les paléofuides par les inclusions fluides 165
2.2. Qu'est ce qu'une inclusion fluide ? 168
2.3. Les différents types d'inclusions fluides 169
2.4. Classification morphologique et chronologique 170

3. Principes fondamentaux et limites d'utilisation des inclusions fluides 172
3.1. Le phénomène d'étranglement (« necking down ») 172
3.2. La décrépitation 172
3.3. Le phénomène d'implosion 173

3.4. La perte préférentielle de l'eau 173
3.5. Le phénomène de contamination 174
3.6. Piégeage simultané 174
3.7. Minéraux fils et minéraux accidentels 174

4. Les isochores 176

4.1. Généralités 176
4.2. Détermination des relations P-T-Vm-X dans les systèmes H_2O-NaCl (± $CaCl_2$) et H_2O-NaCl-CO_2 (± CH_4) 177
4.2.1 Système H_2O-NaCl ± CaCl2 ,..... 177
a. Estimation de la salinité 177
b. Calcul de la densité 180
c. Tracé de l'isochore 180
4.2.2 Système H_2O-NaCl-CO_2 180
a. Estimation de la fraction volumique du CO_2 (V_{CO2}) 180
b. Estimation de la salinité 181
c. Calcul de la densité et de la composition globale 182
d. Densité de la fraction carbonique 184
e. Densité de la fraction aqueuse 184
f. Densité globale de l'inclusion 184
g. Equation d'état et tracé de l'isochore 185
4.2.3 Tracé de l'isochore 185

5. Objectifs et méthodes 186

5.1. Les objectifs de cette étude 186
5.2. Échantillonnage 186
Préparation des lames 186
5.4. Techniques d'études 188
5.4.1 Microthermométrie 188
a. Généralité 188
b. Le calibrage des platines microthermométriques 189
c. Le contrôle des températures et les précisions estimées 189
d. Paramètres microthermométriques 190
5.4.2 La spectroscopie Raman 192
5.5. Les fluides dans le gisement de Tharsis 193
5.5.1 Les inclusions fluides décrépitées 193
5.5.2 Les inclusions fluides aquo-carboniques à H_2O-NaCl-CO_2 (±CH_4) 197
5.5.3 Les inclusions fluides aquo-carbonique du type Lc-w 197
a. Sondage THA 15/39 m 197
b. Echantillon THA 1 FT 201
5.5.4 Les fluides aquo-carbonique du type Lw-c 203
a. Sondage THA 15/120 203

b. Echantillon THS-20 et THA-3A 204
5.5.5 Les inclusions fluides du type Vc-w 207
a. Echantillon (THA 3C) 207
b. L'échantillon Sp110 (Tharsis) 210
5.5.6 Les fluides aqueux du type Lw (Echantillon THA 15/105,5) 213
5.5.7 L 'analyse des gaz des inclusions fluides de Tharsis par spectroscopie Raman. 214
5.6. La région de Virgen de la Pena 218
5.6.1 Les inclusions fluides implosées 218
5.6.2 Les fluides aquo-carboniques du type Lc-w; (échantillon Sp2) 218
5.6.3 Les fluides du type Lw et Lc-w ; échantillon Vir Pe 221
5.6.4 Analyse des gaz par spectroscopie Raman 221
5.7. La région de Calana et d'El Mouranti 223
5.7.1 Les fluides du type Lc-w dans la région de Calana 223
5.7.2 Analyse des gaz par spectroscopie Raman. 223
5.8. Les fluides de type Lc-w dans la région d'El Mouranti 226
5.9. Interprétation des résultats des fluides de la région de Tharsis 231
5.10. Les fluides présents à La Zarza 232
5.10.1 Plan d'échantillonnage 232
5.10.2 Les fluides aquo-carboniques du type Lc-w 233
a. Echantillon ZA –21-272,7 233
b. Echantillons ZA 21-278,3 234
c. Echantillon ZA 10-144,5 234
5.10.3 Les fluides aquo-carboniques du type Lw-c ; échantillon ZA 21-279 (fluides à dominance CH_4 et N_2) 237
5.10.4 Les fluides aqueux du type Lw 240
a. Inclusions fluides observées dans la sphalérite II (échantillon ZA 10-144,5) 240
b. Echantillon ZA 16/159,8 (Lw) 242
c. Echantillon Sp28 244
5.10.5 Les données de l'étude spectroscopique Raman 247
5.10.6 Interprétation des données des fluides de La Zarza 247
5.11. Données microthermométriques antérieures sur La Zarza (M. Lecolle) 250
5.12. Le groupe de Rio Tinto 251
5.12.1 Les inclusions fluides aquo-carboniques du type Lw-c 251
a. Echantillon (RT 03 e) 251
b. Echantillon M 362 251
5.12.2 Les analyses Raman 253
5.13. La Corta Atalaya 254
5.13.1 Les fluides aquo-carbonique du type Lw-c ; 255
a. L'échantillon CA 1 255
b. L'échantillon CA 8 258

5.13.2 Les fluides aqueux orientés du type Lw CA4 259
5.13.3 Les données du Raman 260
5.14. Conclusion sur le groupe de Rio Tinto 262
5.15. Fluide du type Lw-(c) de la région nord de Rio Tinto (Route de Valverde à Jabugo N 435) 262
5.16. Données du Raman 262
5.17. La région de Jarama 264
5.17.1 Etude des directions préférentielles des microstructures 264
5.17.2 Etude des inclusions fluides 264

6. Conclusions 270
6.1. Les inclusions fluides synchrones de la formation des amas 270
6.2. Les inclusions fluides synchrones du métamorphisme rétrograde et de l'uplift 270

7. Les inclusions fluides liées à la fissuration tardive et à la remobilisation des métaux 275

8. Caractérisation ionique des paléofluides 276
8.1. Sélection du matériel et analyse 276
8.2. Traitement des données 276
8.3. Composition des fluides 277
8.3.1 Teneurs en ions 277
8.3.2 Les rapports ioniques 277

9. Source des fluides : Analyses isotopiques des quartz associés aux minéralisations 281
9.1. Données isotopiques 281
9.2. Evolution générale de la nature des fluides 282

CHAPITRE V : RECONSTITUTION P-T-X DES FLUIDES ET MODÈLE DE DÉPÔT DE L'OR

V. Evolution P-T-X 287

1. Calcul des isochores des inclusions fluides-Principe 287
1.1. Fluides aquo-carboniques 287
1.2. Variation de la quantité de H_2O dans une même génération d'inclusions fluides 287
1.3. Fluides aqueux 288

2. Limites inférieures et supérieures des températures et pressions 288
2.1. Limites inférieures 288
2.2. Limites supérieures 289

3. Contraintes sur les températures réelles de piégeage 289

4. Estimation des conditions P-T de piégeage des fluides dans les gisements étudiés 290

4.1. Région de Tharsis 290
4.1.1 Virgen de la Pena 290
4.1.2 Calana et El Mouranti 291
4.1.3 Gisement de Tharsis 293
4.2. Gisement de la Zarza 295
4.3. Région de Rio Tinto 296

5. Conclusions 297

6. Modélisation des conditions de dépôt de l'or : Application aux gisements de la Province Sud-Ibérique (contribution de l'équipe B. Moine-F. Gibert aux travaux du GdR sur l'Ibérie). 298

CHAPITRE VI : CONCLUSION GÉNÉRALE

VI. Importance de l'événement tectono-métamorphique varisque 305

1. Les minéralisations polymétalliques et la place de l'or dans les séquences paragénétiques 305

2. Conditions P-T-X 306

3. Origine des fluides 307

4. Comparaison avec les autres gisements de la Ceinture Pyriteuse 309

VII. Conclusions 311

LISTE DES FIGURES

Figure II-1: La Ceinture Pyriteuse Sud Ibérique : 1 : roches plutoniques ; 2 : séquence volcano-sédimentaire ; 3 : séquence à phyllite et quartzite ; 4 : formation de Pulo do Lobo ; 5 : dépôts majeurs de sulfures massifs (d'après Leistel & al., 1998) 43

Figure II-2: Schéma de la structure crustale de la Zone Sud Portugaise ZSP (d'après Ribeiro & al 1983). 44

Figure II-3: Relation chrono-lithostratigraphique entre les différentes formations de la Zone Portugaise et le Pulo do Lobo (Dallmeyer et Martinez, 1990) 47

Figure II-4 : Colonne stratigraphique générale de la CPSI (Ruiz de Almodovar G & al., 1992). 48

Figure II-5 a-c : Séquence stratigraphique locale et positions de quelques amas massifs de la CPSI du côté Espagnol : a : Secteur sud ; b : Secteur intermédiaire ; c : Secteur nord (Ruiz de Almodovar G & al., 1992). .. 49

Figure II-6 : Les unités tectonostratigraphiques majeures dans la SPZ du côté Espagnol et localisation des coupes A-B ; C-D et E-F, de la Figure II-7. 50

Figure II-7: Coupes schématiques de quelques structures sélectionnées dans la partie Espagnole de la CPSI (Queseda 1998). 51

Figure II-8 : Chronologie de déformation dans la CPSI (d'après Onézime, 2001) 51

Figure II-9 : Bloc diagramme schématique de la géologie de la ZSP du Famennien supérieur au Viséen moyen (A) et durant le Viséen Supérieur (B) (Oliviera 1990) 54

Figure II-10: Interprétation géodynamique de la ZSP ; A : du Dévonien supérieur au Carbonifère inférieur : subduction et transtension intra-continentales dans la ceinture pyriteuse ; B : durant le Carbonifère moyen, déformation transtensive vers l'Ouest et subduction et réactivation (Silva ; 1990) 55

Figure II-11 : Evolution géodynamique de la Zone Sud Portugaise (d'après Onézime 2001) 55

Figure II-12 : Classification Cu-Pb-Zn de quelques districts de la CPSI (d'après Large, 1992). 59

Figure II-13: Typologie classique des VMS de la CPSI (Barriga & al.1997): A : roches volcaniques felsiques ; B : Altération chloritique prédominante et stockwerk cuprifère ; C : Altération séricitique prédominante ; D : Amas sulfuré polymétallique massif ; 1 : sous-type autochtone ; 2 : sous-type transitionnel ; 3 : sous-type allochtone ; j : jaspe et manganèse 59

Figure II-14: Coupes schématiques de quelques dépôts majeurs de la CPSI (Leistel & al., 1998). Neves Corvo, d'après Richards & al., (1991), Feitais d'après Carvalho & al., (1976a) ; Sotiel d'après Lécolle (1977) ; La Zarza et Tharsis, d'après Strauss et Beck (1990) ; Aznalcollar et Los Frailes d'après un document d'Apirsa ; Rio Tinto d'après Garcia Palomero (1980). 60

Figure II-15: Gisement de San Antonio à Rio Tinto (Williams & al., 1975) a) Structure colloforme observée dans une matrice à pyrite fine subautomorphe ; b) Pyrite colloforme béchique disloquée, due à des glissements mineurs 64

Figure II-16: Composition des chlorites du gisement d'Aznalcollar dans le diagramme de Hey, On observe une différence nette entre les chlorites régionales et celles du stockwerk (d'après Almodovar & al., 1998 b). 67

Figure II-17: Diagramme ternaire Au-Ag-Hg de l'électrum des gisements de Tharsis, Rio Tinto, Migolas et La Zarza (d'apès Leistel & al., 1998). 67

Figure II-18 : Localisation des principaux amas sulfurés de la Province Sud Ibérique (modifié par Saez & al., 1996). 69

Figure II-19 : Diagramme des températures d'homogénéisation par rapport à la salinité des inclusions fluides provenant de la Corta Atalaya (Rio Tinto) (Nehlig & al ., 1998) 70

Figure II-20 : δD par rapport aux valeurs de $\delta^{18}O$ des fluides de la « CPSI » comparés avec les fluides des autres réservoirs et des districts miniers (données de Heaton & al (1977) ; Pisutha & al. 1983 ; Munha & al., (1986).72

Figure II-21 : Isotopes du soufre de la CPSI comparé aux systèmes des profondeurs océaniques récents (Saez et al ; 1999). 72

Figure II-22 : Composition isotopique du plomb des formations VS et des roches plutoniques. (Marcoux & al 1998). 73

Figure II-23: Modèle de genèse des amas sulfurés proposé par Marcoux (1998) 73

Figure II-24 : Modèle génétique des VMS de la CPSI proposé par Saez & al., (1999), Le schéma lie l'altération régionale avec la genèse des amas impliquant un lessivage généralisé du VS et la partie supérieure du groupe de PQ 75

Figure II-25 : Cadre géologique de l'anticlinorium de Puebla de Guzman avec la localisation de l'amas sulfuré et des mines de manganèse. Localisations des villages ; A =Alosno ; AC= Alcoutim ; EA=El Almendro ; G=El Granado ; P=Pomarao ; PG=Puelba de Guzman ; SB=San Bartoloméde la Torre ; SG=Sanlucar de Guadiana ; VC=Vilanueva de los Castillejos. 78

Figure II-26: Coupe schématique des différentes unités structurales de la région de Tharsis (Tornos & al., 1998). 79

Figure II-27: Schéma décrivant les séquences tectoniques inverses et les imbrications des unités structurales (Tornos & al., 1997). 79

Figure II-28 : a) Carte géologique de l' « open pit » du Filon Norte modifiée de Strauss & al (1990) : 1 : groupe PQ (unité inférieure) ; 2 : sulfures massifs ; 3 : chapeau ferrugineux ; 4 : schistes argileux ; 5 : stockwerk de l'unité intermédiaire ; 6 : spilites et schistes, (unité supérieure) ; 7 : rhyolites et schistes ; 8 : sill doléritique ; 9 : bandes phyllonitiques et failles ; 10 : déblais de mine. b) Coupe schématique de l' « open pit » du Filon Norte. PQ : Groupe du PQ; FN : amas sulfuré du Filon Norte ; SG : amas sulfuré de Sans Guillermo; stw : Stockwork ; IU : unité intermediaire ; UU : Unité supérieure ; LDZ : Zone inférieure de déformation; UDZ : Zone supérieure de déformation. 80

Figure II-29 : Coupe géologique du Filon Norte (Almodovar & al., 1997) 81

Figure II-30 : Schéma des relations entre les roches hydrothermales, les spilites et les schistes de l'unité intermédiaire avant la déformation varisque (sans échelle) (Almodovar & al 1997). 83

Figure II-31 : Ombres de pression asymétriques de chlorite et de quartz autour des ankérites hydrothermales dans les schistes de l'unité intermédiaire : C-S : Structures dans les schistes ; les micro-cisaillement (C) sont définis par la matière organique ; Q : Quartz ; Chl: Chlorites (Tornos & al., 1998) 83

Figure II-32 : Schéma des principales structures observées dans les bandes de déformations (Tornos & al., 1998).84

Figure II-33 : Composition isotopique du soufre dans le gisement du Filon Norte et comparaison avec les données régionales (Tornos & al., 1998). 84

Figure II-34 : Reconstruction paléogéographique proposée du bassin, durant le processus de formation des minerais. L'épaisseur totale de la séquence est probablement moins de 200 m. (Tornos & al 1998). 88

Figure II-35 : Coupe schématique de l'anticlinal de La Zarza 90

Figure II-36 : Lithostratigraphie de la région de La Zarza (Strauss & al. 1990) 91

Figure III-1 : Position des différents gisements étudiés dans la province sud Ibérique 96

Figure III-2: Séquence paragénétique de Tharsis (Cp = chalcopyrite) 104

Figure III-3: Séquence paragénétique de La Zarza ; (Cp = Chalcopyrite) 125

Figure III-4 : Différents types de diagrammes appliqués aux chlorites de Tharsis 149

Figure III-5 : Différents types de diagrammes apppliqués aux chlorites de Zarza 151

Figure III-6 : Diagrammes Si-3/CI et paragonite/céladonite appliqués aux Phengites de Tharsis 153

Figure III-7 : Diagrammes Si-3/CI et paragonite/céladonite appliqués aux Phengites de La Zarza 154

Figure III-8 : Localisation des différents profils faits sur la pyrite zonée de La Zarza 156

Figure III-9 : Contenu en As des profils P1 et P2 étudiés (échantillon ZA6-72,00) 157

Figure III-10 : Comparaison des rapports Fe/S et Fe+As/S dans les trois profils (P1 à 3) de la Figure III-8. 157

Figure III-11 a: Contenus en As comparés aux écarts par rapport à la stœchiométrie de la pyrite concernant le S et Fe sur le profil P1 sur de l'échantillon ZA6-72,00 ; (pas de 2 µm, temps de comptage 90 secondes)..... 158

Figure IV-1 : Certains domaines d'application des inclusions fluides..... 166

Figure IV-2 a et b : Les différents types d'inclusions fluides a : exemple d'inclusion fluide primaire ou pseudo-secondaires et leur répartition au sein d'un cristal. Leur relation spatiale avec les zones de croissance permet de définir une chronologie relative des IF (Diamond, 1990). b: mécanisme de formation des plans de IF secondaire par fracturation cristallisation d'après Rodder, 1962)..... 171

Figure IV-3 (a, b, c et d) : Modifications syn ou post piégeages pouvant affecter les propriétés P-T-X des inclusions fluides: (a) le phénomène d'étranglement; (b) phénomène d'implosion (Guillot, 1989); (c): phénomène de contamination; (d) piégeage simultané. 175

Figure IV-4 : Comportement d'une inclusion initialement homogène de densité D (D = constante) piégée en phase liquide à Tp et Pp. Les flèches représentent le refroidissement naturel de l'inclusion fluide jusqu'à la température ambiante. Au cours du réchauffement au laboratoire, l'inclusion fluide s'homogénéise à Th et Ph. 177

FigureIV-5 a et b : Diagrammes permettant l'estimation de la salinité des inclusions fluides aqueuses (a) du système H_2O-NaCl (d'après Roedder, 1984), (b) du système H_2O-NaCl-$CaCl_2$ (d'après Crawford, 1981). (I : glace, L : liquide, H : halite, hH : hydrohalite, An : antarticite ; E : point eutectique)..... 179

Figure IV-6 :Diagrammes utilisés pour le calcul du volume de la phase volatile dans le cas des fluides riches en CH_4 et/ou N_2 (Thiery et al. : 1994). (a) isothermes liquide vapeur du système CH_4-N_2 (b) isothermes liquide vapeur du système CH_4-CO_2 (c) isothermes liquide vapeur du système CO_2-N_2 183

Figure IV-7 : Les différentes étapes de la préparation des échantillons pour une étude..... 187

Figure IV-8 : Schéma de la platine USGS commercialisée par Fluid Inc..... 188

Figure IV-9: Schéma de la platine spectromètre Raman multicanal DILOR X-..... 192

Figure IV-10 : Différents points d'échantillonnage dans le gisement de Tharsis..... 194

Figure IV-11 : Localisation des échantillons du sondage dans le gisement de Tharsis (THA 15). 195

Figure IV-12 : Caractéristiques microthermométriques des inclusions fluides aquo-carboniques du type Lc-w observées à Tharsis (échantillon THA 15/39). Une inclusion Vc-w a été observée et est signalée dans les diagrammes..... 200

Figure IV-13: Caractéristiques microthermométriques des inclusions fluides aquo-carboniques du type Lc-w observées à Tharsis (échantillon THA 1 FT). 202

Figure IV-14 ; Différents diagrammes caractéristiques des fluides du type Lw-c de l'échantillon THA 15/120 de Tharsis..... 203

Figure IV-15 : Caractéristiques microthermométriques des inclusions fluides du type Lw-c observées à Tharsis (Echantillon THS 20 et THA-3A). 206

Figure IV-16 : Caractéristiques microthermométriques des inclusions fluides aquo-carboniques du type Vc-w et Lc-w observées à Tharsis (échantillon THA 3C)..... 209

Figure IV-17 : Diagrammes caractéristiques des inclusions fluides du type Vc-w observées dans l' échantillon SP 110 de Tharsis. 212

Figure IV-18 : Caractéristique microthermométrique des inclusions fluides du type Lw de Tharsis. Echantillon THA 15/105,5. 213

Figure IV-19: Diagramme Tfg-Th appliqué aux différents fluides observés à Tharsis..... 217

Figure IV-20 :Diagrammes caractéristiques des inclusions fluides du type Lc-w observées dans l'échantillon Sp2 (Vir Pe) 219

Figure IV-21 : Diagrammes caractéristiques des inclusions fluides du type Lw et Lc-w observées dans la région de Virgen de la Peña 222

Figure IV-22 : Diagrammes des inclusions fluides de type Lc-w de la région de Calana. 225

Figure IV-23 : Diagramme caractéristique des inclusions fluides de type Lc-w de la région d'El Mouranti 228

Figure IV-24 : Diagramme récapitulatif des fluides aqueux et aquo-carboniques de la région de Virgen de la Peña de Calaña et d'Elmouranti 229

Figure IV-25 : Diagrammes CO_2-CH-N_2 et H_2O-CO_2 CH_4+N_2 appliqués aux données Raman obtenues sur les inclusions fluides de la région de Tharsis 230

Figure IV-26 : Localisation des échantillons prélevés sur le sondage ZA-21 de La Zarza 232

Figure IV-27: Caractéristiques microthermométriques des inclusions fluides de types Lc-w observées à La Zarza (échantillon ZA 21-272,7) 235

Figure IV-28: Caractéristiques microthermométriques des inclusions fluides de types Lc-w observées à La Zarza (échantillon ZA 21-278,3) 236

Figure IV-29: Inclusions fluides aquo-carboniques du type Lw-c observées dans l'échantillon ZA- 21/279. 238

Figure IV-30: Caractéristiques microthermométriques des inclusions fluides du type Lw-c observées à La Zarza (Echantillon ZA 21-279). 239

Figure IV-31: Inclusions fluides observées dans la sphalérite (Echantillon ZA 10-144,5) 240

Figure IV-32 : Diagrammes caractéristiques appliqués aux fluides observés, dans l'échantillon ZA10-1445 241

Figure IV-33 : Diagrammes des inclusions fluides aqueuses du type Lw observée dans l'échantillon ZA 16-159,8 243

Figure IV-34 : Diagrammes Tfg/Th des inclusions fluides du type Lw observées dans l'échantillon Sp 28 situé aux environs de La Zarza 245

Figure IV-35 : Diagramme récapitulatif des différentes données Raman obtenues sur les inclusions fluides de la région de La Zarza. 248

Figure IV-36 : Diagramme récapitulatif des données microthermométriques obtenues sur les inclusions fluides de la Zarza 249

Figure IV-37 : Diagrammes de Tfg/ Th des fluides du type Lc-w rencontrées dans la région de Rio Tinto. 252

Figure IV-38 : Localisation des échantillons étudiés sur la Corta Atalaya 254

Figure IV-39 : Diagrammes caractéristiques des inclusions fluides du type Lw-c observées dans l'échantillon CA1 de la Corta Atalaya. 255

Figure IV-40 : Caractéristiques microthermométriques des inclusions fluides de type Lw-c observées à la Corta Atalaya (échantillon CA8) 258

Figure IV-41: Stéréogramme montrant les directions préférentielles des PIF mesurés dans l'échantillon CA4 259

Figure IV-42 : Histogramme des Tfg, et diagramme des Tfg et Th appliqué aux fluides Lw observés dans l'échantillon CA4 261

Figure IV-43 : Diagrammes des fluides de type Lw-(c) observés dans les échantillons régionaux (Km) provenant du nord de Rio Tinto (route de Zalamea au Patra). 263

Figure IV-44 : Stéréogramme montrant les directions préférentielles des microstructures et des PIF dans la région de Jarama. 264

Figure IV-45 : a) quartz rhyolitique, b) Histogrammes des IF ; c) Diagrammes Tfg/Th des fluides de type Lw-c et Lw observés à Jarama en fonction des directions préférentielles des plans d'inclusions fluides 266

Figure IV-46 : Diagramme récapitulatif des différentes données Raman obtenues sur les inclusions fluides du groupe Rio Tinto 268

Figure IV-47 : Diagramme Tfg/Th des différentes inclusions fluides observées à Rio Tinto et à la Corta Atalaya269

Figure IV-48 : Diagrammes de synthèse de Tfg/Th du gisement de Tharsis et de ses environs 272

Figure IV-49 : Diagrammes de synthèse de Tfg/Th du gisement de Zarza et de Rio Tinto 273

Figure IV-50 : Diagramme de synthèse de tous les gisements étudiés 274

Figure IV-51 : Diagramme Na/Li-Na/K des inclusions fluides des différents gisements étudiés. 278

Figure IV-52 : Diagramme Cl/Br-Cl des fluides des différents gisements étudiés 279

Figure IV-53 : Diagramme bilogarithmique représentant les rapports des halogènes Br/Cl et I/Cl des inclusions fluides étudiées à Tharsis et à La Zarza 279

Figure V-1: Isochores représentatifs des chemins pression-température des fluides dans le gisement de Virgen de la Peña 292

Figure V-2 : Isochores représentatif des chemins pression-température des fluides dans le gisement de Calana et d'Elmouranti 292

Figure V-3 : Isochores représentatifs des chemins pression-température des fluides obsrevés à Tharsis. 294

Figure V-4 : Isochores représentatifs des chemins pression-température des fluides obsrevés dans le groupe de Tharsis 294

Figure V-5 : Isochores représentatif des chemins pression-température des fluides observés à La Zarza. 295

Figure V-6 : Isochores représentatif des chemins pression-température des fluides observés à Rio Tinto. 296

Figure V-7 : Diagramme Log(fH_2) vs Log(aH_2S) à T = 200°C et P = 500 bars. (A) correspond à la composition du fluide considéré dans le cas des gisements Sud-Ibériques. 299

Figure V-8 : Effet du mélange de deux fluides à des températures différentes (fluide L1, (A) saturé en or, à 200°C ; fluide L2 à 170°C, dépourvu d'or et de H_2S) sur la solubilité de l'or (courbes renforcées). La courbe fine montre l'effet de la seule baisse de température. 300

LISTE DES PLANCHES

Planche III-1 : Différents types de quartz observés à Tharsis a) quartz précoce QI ; b) Quartz QII sous forme d'ombres de pression autour des pyrites I; c) Quartz QII-III recristallisé à partir d' un quartz QII ; d) Quartz QIII.

Planche III-2 : Différents types de pyrite observées à Tharsis : a) Ombre de pression autour d'une Pyrite I ; b) Association pyrite I et pyrite II ; c et d) Pyrite tardive (Pyrite III).

Planche III-3 : Chlorite et phengite II et II-III : a) Chlorite II sous forme d'ombre de pression le long des grains de pyrite ; b) Chlorite II sous forme de fibres entre deux cristaux de pyrite ; noter la torsion des fibres parallèle à S1, en relation avec le développement de S2 ; et l'existence d'un liséré de chlorite lié à S2. c) Chlorite II-III sous forme de vermicules et de microfissures dans une matrice de QII (tardi-cinématique); d) Phengites II-III sous forme de stylolites dans les microfissures laissées dans le quartz QI.

Planche III-4 : Les phyllosilicates tardi-cinématiques II-III (LN): a) Des veinules à chlorite et phengite (stylolites) ; b) Chlorites tapissant la paroi d'une veine ; c) Veines et veinules de chlorite tardive ; d) chlorite des parois faiblement déformées.

Planche III-5 : MEB ;Paragenèse tardive à Bi, Te, Arsénopyrite, et à Pb, Bi, Sb, S, As observée dans les échantillons de Tharsis (THA1-512,7)

Planche III-6 : Sphalérite post-cinématique de l'échantillon THA 12/143,85 ; a)LN, montrant que le sphalérite colmate des cavités à phengite « libre » (ph III) ; b) LR, montrant la pyrite tardive (pyrite II) qui se développe préférentiellement sur la sphalérite.

Planche III-7 : Différents types de sulfo-arséniures rencontrés dans le gisement de Tharsis (Echantillon THA 12-111,40. a) LR ; Cobaltite anté-cinématique (cf p :III-7) ; b et d) LR ; Arsénopyrite tardive ; b) LR ; cristaux automorphes de taille variable ; c et d, LR ; petits cristaux d'arsénopyrite jalonnant les couloirs discordants par rapport à la direction de S1 (souligné par les fibres)

Planche III-8 : les arsénopyrites tardi-cinématiques de l'échantillon THA 12 :111,85

a et b) LN ; enrobage des petits cristaux d'arsénopyrite par des phengites apprimées sur leurs faces, qui peuvent évoquer des ombres de pression ; c) LN ; couloir des petits cristaux d'arsénopyrite ; noter leurs indépendance par rapport aux ombres de pression (QII) autour de la pyrite I. d) LN ; liséré de QII-III séparant la cobaltite précoce des ombres de pressions marquée par les fibres QII (le liséré correspond vrai semblablement ici au phénomène de « *face controlled fibres* » (Ramsay & al).

Planche III-9 : a) LR ; pyrite rubanée avec un litage très fin affecté de déformations syn-sédimentaires. b) LP ; Quartz I en grand prismes associé à des chlorites en gerbes.

Planche III-10 : LR ; Litage pyriteux se moulant autour des gros cristaux de pyrite automorphes sans association avec chlorite et quartz.

Planche III-11 : LR ; a) Pyrite I rubanée/microplissée, liée à des zones recristallisées, à petites pyrites cubiques accolées déterminant un réseau de microcavités, , b) Chalcopyrite disséminée dans la pyrite. Noter qu'on n'observe pas de microfissures d'alimentation dans la pyritite fine.

Planche III-12 : MEB ; Agrégat de pyrite I bis dans lequel l'or en inclusions apparentes a toutefois une expression microfissurale.

Planche III-13 : Différents types de quartz observés à La Zarza : a) LP ; quartz QI ; b) LP ; quartz QII en fibre (ombre de pression) le long des grains de sulfures noter l'existence de deux générations de fibres sub-orthogonales; c) LP ; Plage à QII-III ; d) LP ; Quartz QIII se présentant sous forme de plages limpides néo-formées associées à des sulfures tardifs.

Planche III-14 : Pyrite précoce observée à La Zarza ; a et b) LR et LP ; Pyrite précoce avec des reliques de textures colloformes ; c (LP) ; et d fibres de quartz QII autour d'une pyrite précoce. Noter les deux générations de

fibres QII, sub-orthogonales. En d (LR et LP), les deux générations sont également présentes dans la fente en « pull apart ».

Planche III-15 : Observation au MEB : Galène qui s'insinue le long des zones de croissances des différentes générations de pyrites zonées (Echantillon ZA 6-72).

Planche III-16 : deux expressions de la sphalérite à La Zarza.

a) LR ; « Nodule » de sphalérite, interprétable comme le résultat d'un boudinage dans S1. b) LR ; Plage de sphalérite zonée enveloppée par des ombres de pression (QII), la zonation est soulignée par la chalcopyrite (chalcopyrite disease). Noter cependant la frange dépourvue de chalcopyrite au contact de QII. c) détail de b) LN, LR ; montrant que cette frange est une surcroissance liée au développement de la sphalérite tardive, microfissurale, recoupant QII. d) LN Sphalérite tardive « infiltrée » le long des fibres QII.

Planche III-17 : La barytine à La Zarza : a) LP ; Porphyroclaste de barytine I à extinction roulante (ancien sphérolite ?) enveloppé par S1 (noter le recuit de la barytine II syn-schisteuse). Des aiguilles d'arsénopyrite tardives (f) se surimposent à la barytine déformée. En noir, pyrite I ; b) LP ; Porphyroclaste de barytine I (P) dans une matrice de barytine II syn S1 fortement recuite, en noir, pyrite I ; c) LP ; Porphyroclaste de barytine I (P) dans une matrice de barytine II syn-S1, fortement recuite. A gauche, pyrite I et fibre de QII.

Planche III-18 : Sulfure anté et syn-cinématique à La Zarza (ZA 3/398,4)

a et b) Arsénopyrite anté-cinématique et sphalérite syn-schisteuse.

a) (LN+LR) ; b) LR. Les deux schistosités (S1, S2) sont bien marquées dans la bande de chloritite au centre, et correspondent à des fibres de quartz sub-orthogonales QII en « ombre de pression » autour des pyrites I de part et d'autre. La sphalérite est étirée le long de S1 et enveloppe nettement l'arsénopyrite qui est donc anté-cinématique.

agrandissement de b, (LR). La sphalérite II (syn-S1) englobe des phengites qui soulignent la schistosité (ph II). L'arsénopyte I est fracturée « pull apart » (fléches). Des ombres de pression à chalcopyrite (Cp II) et sphalérite (Sp II) se développent autour du grand porphyroclaste d'arénopyrite I, et englobe les phengites I. (LR+LP) : Couloir de cisaillement à phengite (ph II), au contact d'une bande de QII. Noter les fissures à chalcopyrite (CP) dans la pyrite I, et les petits porphyroblastes de pyrite tardive (Pyr III).

Planche III-19 : Arsénopyrite tardive

a et b) Arsénopyrite tardi-cinématique. a) LP. Ombre de pression et fente (QII) autour de la pyrite I. Les flèches indiquent le couloir où se localise l'arsénopyrite qui correspond vraisemblablement au dernier incrément d'ouverture ; b) LP ; agrandissement de a) montrant les couloir (c) et l'arsénopyrite (flèche). c et d) : Remplacement de la pyrite I par l'arsénopyrite tardive. c) LP fentes à fibres de barytine affectant un sulfure précoce. d) LR le « sulfure précoce » consiste en pyrite I relique et plages à sphalérite-arsénopyrite qui la remplacent.

Planche III-20 : Minéraux tardi- à post-cinématiques de La Zarza.

a) LR ; plage xénoblastique de chalcopyrite et de galène, moulant les cristaux de barytine II polygonalisée (recuit), ou enveloppant un nodule de sphalérite précoce. (*cf Planche III-12-a*) et correspondant donc peut être, au recuit de sulfures syn-schisteux. L'arsénopyrite en petits prismes automorphes, oblitère ces textures de recuit et semble donc plus tardive. b) LP ; Allure typique des pyrites tardi-cinématique (Pyr II-III) ; petits cubes automorphes systématiquement associés à des plages de recristallisation (QII-III) des fibres de QII. c) LR ; petits cubes de pyrite tardive (Py III) oblitérant une microfissure à sphalérite III. d) LR ; pyrite et arsénopyrite tardive (Py III, Asp III) oblitérant un assemblage à sphalérite-galène-phengite (ph III) ; noter que la sphalérite et la galène colmatent une microgéode à parois tapissés de phengite III.

Planche III-21 : Corrosion des pyrites zonées par les sulfures post-cinématiques (chalcopyrite, galène, cuivre gris,..) (observation au MEB). Noter que les sulfure tardifs s'insinuent préférentiellement, et de façon discontinue, le long de certaines bandes de croissance, donnant l'impression erronée d'une syrcroissance de la pyrite et de sulfures. (CG : Cuivre gris ; Gal : Galène ; Py : Pyrite ; Cpy : Chalcopyrite ; Qtz : Quartz)

Planche III-22 : Différents types de chlorites rencontrées à La Zarza ; a) LN schistosité (S1) et « pull apart » à chlorite II dans une roche à pyrite I (Py I), chlorite I (chl I), carbonate (cb). b) LN détail de la schistosité S1. Noter des petites plages porphyroclastiques de chlorites précoces (chl I), et le recuit des carbonates. En noir, Pyrite I. c) LP, plage de chlorite II syn-cinématique (ombre de pression sur la pyrite I). Noter la matrice de chloritite (chl I) schistosée. d) LN Structures (C-S) à chlorite II : métamorphisme d'une altération hydrothermale à quartz-chlorite. La schistosité S2 (non visible) s'exprime essentiellement dans les lentilles de chlorite (Ch), où la chlorite II soulignant S1 est kinkée.

Planche III-23 : a et b) LP ; Calcite tardive envahissant le quartz Q III ; b) agrandissement de a). c) LP ; Calcite tardive infiltrée dans les joints des grains QII-III.

Planche III-24 : Arsénopyrite et pyrite tardives (stade post-cinématique) observées au MEB (échantillon ZA4-98,7 et ZA6-82,10)

Planche III-25 : Relation entre or-galène et barytine observée dans les échantillons de La Zarza ; a et c (LR) Or associé à la galène et à la chalcopyrite dans une microfissure de pyrite; b) LR, Or et galène dans un porphyroclaste de pyrite ; d) relation or/galène observée au MEB-EDS.

Planche IV-1: Exemple de morphologies d'inclusions fluides décrépitées par implosion observées dans le quartz anté-cinématique de Tharsis.

Planche IV-2 : Exemple de quartz a) et types d' inclusions fluides Lc-w biphasées b) et c) observées dans le quartz Q II-III de Tharsis (échantillon THA 15/39).

Planche IV-3 : Les inclusions fluides Lw-c observées à Tharsis (échantillon THS 20)

Planche IV-4 : Les inclusions fluides de type Vc-w, rencontrées à Tharsis (échantillon THA 3C).

Planche IV-5: Caractéristiques micrométriques des inclusions fluides observées dans l'échantillon Sp110.

Planche IV-6 : Aspect des quartz a) des inclusions fluides aquo-carbonique b) et aqueuses observées dans le quartz associé au grès de Virgen de la Peña

Planche IV-7 : Aspect du quartz et des inclusions fluides aquo-carboniques rencontrées dans la région de Calana

Planche IV-8 : Différents type d'inclusions fluides observées dans la région d'Elmouranti

Planche IV-9 : Différents types d'inclusions fluides aqueuses du type Lw observées dans l'échantillon ZA 16-159,8.

Planche IV-10: Inclusions fluides aquo-carboniqus observées dans le quartz QI intraschisteux de La Corta Atalaya (CA1)

PlancheIV-11 : Inclusions fluides de type Lw observées dans le quartz QII-III de Corta Atalaya (échantillon CA8)..

Planche IV-12: Types d'inclusions fluides observés dans les échantillons de la route menant de Valverde à Jabugo N 435 .

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1: Comparaison entre le minerai et le tonnage de métal (minerai + réserve) dans les provinces à sulfures en Australie, au Canada et dans la Péninsule Ibérique (Leistel & al 1998). 41

Tableau 2 : Réserves de minerais et teneurs moyennes de la Province Sud Ibérique (d'après Saéz & al, 1999). 57

Tableau 3 : Les caractéristiques générales des principaux types de minerais dans la CPSI (Saez & al., 1999). 62

Tableau 4 : Résumé des principales corrélations (Or par rapport au métaux) et des minéraux typiques sélectionnés dans les gisements de la CPSI (Leistel & al., 1998 b) 66

Tableau 5 : Teneur et tonnage des amas sulfurés du district de Tharsis. (Pinedo & al (1963)). 76

Tableau 6 : Valeurs des paramètres a_i (d'après Zhang et Frantz, 1987) 180

Tableau 7 : Tableau récapitulatif des données microthermométriques et Raman des IF de Tharsis 216

Tableau 8 : Tableau récapitulatif des différentes inclusions de La Zarza analysées en spectroscopie Raman. 246

Tableau 9 : données microthermométrique de M. Lécolle et al ; 1976. 250

Tableau 10 : Tableau récapitulatif des différentes données de Raman faites sur les inclusions fluides de Rio Tinto (* valeurs estimées). 267

Tableau 11 : Compositions des fluides (en mmoles) obtenues par analyse après écrasement-lessivage 280

S.C.D.
BIBLIOTHEQUE
Rue du Jardin Botanique
54600 VILLERS-LES-NANCY

CHAPITRE I

Introduction générale

I. INTRODUCTION ET GENERALITES

Il n'est guère de processus géologique dans la croûte continentale qui ne fasse intervenir des fluides. Ces derniers constituent un paramètre primordial dans le métamorphisme prograde ou rétrograde. De même, Hubert et Rubey ont montré que seule une pression fluide importante, proche de la pression lithostatique, permettait des chevauchements sur des plans à faible pendage. Raleigh et al (1972) ont montré que l'activité sismique dans les champs pétrolifères de Rangely (Colorado) avait été induite par l'injection d'eau, initialement prévu pour la récupération secondaire du pétrole, et donc par une augmentation anormale de la pression du fluide aux alentours du bassin.

En métallogénie, il est admis depuis longtemps que les fluides sont les vecteurs principaux des minéralisations et que de plus, fluide et déformation sont étroitement associés dans le déroulement des processus minéralisateurs (New house 1942). Cette reconnaissance de l'importance des fluides est la raison pour laquelle les inclusions fluides ont été utilisées très tôt et très fréquemment pour caractériser les fluides minéralisateurs (voir Roedder 1984). C'est dans une étude des fluides du gisement mésothermal aurifère de Sigma (Abitibi, Québec) que Robert et Kelly (1987) ont suggéré que les baisses de pressions fluides pourraient expliquer les natures variées des inclusions fluides observées, par démixion d'un fluide primaire à H_2O-CO_2-- NaCl en deux fluides immiscibles à dominante de H_2O-Nacl ou CO_2. La collaboration entre géologues métallogénistes et sismologues a permis en suite de proposer un modèle de valve sismique pour expliquer la formation de ces gisements d'or mésothermaux par des variations cycliques de pression fluides et de contraintes en cisaillement (Sibson et al, 1988).

Nous essayons dans ce travail de mettre en évidence les relations entre les stades de circulations fluides, les phases de déformation, en association avec les paragenèses métalliques spécifiques et les stades d'altérations hydrothermales de la Province Pyriteuse Sud Ibérique. L'établissement de chronologies relatives entre tous les événements intervenant dans les veines de quartz des stockweks périphériques aux amas est d'intérêt majeur dans la compréhension et le calage de la minéralisation aurifère dans son environnement immédiat.

Plusieurs gisements ont été choisis pour appliquer ce type d'approche pluridisciplinaire, tous situés sur la province sud Ibérique du côté Espagnol :

Les gisements de Tharsis et La Zarza et les roches encaissantes à Virgen de la Peña, Rio Tinto, Calana, et El Mouranti situés dans l'encaissant.
De très nombreuses concentrations aurifères sont portées par des veines de quartz dans des encaissants de roches cristallines. Une des grandes difficultés posées par leur étude est la grande complexité des structures et des textures, qui rendent difficile la reconstitution précise de l'enchaînement des phases de déformation, de percolation fluides et de dépôt des minéraux (Hodgson, 1989, Boiron et al., 1992 entre autres auteurs). Une grande partie des données de la littérature ont porté sur les veines de quartz aurifères et s'est intéressée à des aspects particuliers de ces veines :

- le cadre structural, et les mécanismes de déformation des veines de quartz (Sibson, 1987; Bonnemaison, 1987 ; Bonnemaison et Marcoux, 1987 ; Sibson et al., 1988; Hodgson, 1989; Sibson, 1990; Bouchot et al., 1989; Cox et al., 1991; Boiron et al., 1992; Boullier et Robert, 1992, ...)

- la typologie des quartz (Hubert, 1986; Dowling et Morrison, 1988)

- l'étude des inclusions fluides (Touray, 1987; Boiron ; 1987; Touray et al., 1989; Boiron et al., 1989; Wu, 1989; Boiron et al., 1990a ; Zouhair, 1992; Cathelineau et al., 1993; Essarraj 1992 ; Barakat 1995 ; Doria ; 2000).

- l'étude des paragenèses métalliques , avec en particulier le problème de Au combiné (Marion et al., 1986; Boiron, 1987; Bonnemaison, 1987; Cathelineau et al., 1989; Johan et al. 1989; Wu, 1989; Wu et Delbove, 1989; Marion et al, 1991; ...)

- l'étude des altérations (Robert et Brown, 1984; Dussell, 1986; Boiron, 1987; Anderson et Hodgson, 1989; Sketchley, 1986; Sketchley et Sinclair, 1986, 1991; Pastier, 1992; ...)
Toutefois, les études intégrées et synthétiques combinant tous ces aspects manquent souvent.

On cherche donc dans ce travail à mettre en évidence les relations entre les stades de circulations fluides, les réseaux de microfissuration, en association avec les paragenèses métalliques spécifiques et les stades d'altérations hydrothermales. L'établissement de chronologies relatives entre tous les évènements intervenant dans

ces veines de quartz est d'intérêt majeur dans la compréhension et le calage de la minéralisation aurifère dans son environnement immédiat.

** But du travail*

Comme ceux de Rio Tinto, Neves Corvo, Aljustrel, Sotiel-Migolas et Massa velde, les amas sulfurés de Tharsis et La Zarza appartiennent à la Province Sud Ibérique qui est une des plus grandes provinces au monde (Rona 1988). La découverte récente par la compagnie SEIEMSA (La Source; BRGM) d'anomalies en or importantes a relancé l'intérêt d'une compréhension de la genèse de minéralisation aurifère associée spatialement aux VMS (amas volcano-sédimentaires)

Une étude de plusieurs exemples représentatifs de ce type de minéralisation a donc été menée dans cette thèse avec les principaux objectifs suivants.

- Une étude pétrographique poussée afin d'établir une chronologie entre les différents minéraux qui constituent ces gisements.
- Une caractérisation géochimique des fluides afin de pouvoir déterminer leur origine (métamorphique ou météorique) ou leurs mécanismes de production.
- Une identification des facteurs qui sont à l'origine des variations des conditions physico-chimiques en fonction des phases de déformation et des épisodes d'introduction de l'or.
- L'obtention des données quantitatives pour :

* comprendre le mécanisme de précipitation de l'or et le fonctionnement des pièges ;

* replacer les gisements dans leur contexte régional en fonction des différents épisodes de déformation ;

* proposer un modèle de dépôt d'or associé aux sulfures, et le comparer à ceux déjà proposés pour les gisements du même type.

** Méthodologie*

Pour trouver une solution à ces différentes questions, une mise en œuvre de différentes approches a été choisie. Les veines de quartz aurifères sont caractérisées par une complexité des structures aussi grande que celle décrite dans des environnements métamorphiques (Cox et al., 1986., Hodgston, 1989, Boiron et al, 1992). Ces veines sont en effet formées d'objets pétrographiques (dépôt de quartz de différentes générations) et microstructuraux très variés (microfissures et plan

d'inclusions fluides) dont il est nécessaire de chercher la signification génétique et le rôle dans le processus de concentration métallique.

De nombreuses circulations fluides sont susceptibles d'affecter un volume rocheux au cours de son histoire. Ces fluides sont responsables de transferts de matière et de chaleur. Ils peuvent être en déséquilibre thermodynamique avec les minéraux du volume rocheux et conduire à différents types d'altérations (Leroy, 1978,1984; Charoy, 1979; Martin, 1981; Cathelineau, 1987, Boiron, 1987, Boiron et al, 1990) ou de minéralisations. Ces processus sont d'autant plus importants que les surfaces d'échange sont nombreuses. L'importance de ces surfaces d'échanges dépend principalement du degré de microfissuration de la roche, de sa porosité et de sa perméabilité.

La perméabilité d'une roche est fonction de la taille des grains, de la minéralogie, de la proximité ou non d'accidents majeurs mais surtout du degré de microfissuration (perméabilité fissurale). Le changement du régime de contrainte peut induire une succession de phases de microfissurations ayant des caractéristiques différentes (directions, pendages,...). Ces phases peuvent être accompagnées ou non d'un changement de la nature des fluides en circulation.

** Conduite des travaux*

Les travaux réalisés dans cette thèse s'intègrent dans le cadre du programme « GDR métallogénie» en collaboration avec le BRGM (J. Milési ; J. Deschamps ; E. Marcoux) ; et l'Université d'Orléans (J. Charvet, J. Onézime ; A. Chauvet). Plusieurs campagnes d'échantillonnage ont été effectuées par Michel Cathelineau, et certaines lames ont été fournies par E. Marcoux du BRGM.

CHAPITRE II

Géologie de la Province Sud Ibérique

II. LA CEINTURE PYRITEUSE SUD IBERIQUE (CPSI)

Avec un tonnage de 1 700 Mt de minerai (sans compter les 10 à 15 % que l'on peut estimer avoir été perdus par érosion), la ceinture pyriteuse sud ibérique (CPSI) est la plus importante province à amas sulfurés massif (VMS) du monde (Tableau 1), malgré son extension limitée (250 x 60 km, de Séville au sud de Portugal) relativement aux autres grandes provinces mondiales à VMS (Saez & al ., 1999). La province a été décrite à de nombreuses reprises ; la présentation qui suit s'appuie sur les synthèses les plus récentes (Barriga & al ., 1988 ; Leistel & al., 1998 a et b ; Saez & al., 1999. Onézime, 2001) auxquelles on se reportera pour les références plus anciennes.

Country	*n*	Size (Mt)	Cu (Mt)	Pb (Mt)	Zn (Mt)	Ag (t)	Au (t)
Australia (Archean to Permian)	30	334.9	4.2	4.1	12.8	13447	578
Mount Read Belt-Tasmania (Cambrian)	6	148.6	1.5	2.5	6.1	7423	156
Canada (Superior Province – Archean)	87	769.0	11.8	0.6	25.9	28359	712
Abitibi (Archean)	40	500.3	9.9	0.4	18.2	20919	656
Rouyn-Noranda + Val d'Or (Archean)	20	394.3	5.8	0.0	6.2	5590	596
Iberian Peninsula (Pyrite Belt) (Devonian to Carboniferous)	85	1765.0	14.6	13.0	34.9	46188	887
Neves Corvo	1	261.5	3.44	0.6	3.74	2977	

Tableau 1: Comparaison entre le minerai et le tonnage de métal (minerai + réserve) dans les provinces à sulfures en Australie, au Canada et dans la Péninsule Ibérique (Leistel & al 1998).

1. Géologie de la Ceinture Pyriteuse Sud Ibérique (CPSI)

La CPSI comprend des terrains volcano-sédimentaires et dévono-carbonifères, contenant des amas sulfurés massifs et impliqués dans l'orogenèse varisque.

1.1. La place de la CPSI dans l'orogenèse varisque

La CPSI appartient à la Zone Sud Portugaise (ZSP), partie externe de l'orogène varisque, généralement considérée comme équivalent à la Zone Rhéno-Hercynienne. Elle est séparée des zones internes (Zone Ossa Morena) par la ceinture ophiolitique de Beja-Acebuches et la Zone de Pulo do Lobo, considérée comme un prisme d'accrétion (Figure II-1). Ces unités sont séparées par des chevauchements majeurs. Elles seraient globalement charriées sur un avant-pays méridional par l'intermédiaire d'un décollement majeur dans la croûte moyenne (Figure II-2). La Zone Ossa Morena

(ZOM) comprend un socle précambrien polymétamorphique et une couverture paléozoïque (du Cambrien au Permien), elle-même métamorphisée, avec de nombreuses intrusions de granitoïdes varisques (dont certaines sub-volcaniques avec du cuivre).

Les autres zones sont essentiellement constituées de terrains du Paléozoïque supérieur (Figure II-3) .

- La ceinture de Beja-Acebuches est interprétée comme une ophiolite démembrée d'âge Dévonien inférieur, incluant les amphibolites de Beja et Acebuches et des unités de Haute Pression (schistes de Moura/Cubit).

- La Zone du Pulo do Lobo est formée de roches sédimentaires terrigènes (schistes, quartzites grauwackes), parfois à faciès de type flysch, d'âge Dévonien moyen à supérieur.

- La Zone Sud Portugaise (ZSP) comprend la ceinture pyriteuse et les Flyschs du Baixo Alentejo

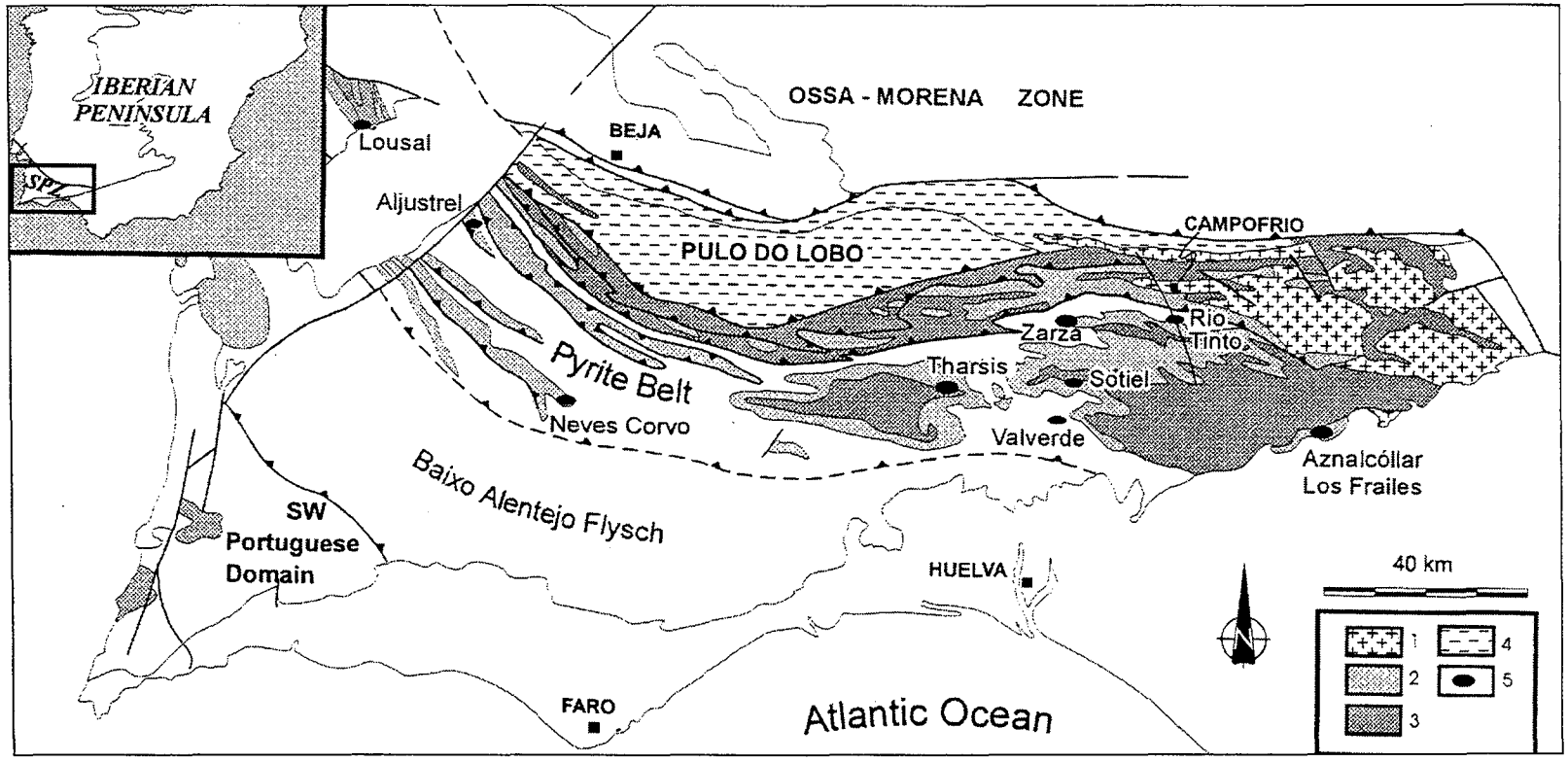


Figure II-1: La Ceinture Pyriteuse Sud Ibérique : 1 : roches plutoniques ; 2 : séquence volcano-sédimentaire ; 3 : séquence à phyllite et quartzite ; 4 : formation de Pulo do Lobo ; 5 : dépôts majeurs de sulfures massifs (d'après Leistel & al., 1998)

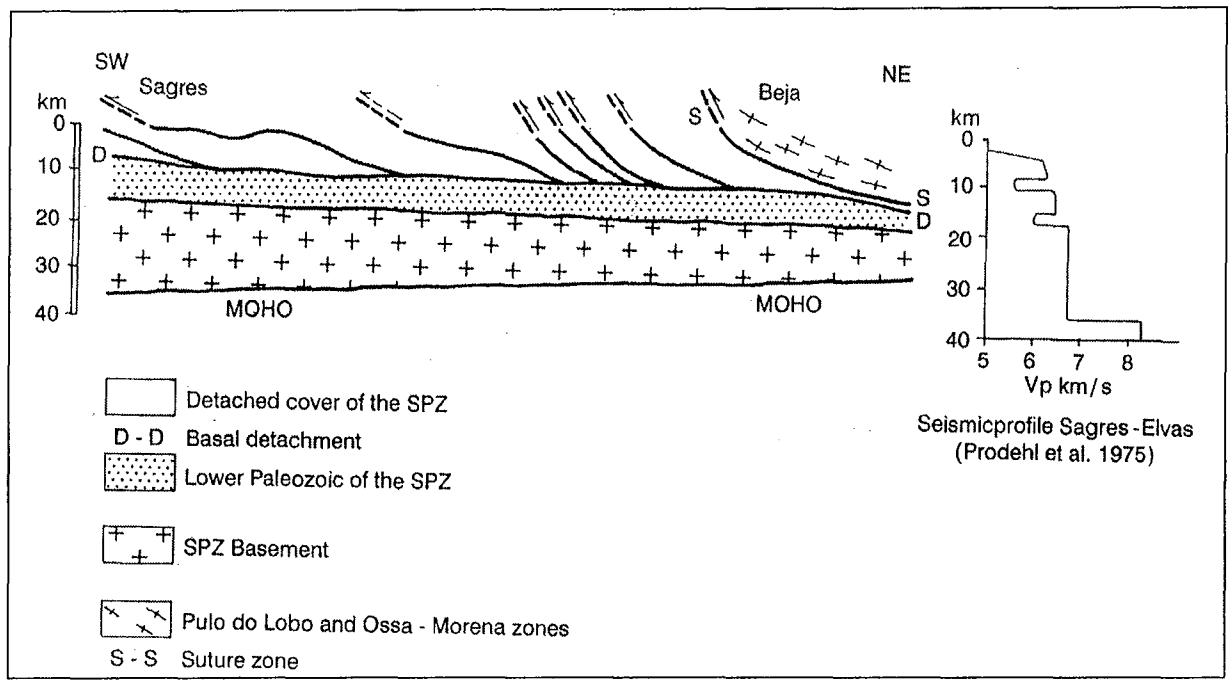


Figure II-2: Schéma de la structure crustale de la Zone Sud Portugaise ZSP (d'après Ribeiro & al 1983).

1.2. Stratigraphie de la Ceinture Pyriteuse Sud Ibérique (CPSI)

La CPSI comprend classiquement trois termes (Figure II-3).

❶ A la base, le groupe des phyllites et quartzites (PQ) comportant des dépôts de plate-forme : schistes et quarzites, avec des lentilles carbonatées au sommet. Il date du Dévonien supérieur (Famennien). Les terrains les plus anciens ne sont jamais visibles, en raison du décollement généralisé de la base de la série (« thin skinned tectonics »).

Le sommet du PQ est marqué par une forte instabilité sédimentaire, marquée par des conglomérats, des « debris flows », des olistolithes. Saez & al. (1999) suggèrent que cette instabilité est corrélée au début du compartimentage de la plate-forme PQ en plusieurs sous-bassins qui seront actifs pendant l'épisode suivant.

❷ Au milieu, le complexe volcanique siliceux (VS), où alternent roches volcaniques, felsiques allant des dacites aux rhyolites (dominantes : pyroclastites ; rare ignimbrite, dômes rhyolitiques, localement abondants), roches volcaniques mafiques (diabases, pillow-lavas) et roches sédimentaires (shales, grauwackes, quartzite, jaspes et

cherts) ; c'est dans le VS que se trouvent les amas sulfurés et les gisements de manganèse.

Il existe une colonne stratigraphique synthétique du VS (Figure II-4), avec classiquement deux épisodes acides (VA1 et VA2). Un niveau repère (les « purple shales ») est intercalé dans le VA2. Cependant, la réalité est plus complexe, car la CPSI était compartimentée en plusieurs sous-bassins suite à la fragmentation de la plate-forme du PQ. C'est ainsi que selon Quésada (1996), la CPSI comprenait trois domaines à séquence lithostratigraphique contrastée (Figure II-5), qui correspondent à trois nappes suite à la tectonique varisque.

* Un domaine septentrional (la nappe supérieure), où le VS est surtout volcanique (cycle VA2), avec des laves acides sous-marines, bi-modales, et des intercalations de sédiments à grain fin où manquent les grès riches en quartz. Ce sous-bassin était donc isolé des apports terrigènes.

* Un domaine intermédiaire, correspondant à la ride qui isolait le bassin du Nord, caractérisé par le très grand développement du volcanisme explosif (cycle VA2).

* Un domaine méridional la (nappe inférieure), le plus vaste, où l'apport continental était important et l'activité volcanique plus réduite, ou du moins plus localisée (cycle VA1). Il est possible que le gisement de Neves-Corvo soit en fait contenu dans une quatrième unité, correspondant à l'autochtone relatif Sud Portugais : c'est ce que suggèrent les compositions isotopiques du plomb qui montrent qu'à Neves-Corvo contrairement au reste de la province, il y a une contribution d'une croûte continentale précambrienne (Marcoux, 1998).

Enfin, il existerait un contrôle tectonique de troisième ordre en relation avec les failles syn-sédimentaires et/ou syn-volcanique NE-SW, selon lesquelles s'aligneraient des foyers volcaniques, ou des gisements à pyrite ou à manganèse (Routhier & al., 1978) et qui délimiteraient des bassins élémentaires (Carvalho & Ferreira, 1993).

La base du VS est encore Dévonienne, puisque les schistes noirs associés à certains VMS ont livré un âge Strunien (à Neves Corvo : Oliviera & al .,1997 ; à Aznalcollar : Almodovar & al ., 1998).

La nature du volcanisme est discutée. Thiéblemont & al. (1994) considèrent que le magma provient de la fusion à faible profondeur d'une croûte juvénile (correspondant à des terrains océaniques récemment accrétés sur la marge active de la ZOM). Saes & al. (1999) pensent au contraire que ce volcanisme s'est développé en

contexte continental, à la faveur d'une distension (« pull apart or rift »). Ces divergences renvoient aux discussions relatives au contexte géodynamique de la CPSI (cf interprétation géodynamique).

❸ Au sommet, le groupe des flyschs du Baixo-Alentejo (l'ancien Culm des auteurs espagnols), d'épaisseur variable (de 500 m dans la région de Huelva à plusieurs km au Portugal), formation syntectonique hétérochrone dont le dépôt commence de plus en plus tard en allant vers le sud, depuis le Viséen inférieur jusqu'au Westphalien.

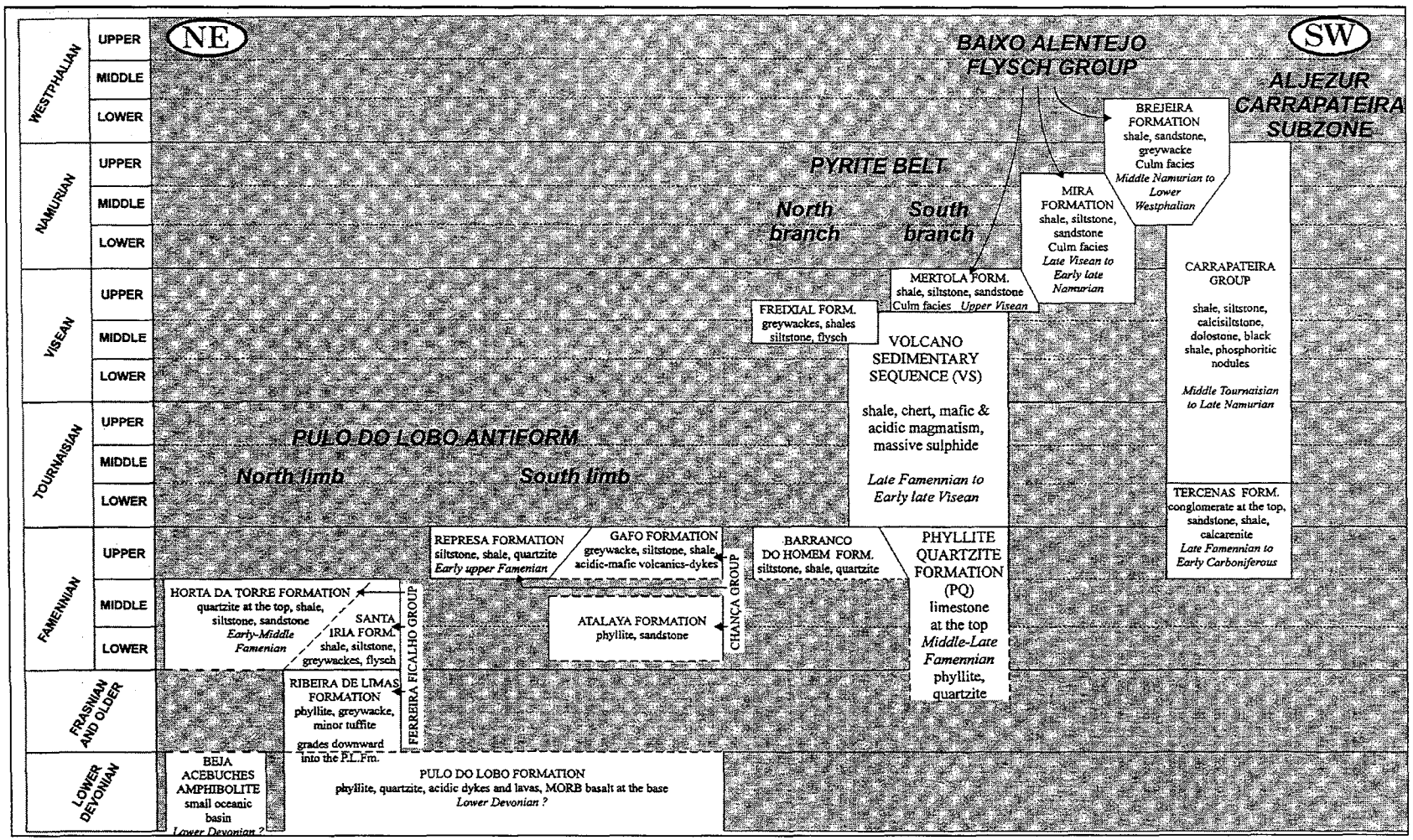


Figure II-3: Relation chrono-lithostratigraphique entre les différentes formations de la Zone Portugaise et le Pulo do Lobo (Dallmeyer et Martinez, 1990)

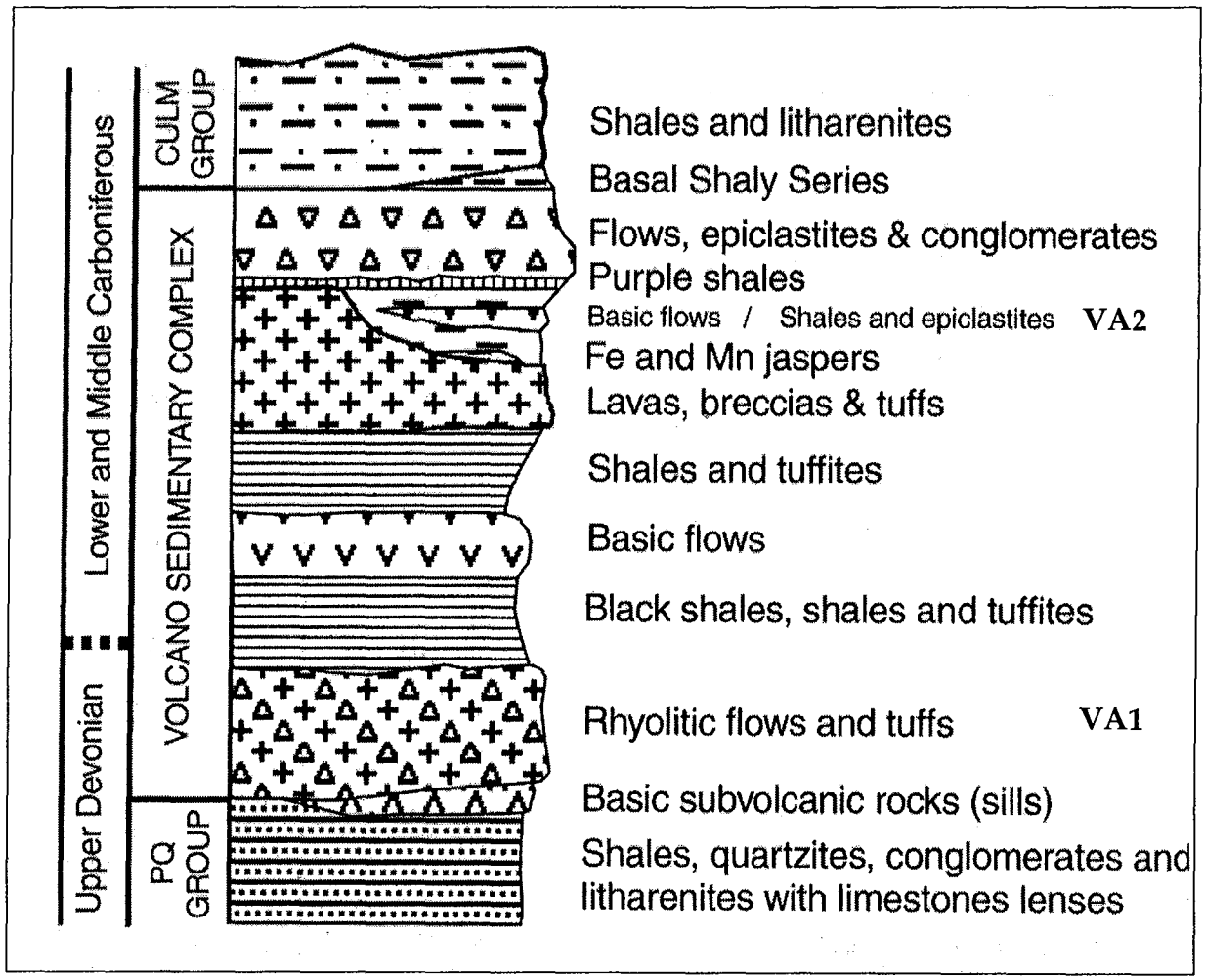
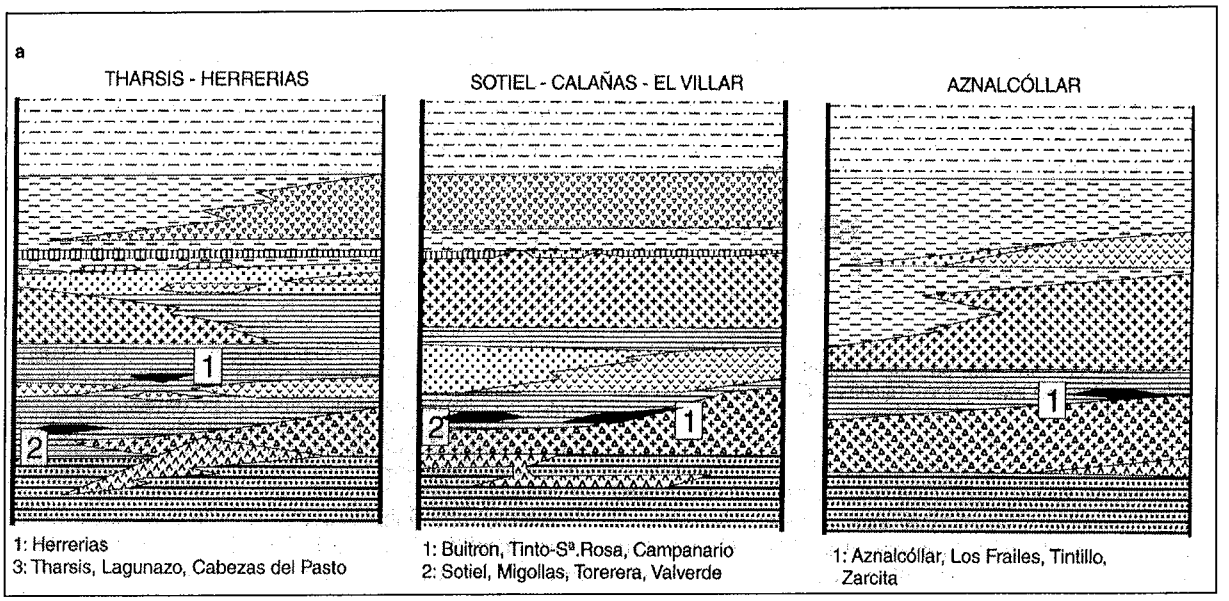
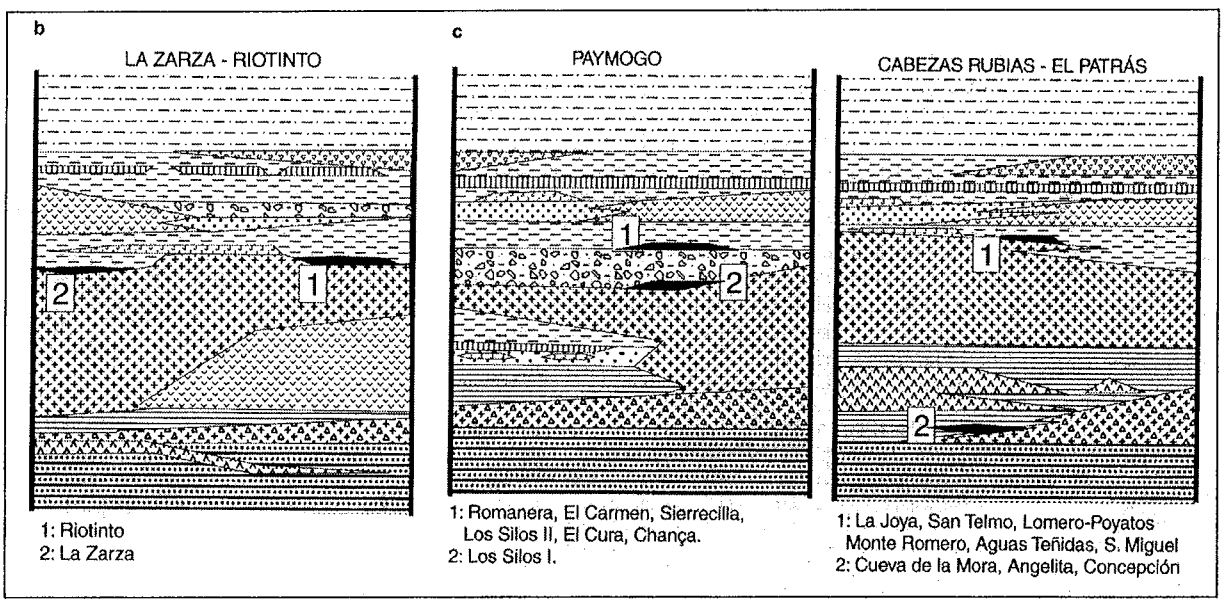


Figure II-4 : Colonne stratigraphique générale de la CPSI (Ruiz de Almodovar G & al., 1992).





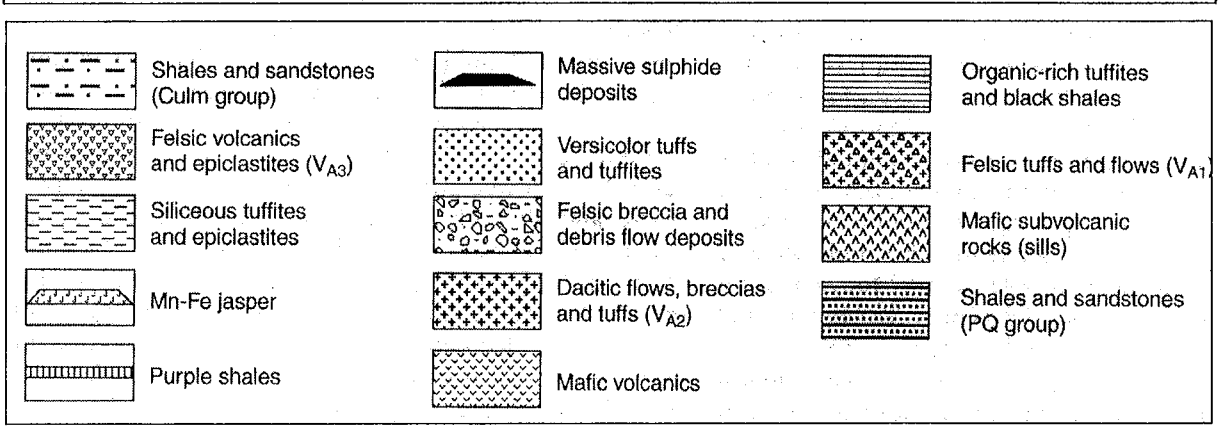


Figure II-5 a-c : Séquence stratigraphique locale et positions de quelques amas massifs de la CPSI du côté Espagnol : a : Secteur sud ; b : Secteur intermédiaire ; c : Secteur nord (Ruiz de Almodovar G & al., 1992).

1.3. Tectonique et métamorphisme

1.3.1 Tectonique

L'interprétation de la CPSI comme une chaîne plissée et cisaillée à vergence S-SW, en « thin-skinned tectonics » est ancienne au Portugal (Ribeiro & al ., 1979), plus récente en Espagne (Quésada, 1998). Pour Quésada (1998), la structure de la CPSI résulte de l'inversion d'un bassin distensif compartimenté, avec formation d'un empilement complexe de nappe (Figure II-7). Les études les plus récentes (Onézime, 2001) soulignent le caractère fondamentalement continu de la déformation, qui se développe à partir du Viséen. Néanmoins, on peut distinguer une séquence d'évènements (Figure II-8) avec :

- des chevauchements précoces à vergence Sud, avec une première génération de plis (P1), dont des plis passifs se propageant à l'aplomb des paliers et rampes, avec une schistosité de plan axial S1 (N90°-120°E à fort pendage N) ; les flancs inverses des P1 sont étirés, et le plus souvent laminés ; les duplex sont la règle.

- une seconde génération de plis (P2), à vergence N et schistosité de plan axial (N90°-120 E à pendage S), plus proche d'une schistosité de « fracture », est interprétée comme une phase de déformation antithétique, concentrée dans des couloirs de déformation qui se développent à l'aplomb des synclinaux et anticlinaux de rampe.

- d'autres plis P2, avec une schistosité de plan axial à pendage N, ont une vergence sud et sont étroitement associés à une phase tardive de chevauchement, à laquelle peut, par exemple, être associée la tectonique intercutanée observée à la Zarza. Ces événements, très localisés, sont considérés comme synchrones de la phase antithétique, plus régionale.

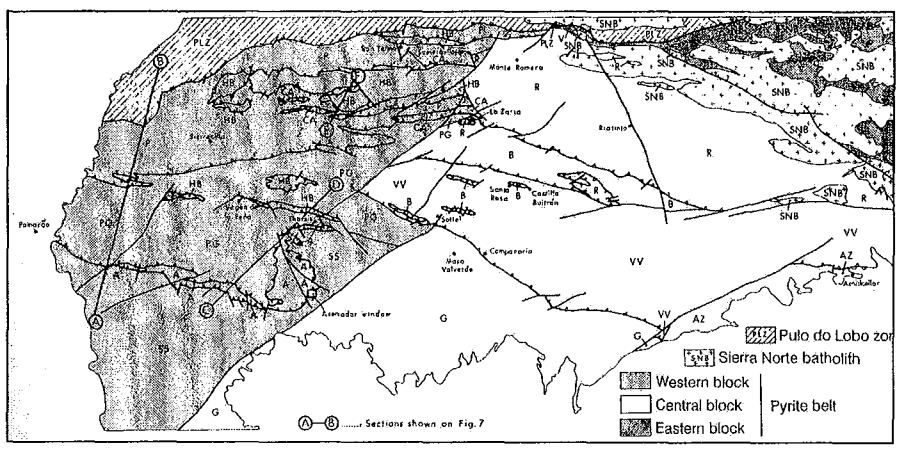


Figure II-6 : Les unités tectonostratigraphiques majeures dans la SPZ du côté Espagnol et localisation des coupes A-B ; C-D et E-F, de la Figure II-7.

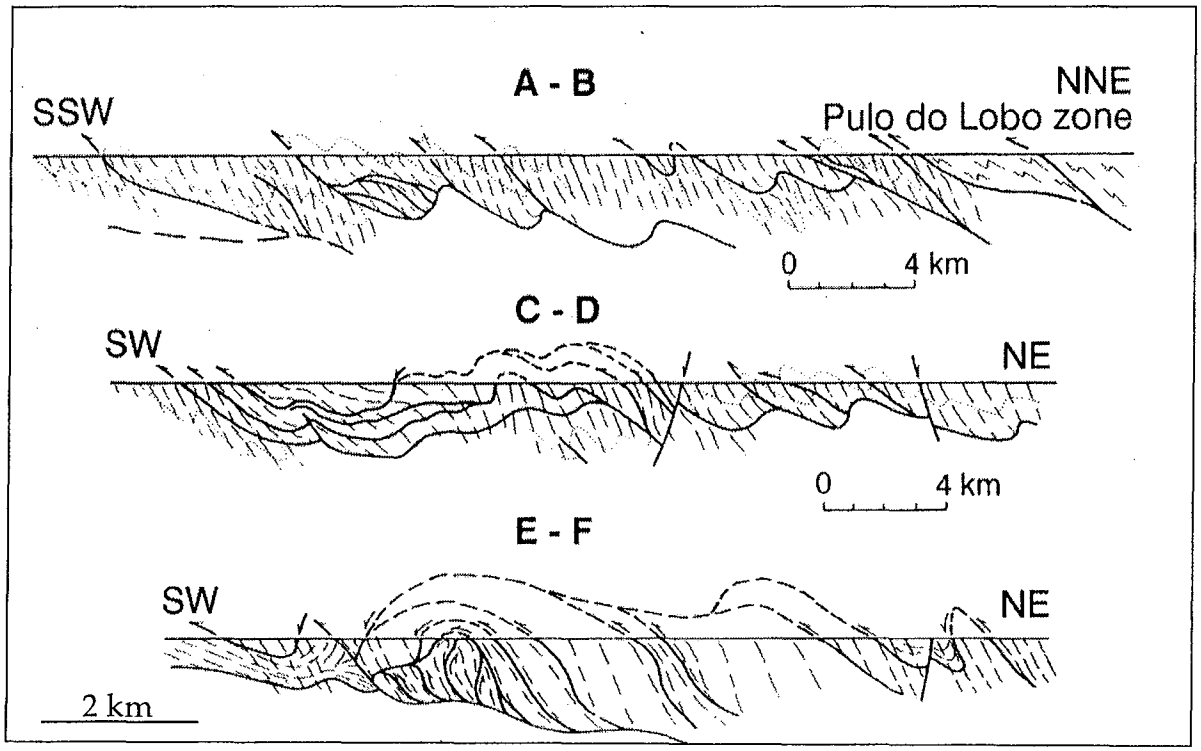


Figure II-7: Coupes schématiques de quelques structures sélectionnées dans la partie Espagnole de la CPSI (Queseda 1998).

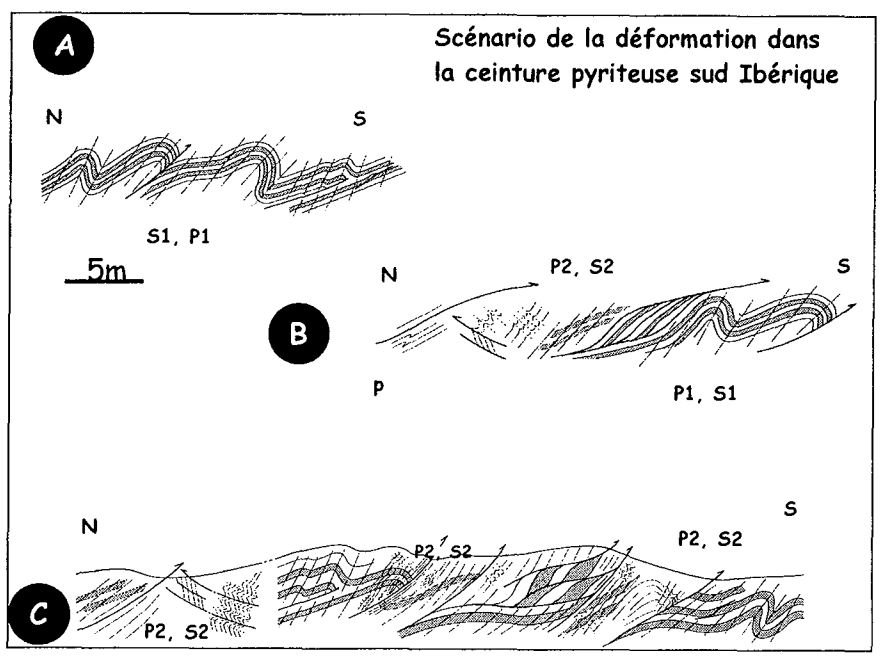


Figure II-8 : Chronologie de déformation dans la CPSI (d'après Onézime, 2001)

1.3.2 Métamorphisme

Un métamorphisme régional de faible intensité accompagne la déformation et la schistogenèse. Son existence à longtemps été sous-estimée, en raison du grand développement d'un métamorphisme hydrothermal précoce, sans parler du métamorphisme de contact au contact des sills mafiques du VS. Une altération hydrothermale ubiquiste affecte en effet précocement l'ensemble des roches volcaniques de la province (spilites- kératophyres) en s'accompagnant d'un lessivage des métaux, dont on a pu se demander s'ils ne se retrouvaient pas en partie dans les amas sulfurés (Barriga & Fyfe, 1998).

Le métamorphisme syn-tectonique est de très bas degré (faciès à prehnite-pumpellyite) dans la CPSI et atteint le bas degré (faciès schiste verts) dans le Pulo do Lobo (Munha, 1990).

2. Interprétation

Il est largement admis aujourd'hui qu'il y a eu subduction de la ZSP sous la ZOM, la ceinture de Beja-Acebuches ayant valeur de suture et la zone du Pulo do Lobo pouvant s'interpréter comme un prisme d'accrétion. Dans ce cadre, toutefois, la signification de la CPSI reste discutée, prisme d'accrétion pour certains, bassin d'arrière-arc intra-continental pour d'autres.

Par exemple :

- Leistel & al (1998 a) considèrent qu'au Dévonien inférieur, la ZOM est un arc magmatique lié à la subduction vers le nord d'un domaine océanique, dont la ceinture de Beja-Acebuches représenterait la suture, lors de la collision oblique finale d'un « terrane exotique » (la SPZ) avec la marge active de la ZOM, collision qui commence au Famennien, avec accrétion du Pulo do Lobo. Dans ce cadre, la CPSI représenterait le « *transtensional escape of units from the South Portugaise continental margin coeval to bimodal magmatism* » au début de la collision, tandis qu'à la fin, on assisterait à l'inversion tectonique de cette marge Sud Portugaise, en réponse à l'obduction de la ZOM avec propagation vers le sud d'un orogène du type « *thin skinned fold and thrust*» enraciné dans un détachement méso-crustal ; la plate-forme se transforme ainsi séquentiellement en un bassin d'avant-pays qui se propage vers le Sud.
- Oliviera (1990) développe un point de vue intermédiaire : pour lui, la couverture sédimentaire du Pulo do Lobo et de la SPZ constitue initialement un prisme d'accrétion qui évolue en bassin d'avant-pays (« *foreland thrust belt* »). A la faveur de

ce processus, des grabens en échelon associés à un régime transtensif sont le siége du volcanisme bi-modal qui caractérise la ceinture pyriteuse (VS) (Figure II-9 et Figure II-10). Une inversion se produit au Viséen supérieur et se marque par le développement des flyschs syntectoniques (Groupe des Flyschs du Baixo Alentejo).

- Onézime (2001) pense que les structures observées ne peuvent s'interpréter que dans le cadre d'un modèle à plusieurs subductions, avec deux blocs intermédiaires entre la ZSP et la ZOM (conception selon laquelle la CPSI n'appartiendrait pas à la ZSP, mais formerait un « terrane » autonome). Selon ce modèle (Figure II-11), la ceinture de Beja-Acebuches résulterait de l'obduction, à partir du Dévonien moyen, d'une ophiolite sur le bloc septentrional, qui est alors le siège du volcanisme d'arc et de la formation des amas massifs qui caractérisent la CPSI. Enfin, à partir de la fin du Tournaisien-début du Viséen, la collision finale avec la ZSP inverse la tectonique distensive de la CPSI et se traduit par la propagation vers le Sud d'un bassin d'avant-pays (Groupe des Flyschs du Baixo Alentejo). Le batholite de la Sierra Norte se mettrait en place au même moment, en relation avec une phase de décrochement dextre.

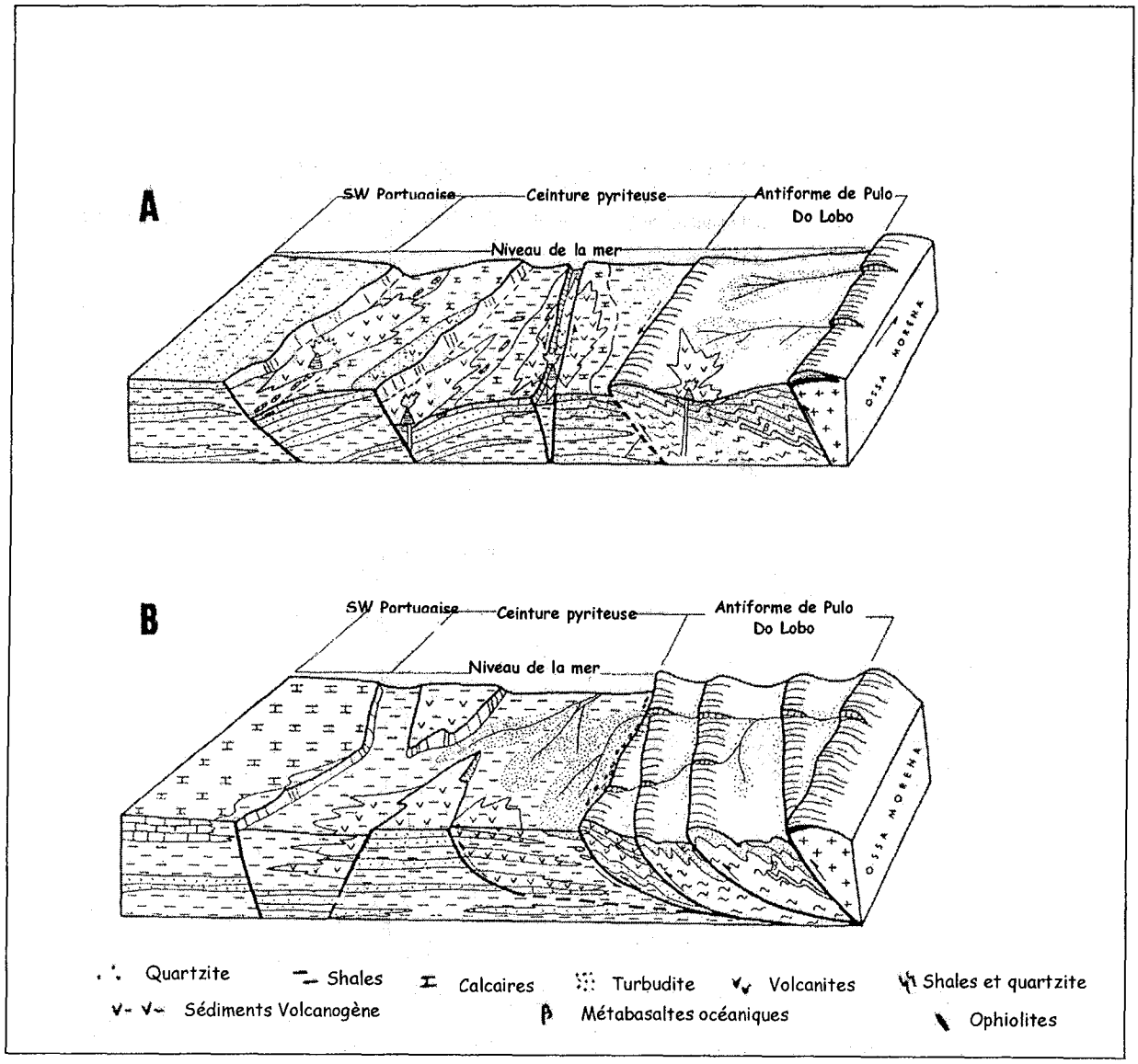


Figure II-9 : Bloc diagramme schématique de la géologie de la ZSP du Famennien supérieur au Viséen moyen (A) et durant le Viséen Supérieur (B) (Oliviera 1990)

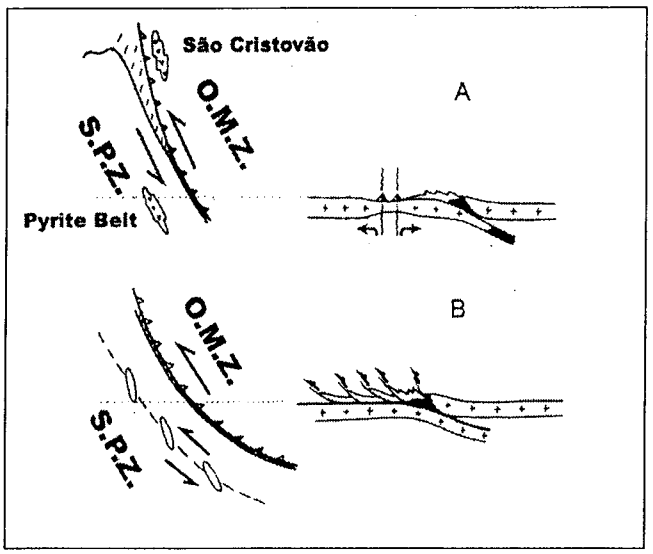


Figure II-10: Interprétation géodynamique de la ZSP ; A : du Dévonien supérieur au Carbonifère inférieur : subduction et transtension intra-continentales dans la ceinture pyriteuse ; B : durant le Carbonifère moyen, déformation transtensive vers l'Ouest et subduction et réactivation (Silva ; 1990)

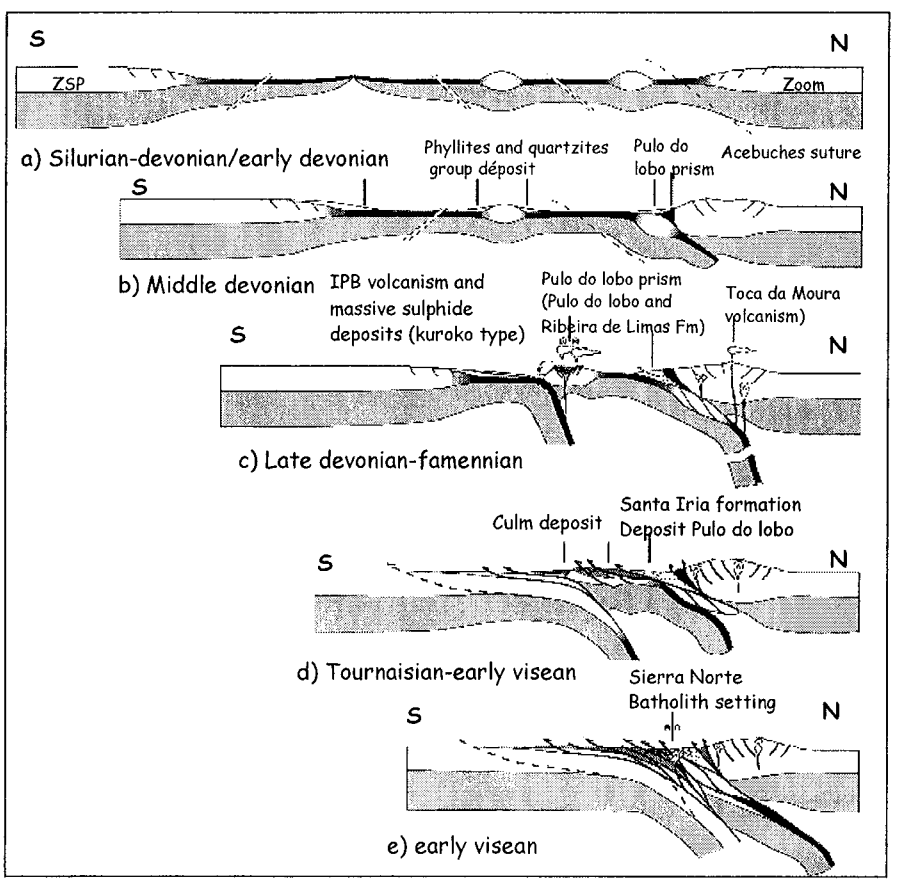


Figure II-11 : Evolution géodynamique de la Zone Sud Portugaise (d'après Onézime 2001)

3. Les amas sulfurés massifs

Les minéralisations de la CPSI sont connues depuis l'Antiquité : les Romains, bien sûr, mais aussi leurs prédécesseurs : Ibères au VII-Vième siècle B.C., par exemple à Rio Tinto, ou encore plus anciens (civilisation « tartessienne », 3 000 BC) comme à Tharsis ou Aznalcollar (Almodovar & al., 1998).

La plupart des 90 gisements affleurants ou sub-affleurants connus ont été souvent exploités pour la pyrite. L'intérêt pour ce minéral ayant disparu et l'exploitation du zinc et du plomb étant généralement difficile (minéraux à grains fins avec fortes imbrications), de sorte que le contenu en ces métaux (dont l'intérêt grandit) est souvent mal connu, l'activité extractive a beaucoup décru et, depuis 20 ans, on assiste à la fermeture de nombreuses mines. Au total, 20% du tonnage initial contenu dans les amas massifs ont été exploités, sans compter les centaines de petits gisements de manganèse associés aux horizons de jaspe et de cherts.

Seul un petit nombre de gisements sont actuellement exploités : Neves-Corvo (Cu –Zn ; SOMINCOR), Sotiel-Migolas (Cu-Pb-Zn-S-Ag ; Almagrera S.A), Rio Tinto (Au, Ag ; Minas de Rio Tinto S.A.R.L) Aznalcollar-Los Frailes (Zn-Cu-Pb-Ag ; APIRSA-Boliden), Tharsis (pyrite ; Minas de Tharsis ; et Au-Ag, Caledonia).

Cependant la découverte de Neves-Corvo en 1977 a relancé l'exploration et les réserves de la province continuent d'augmenter, avec les découvertes récentes de Masa Valverde (1988, sous le Culm), Migolas (1993), Lagoa Salgada (1993, sous la couverture tertiaire), Vallejin (1993), Aguas Tenidas (1996), Las Cruces (1996, sous la couverture tertiaire).

Sur la centaine de gisements que compte la province, la plupart sont de petite taille, mais on connaît un certain nombre de très gros gisements : 4 géants (≥ 50 Mt) : Tharsis (≥ 100 Mt), La Zarza (≥ 100 Mt) ; Los Frailes-Aznalcollar (≥ 110 Mt) ; Sotiel Migolas (≥ 100 Mt) ; et 3 super-géants (≥200 Mt) : Rio Tinto (500 Mt), Neves Corvo (≥ 270 Mt) & Aljustrel (≥ 230 Mt) (Tableau 2). Les dimensions de ces gisements super-géants atteignent plusieurs kilomètres : 4.5x1.5x0.1 Km pour Rio Tinto qui est le plus grand amas massif connu à ce jour dans le monde. Par rapport à d'autres provinces, le relativement grand nombre de ces gisements géants est une autre caractéristique de la CPSI.

Dans l'ensemble, les teneurs restent moyennes : 1,3 % Cu ; 2 % Zn ; 0,7 % Pb. Dans la classification de Large (1992), les amas sulfurés de la CPSI appartiennent au type à Zn-Pb-Cu (Figure II-12). Un certain nombre d'éléments-trace sont assez abondants (au niveau de la centaine de ppm) : Sn, Co, Cd, Hg, Bi, Sr, In. Le gisement de Neves Corvo, avec 5 000 t d'étain à 2,5 % Sn, fait exception.

L'or et l'argent font partie des métaux qui ont redonné de l'intérêt à la province. Les amas proprement dits sont plutôt pauvres (on estime des teneurs moyennes de 0,5 ppm Au et 26 ppm Ag), mais les « gossans » créés par l'altération supergène au Miocène supérieur sont plus attractifs. Par exemple avant son exploitation (pratiquement achevée), le « gossan » de Rio Tinto contenait environ 100 Mt de minerai (1,8-2,5 ppm Au, soit 101 t ; 5700 t d'argent) et le « gossan » de Tharsis-Filon Sur etait estimé en 1994 à 1,74 ppm Au, soit 2,7 t et 29.26 ppm Ag ; soit 450 t (Leistel & al., 1998 b).

Les principaux minéraux sont : la pyrite, ubiquiste ; la sphalérite, la chalcopyrite, la galène et la cassitérite (uniquement à Neves Corvo). Il s'y ajoute des sulfures mineur: la série tétraédrite-tennantite, l'arsénopyrite, la bournonite, la pyrrhotite ; et un très grand nombre de minéraux en trace, dont les minéraux de l'étain (cassitérite, stannite-kestérite, mawsonite, stannoidite) et les sulfures de bismuth sont en fait caractéristiques de la CPSI.

	Reserves Mt	Cu %	Zn %	Pb %	Sn %	Ag ppm	Au ppm
Aljustrel	250	0.8	3	1		38	0.8
Aznalcóllar Group							
Aznalcóllar	43	0.4	3.3	1.8		67	
Los Frailes	70	0.4	3.8	2.2	0.01	63	
La Zarza	100	0.7	1.5	0.6		22	0.6
Lousal	50	0.7	1.4	0.8			
Masa Valverde	120	0.5	1.3	0.6		38	0.8
Neves Corvo	270	1.6	1.4	0.3	0.05		
(including Py ores)							
Cu-rich ore	38	7.5	1.2		0.3		
Sn-rich ore	4	11.7	1.7		2.5		
Zn-rich ore	47	0.5	6.2	1.2			
Riotinto	250	1	2	1		30	0.3
Sotiel Group							
Sotiel	59	0.6	3.8	1.6			
Migollas	58	0.9	2.2	1.1			
Tharsis	115	0.5	2.7	0.6		22	0.7

Tableau 2 : Réserves de minerais et teneurs moyennes de la Province Sud Ibérique (d'après Saéz & al, 1999).

4. Les gisements

4.1. Typologie et morphologie des gisements

Les gisements sont lenticulaires et se présentent sous trois formes : amas massifs stratiformes à pyrite dominante (de 66 à 96 % de pyrite) ; corps à pyrite disséminée, en prolongation latérale des lentilles, ou en halos ; stockwerks à silicates-pyrite (10-25 % de pyrite). En raison de la déformation qui les affecte, la nature de ces gisements est restée longtemps obscure. Il est cependant devenu clair dans les années 70 qu'ils appartiennent à la classe des amas sulfurés massifs, dont les kurokos japonais sont les prototypes (gisement VMS = Volcanogenic Massive Sulfide, ou VHMS = Volcanic Hosted Massive Sulfides).

Par rapport aux VMS d'autres parties du monde, les amas de la CPSI présentent une certaine originalité. On a longtemps admis qu'une grande partie n'était pas enracinée sur des stockwerks d'alimentation, soit que les saumures aient glissées latéralement, soit, surtout, que les gisements aient été resédimentés, comme semble l'attester de nombreuses figures sédimentaires (slumps, brèches, granoclassements, stratifications oblique, etc.) ce qui donnait lieu au schéma synthétique de la Figure II-13. Cependant, il ressort clairement des travaux développés depuis une dizaine d'années qu'en fait tous les amas sont associés à des stockwerks (Figure II-14), où les sulfures sont présents en veines ou en disséminations, avec toutefois deux types contrastés (Saez & al ., 1999) :

- Un type lenticulaire, avec un stockwerk bien localisé (« well focused »), en général développé dans des roches volcaniques massives – c'est le modèle de « Kuroko » classique (type 1 de la Figure II-13), auquel appartiennent des gisements comme Rio Tinto, San Miguel ou La Zarza. Le stockwerk de Rio Tinto est l'un des plus grands du monde (et contient 2 000 Mt de minerai à basse teneur : 0,15 % Cu ; Almodovar & al., (1997).
- Un type plus tabulaire (« blanket-shaped »), où, plutôt qu'un stokwerk proprement dit, se développe sous l'amas, dans des roches sédimentaires, un réseau de veines et de veinules (« stringers ») à géométrie « strata-bound ; c'est le cas des gisements autrefois considérés comme excentrés par rapport aux zones d'alimentation, comme Tharsis ou Aznalcollar.

L'existence dans un gisement de plusieurs lentilles (éventuellement superposées), chacune avec son stockwerk, n'est pas rare et explique notamment les super-géants : il y a par un exemple 5 lentilles à Rio Tinto.

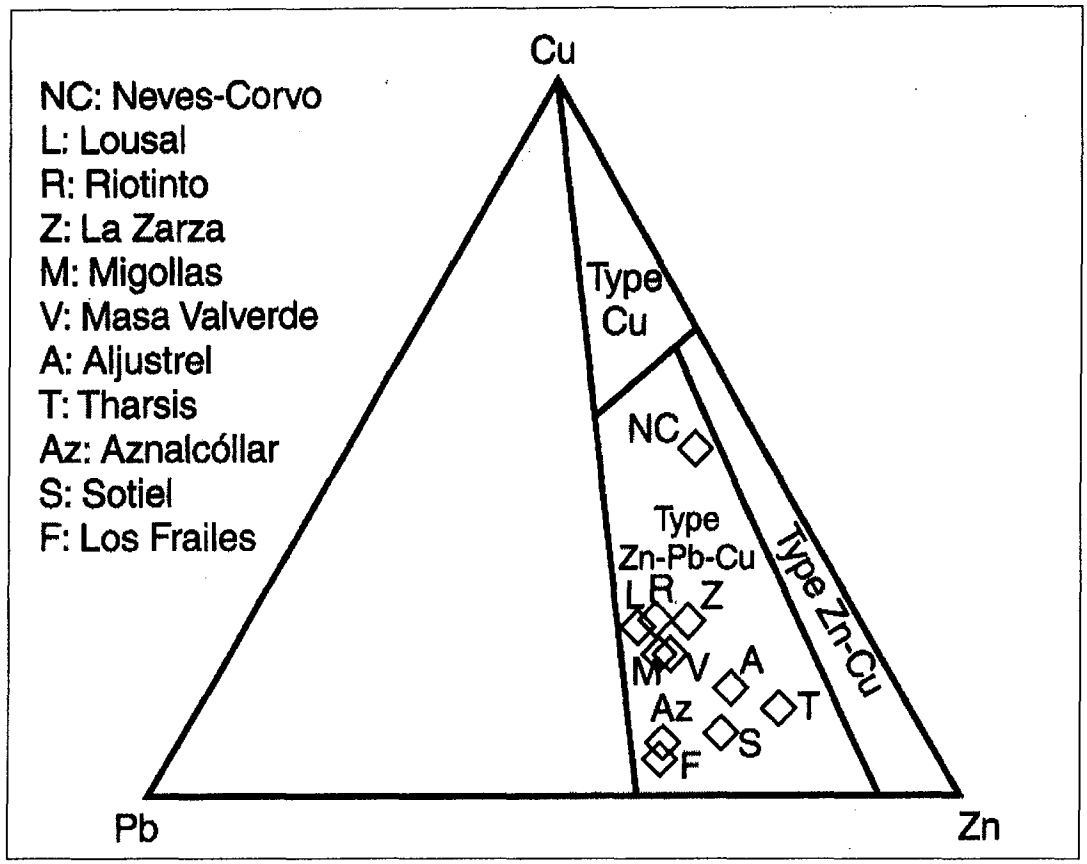


Figure II-12 : Classification Cu-Pb-Zn de quelques districts de la CPSI (d'après Large, 1992).

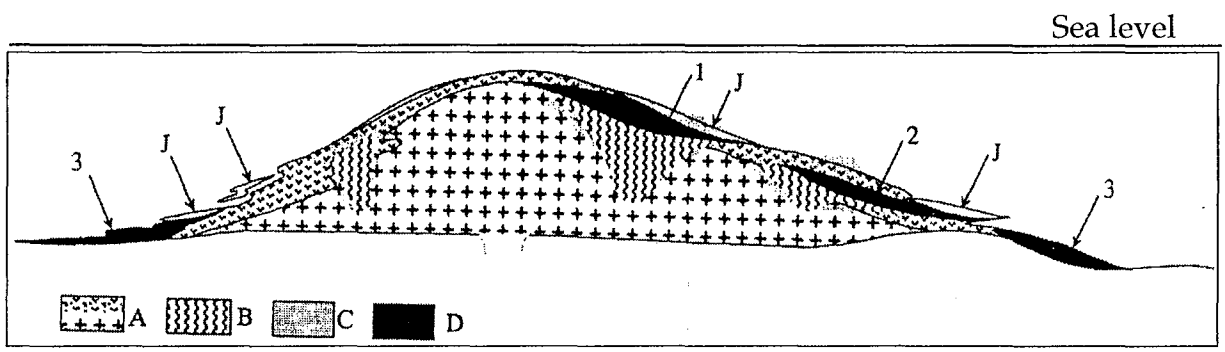


Figure II-13: Typologie classique des VMS de la CPSI (Barriga & al.1997): A : roches volcaniques felsiques ; B : Altération chloritique prédominante et stockwerk cuprifère ; C : Altération séricitique prédominante ; D : Amas sulfuré polymétallique massif ; 1 : sous-type autochtone ; 2 : sous-type transitionnel ; 3 : sous-type allochtone ; j : jaspe et manganèse.

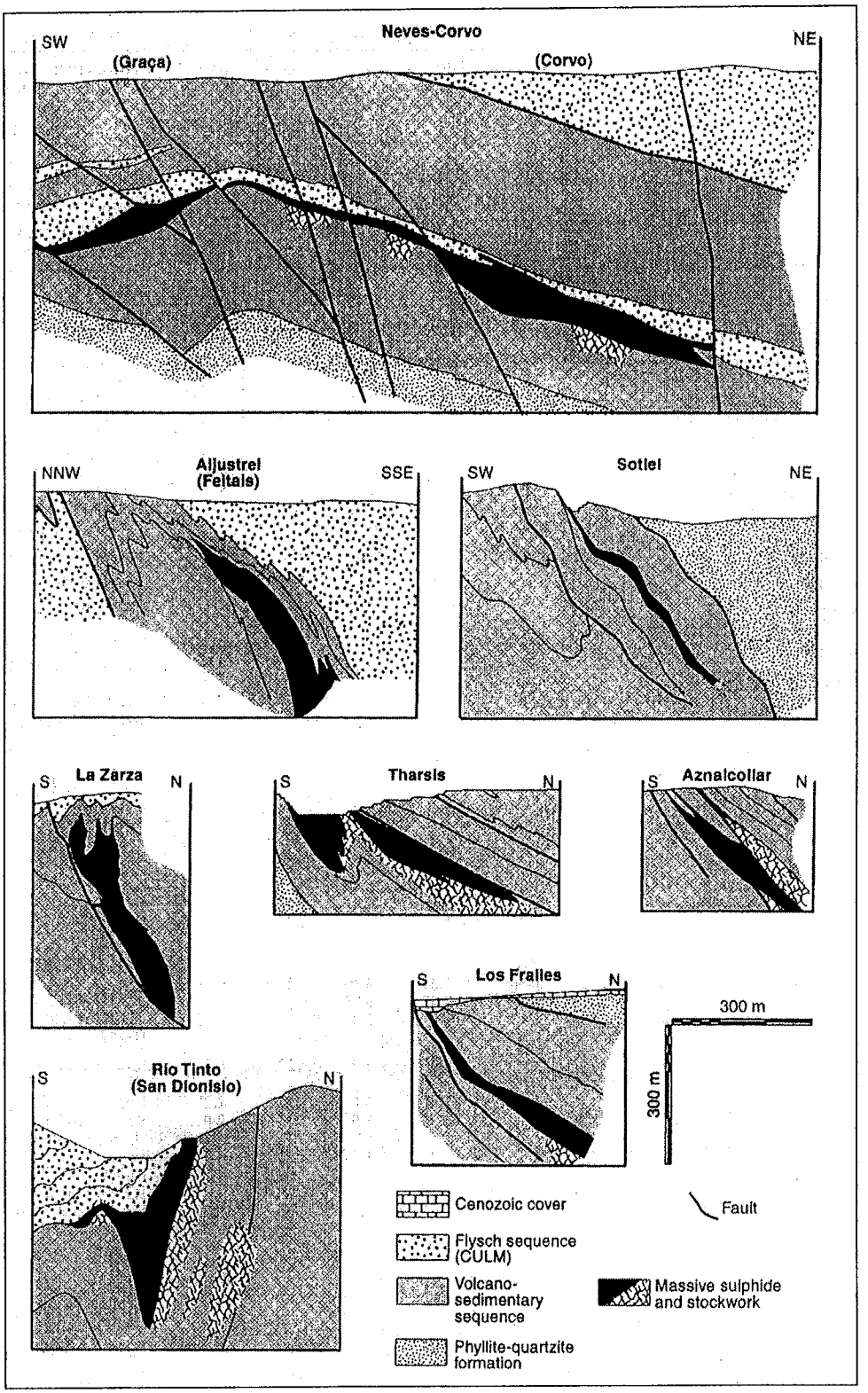


Figure II-14: Coupes schématiques de quelques dépôts majeurs de la CPSI (Leistel & al., 1998). Neves Corvo, d'après Richards & al., (1991), Feitais d'après Carvalho & al., (1976a) ; Sotiel d'après Lécolle (1977) ; La Zarza et Tharsis, d'après Strauss et Beck (1990) ; Aznalcollar et Los Frailes d'après un document d'Apirsa ; Rio Tinto d'après Garcia Palomero (1980).

4.2. Texture des minerais

Dans chaque amas, on distingue plusieurs types de minerais en fonction de l'abondance relative de la pyrite (minerais pyriteux), de la chalcopyrite (minerais cuprifères) ou des minéraux polymétalliques (Tableau 3). Les textures sont variées, avec des textures précoces, des textures diagénétiques et des textures métamorphiques.

Ore types		Mineral association	Metal content			Textures structures	Localities	Observations
			Cu%	Pb%	Zn%			
Pyritic	Massive pyrite	py (cpy, sp, ga, po, apy, mt, tt, mc...)	< 1	< 1	< 2	Massive, colloform framboidal, detritic, fragmental	All deposits	Represent the main component of the ore deposits
	Pyritic stockwork	py (cpy, sp, po, apy, ga, co,...)	< 0.5	< 0.2	< 0.5	Veins, chimneys, disseminations	Riotinto, La Zarza, San Miguel, Sao Domingos, Tharsis,	Altered chloritic country rocks. Not economic
Copper rich	Cu-rich massive sulphide	py, cpy (sp, po, apy, ga, tt, cs, Bi- minerals,...)	> 1.5	< 1	< 2	Massive, banded, fragmental	Neves-Corvo, Sotiel, Riotinto, Migollas, Monte Romero,...	Irregular location or middle and lower zones of deposits
	Cu-rich stockwork	py, cpy (sp, tt, apy, ga, po, co, Bi-minerals, ...)	> 1.5	–	< 2	Veins, disseminations	Riotinto, Neves-Corvo, Aznalcóllar	Altered chloritic country rocks
Complex	Massive polymetallic sulphide	sp, ga, py, cpy, tt, bn, bou, (apy, cs, ba, stn...)	> 0.5	2–6	2–10	Massive, banded, colloform, detritic	Aznalcóllar, Sotiel, Monte Romero, San Telmo, Sierrecilla,...	Zn ≫ Pb. Often marginal zones of the deposits
	Polymetallic stockwork and dissemination	sp, ga, py, cpy, tt, apy, bn, bou,...	< 0.5	1–3	2–7	Disseminations, veins, banded	Monte Romero, Aznalcóllar, Neves Corvo, Riotinto,...	Altered chloritic or sericitic country rocks

Tableau 3 : Les caractéristiques générales des principaux types de minerais dans la CPSI (Saez & al., 1999).

- Parmi les textures précoces, on note dans les minerais pyriteux l'existence des textures colloformes (Figure II-15) ou framboïdales (ces dernières considérées comme plus « distales » : Almodovar & al., 1997) ; les framboïdes forment souvent des anneaux avec des intercroissances de galène ; les textures rubanées, à grain fin, à pyrite seule ou à alternance de très minces lits pyriteux et à sphalérite-galène, sont fréquentes ; on connaît aussi des minerais rubanés plus grossiers, où le rubanement est essentiellement défini par les variations de la granulométrie de la pyrite. Très souvent s'observent des figures sédimentaires évoquant la (re)sédimentation des sulfures : granoclassements, slumps, brèches syn-sédimentaires (associées à des failles actives : N-S à Neves Corvo, Oliveira & al., 1997).

- La recristallisation des pyrites précoces en cristaux plus ou moins grenus est généralement considérée comme due à la diagenèse. Les microtextures sont détruites, seul subsiste le rubanement mésoscopique. Parallèlement à la recristallisation, des remplacements et des remplissages de vides contribuent à réaliser les textures les plus communes dans les gisements, celles où se concentrent les minéraux en traces. A Tharsis, par exemple, la plupart du minerai se présente sous forme de pyrite automorphe à sub-automorphe avec des tailles variant entre 50 et 400 µm (Tornos & al., 1998), et c'est là que se trouvent tous les minéraux accessoires : arsénopyrite, tétraédrite, cassitérite, bournonite, meneghinite, bismuthinite, cubanite, etc..... L'interprétation courante est que "(...) *minerals not visible in the primary facies grew during late reorganisation related to the recrystallisation of the early phase" (Tornos & al., 1998)* ; l'argument principal étant que des associations semblables existent dans les gisements de type Kuroko, qui ne sont pas métamorphisés.

- Les effets du métamorphisme et de la déformation varisque sont réputés faibles, dans les amas massifs, car il existe des couloirs où le rubanement primaire est oblitéré par un rubanement secondaire (schistosité). L'expression de la pyrrhotite « *widespread as bleb-like inclusions in metamorphic pyrite* » *(Tornos & al., 1998)* est d'origine métamorphique. Les stockwerks sont plus nettement affectés.

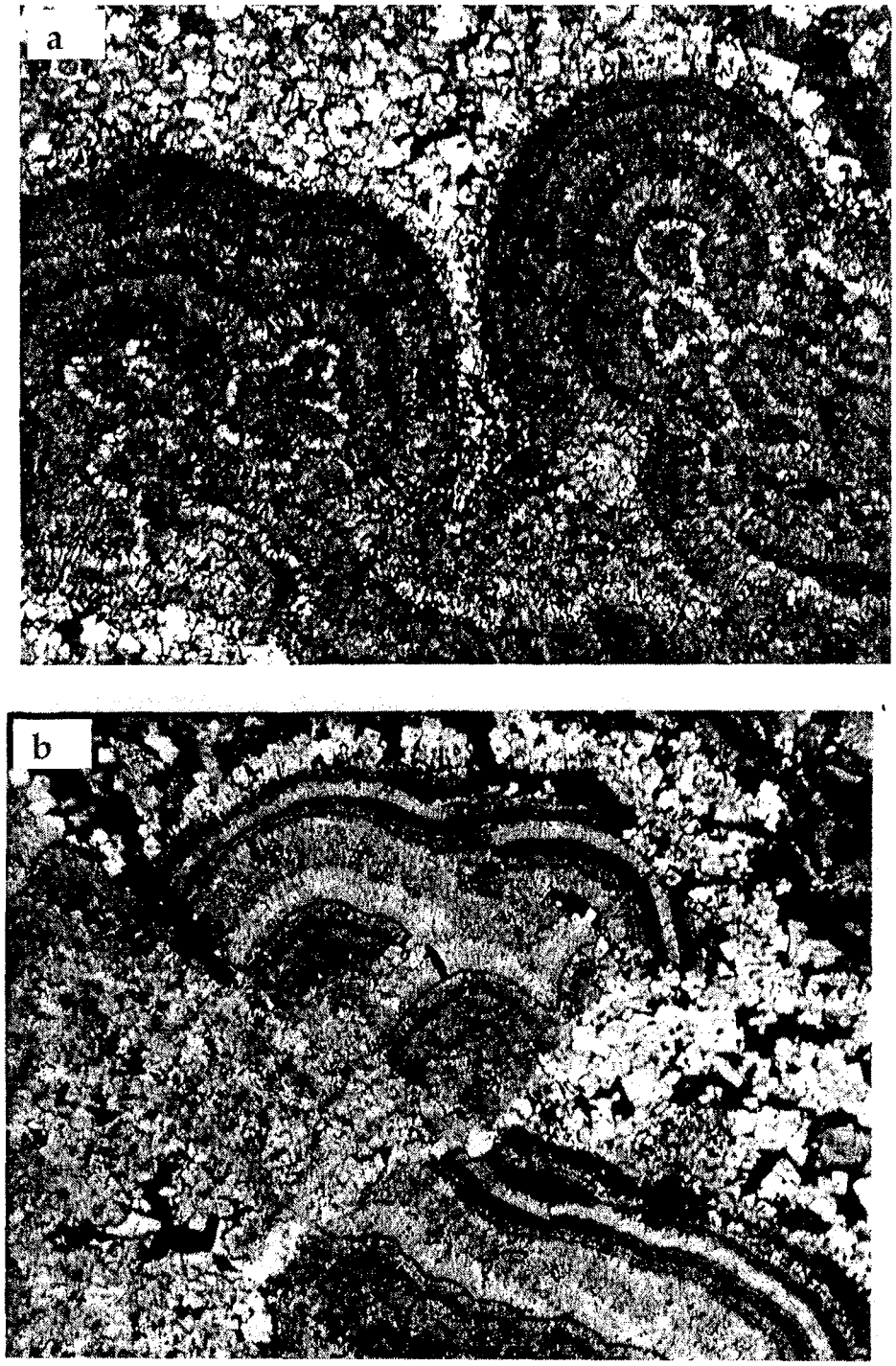


Figure II-15: Gisement de San Antonio à Rio Tinto (Williams & al., 1975) a) Structure colloforme observée dans une matrice à pyrite fine subautomorphe ; b) Pyrite colloforme béchique disloquée, due à des glissements mineurs.

4.3. Altérations

Surimposé à l'altération hydrothermale régionale, il existe un système d'altérations hydrothermales liées à la minéralisation. C'est un dispositif zonaire typique de tous les VMS :

- Autour des stockwerks et dans l'enveloppe immédiate des amas, on trouve une altération à quartz-chlorite-pyrite ± chalcopyrite (et parfois pyrophyllite) ; la chlorite est généralement ferrifère, en contraste marquée avec les sédiments encaissants (Figure II-16). Comme on l'a montré à Aznacollar (Almodovar & al., 1997), le Zr est mobile pendant la chloritisation : les zircons sont dissous et recristallisent en s'accumulant (ils contiennent alors des inclusions de pyrite, rutile et apatite).
- Ensuite, se développe un halo périphérique à quartz-séricite-pyrite±sphalérite, où la séricite (surtout dans le halo interne) peut être riche en baryum (minéraux de Ba, comme la cymérite à La Zarza, où par ailleurs la barytine est présente dans le stockwerk).
- Enfin, rarement, une altération distale à Na-séricite peut être rencontrée (par exemple à Aljustrel).

Ces halos d'altération sont caractérisés par un enrichissement en nombreux éléments en trace (Pb, Zn, Cu, Co, Sb, As, Sn, Bi, Ag, Se, Ti, Ba), ce qui peut être utile en prospection : par exemple, au cours des forages de découverte du gisement de Lagoa Salgada, l'identification de ce critère d'altération syn-amas a servi d'argument pour la poursuite avec succès du programme d'exploration (Leistel & al., 1998 a).

4.4. L'évolution des stockwerks et le problème de l'or

Selon Marcoux & al. (1996), la minéralogie des stockwerks diffère de celle des amas massifs, par deux aspects. D'une part, il y, a dans les stockwerks, des sulfo-arséniures de cobalt précoces (cobaltite, alloclasite, glaucodot). D'autre part, c'est dans les stockwerks que l'on trouve en abondance les sulfures de bismuth (dont de nombreuses espèces rares). Ces sulfures seraient déposés par une génération de fluides plus tardifs dans l'histoire des amas, fluides cuprifères de HT (> 300°C), riches en Bi, Te, Se, qui auraient de plus réagi avec la base des amas pour y développer les zones riches en cuivre (avec "chalcopyrite disease") que l'on observe dans beaucoup de gisements.

Sur la base de considérations statistiques (Tableau 4) Leistel & al. (1998 b) mettent en relation ces particularités avec la métallogénie de l'or dans les gisements de la CPSI, en opposant deux types d'occurrences :

- Un type Tharsis-Sotiel-Migollas, où l'or est corrélé au couple Co-Bi, sans liaison avec Ag-As et en corrélation faible avec Cu. Il s'agit de gisements en environnement sédimentaire et l'or est surtout dans les stockwerks et à la base des amas.

- Un type Rio Tinto-Aznalcollar-La Zarza, où l'or est anti-corrélé au cobalt, mais corrélé avec Zn-Ag-As-Ti-Hg. Il s'agit de gisements liés au volcanisme, et l'or est surtout dans les faciès polymétalliques, en position distale ou bloqué sous les amas.

Par opposition au premier, ce deuxième type, où l'or est présent soit comme électrum (Figure II-17), soit dans l'arsénopyrite aurifère, semble caractériser un épisode tardif ; c'est typiquement le cas à La Zarza, où l'enrichissement en or (≤ 5,1 ppm Au) est réalisé dans le minerai siliceux polymétallique ("silicatado"), lequel recoupe localement l'amas massif. Cet épisode tardif surviendrait à la fin de l'épisode cuprifère de HT décrit plus haut. L'électrum est seul, ou associé à la pyrite, à la chalcopyrite et aikinite (Cu-Bi-Pb) à Rio Tinto. A La Zarza, l'association comprend pyrite, chalcopyrite, galène et arsénopyrite aurifère (en agrégats aciculaires, non zonés, riches en antimoine, avec 15 à 3150 ppm Au).

Deposit	Au/Zn	Au/Ag	Au/As	Au/Co	Au/Bi
Tharsis-Sotiel-Migollas	–			+ + +	+ + +
Buitron				+ +	
Torerera	–	–		+ +	+ +
Herrerias-Vallejin				+	+
Cabeza del Pasto				+ +	+ +
Macegoso, La Ratera, Los Silillos, San Casiano				Cobaltite	Kobellite
Rio Tinto-Aznalcóllar-La Zarza	+ + +	+ + +	+ + +	– –	
Concepción		+	+	–	–
Angostura	+ +	+ +			
San Platón	+	+ +	+ +		
San Telmo	+	+	+		–
La Joya	+	+ +			–
Lomero Poyatos				–	–
San Miguel	+ +	+ +			
Sierrecilla	+ +	+ +			

Tableau 4 : Résumé des principales corrélations (Or par rapport au métaux) et des minéraux typiques sélectionnés dans les gisements de la CPSI (Leistel & al., 1998 b)

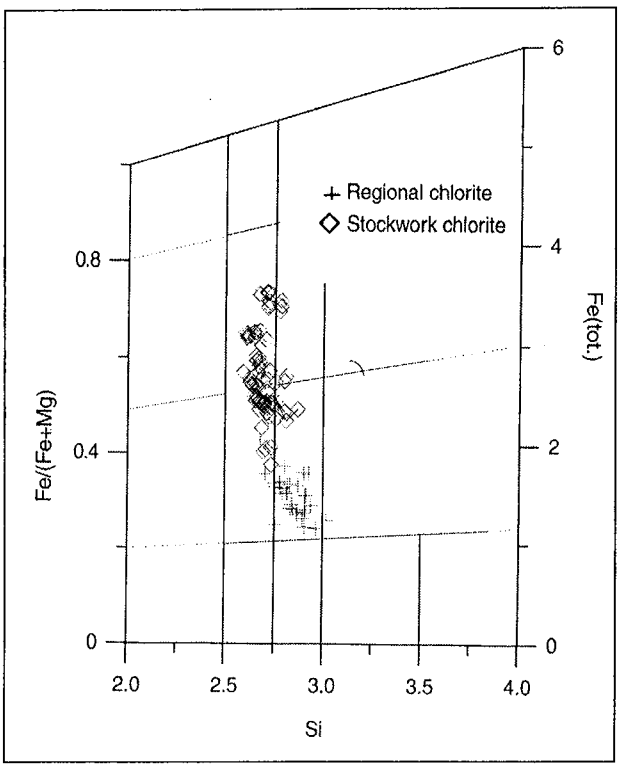


Figure II-16: Composition des chlorites du gisement d'Aznalcollar dans le diagramme de Hey, On observe une différence nette entre les chlorites régionales et celles du stockwerk (d'après Almodovar & al., 1998 b).

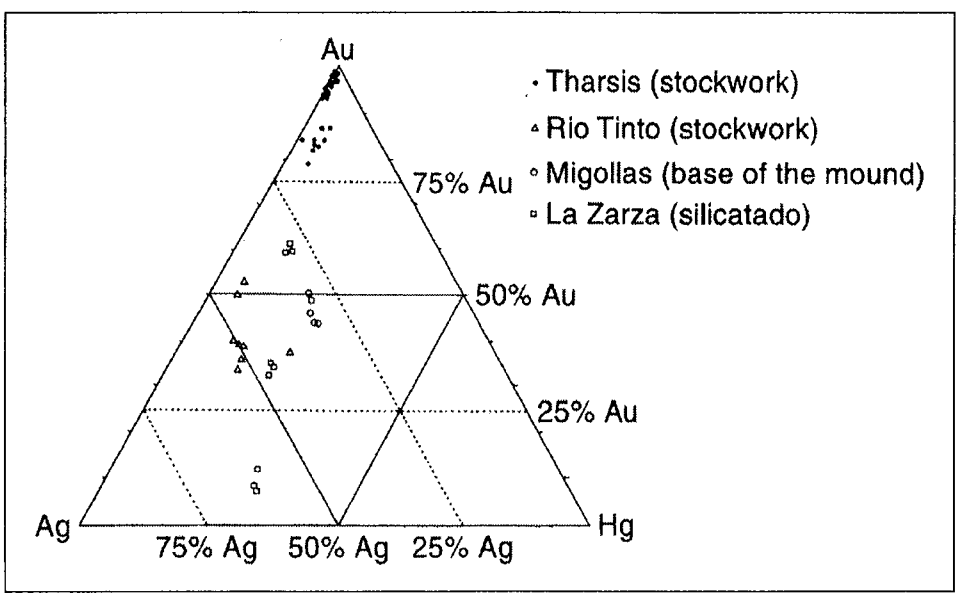
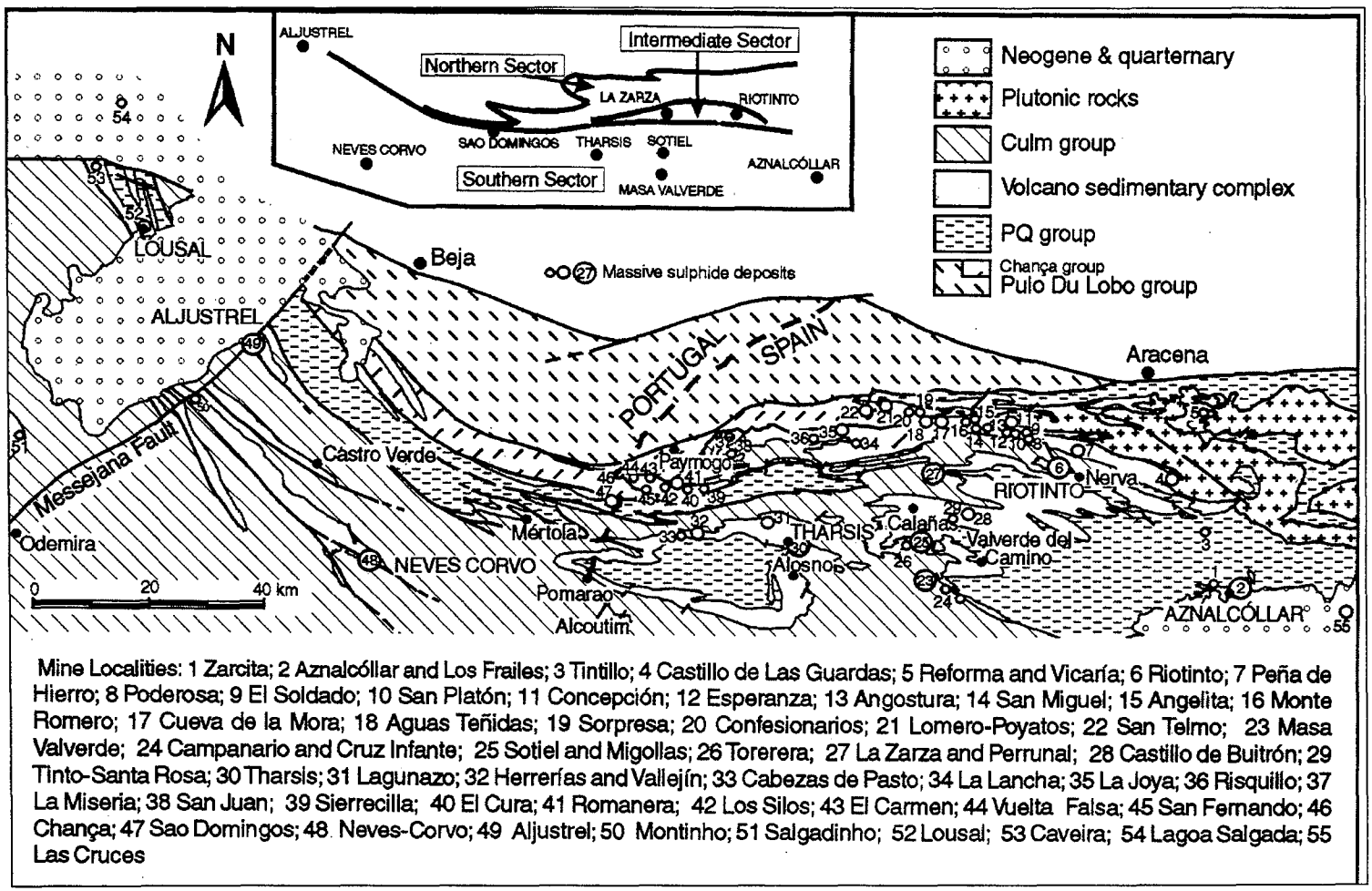


Figure II-17: Diagramme ternaire Au-Ag-Hg de l'électrum des gisements de Tharsis, Rio Tinto, Migolas et La Zarza (d'apès Leistel & al., 1998).

4.5. Contexte des gisements

Les gisements sont situés soit au sommet de piles volcaniques felsiques, soit dans des sédiments qui en sont l'équivalent latéral (donc, en relation avec le retour à la quiescence : "*wanning stages of volcanism*") (Figure II-5). En réalité, les amas sont surtout associés à des schistes noirs, même lorsque leur relation avec des dômes volcaniques est forte : ainsi, à Rio Tinto les schistes noirs sont présents sous forme de reliques à l'intérieur des corps sulfurés. De telles figures de remplacement sont en fait communes dans la plupart des amas massifs de la province (Saez & al., 1999). C'est au toit des amas, ou dans leurs prolongations, que se trouvent les niveaux de cherts ou de jaspes (certains riches en Mn ou en Ba), soit directement sur l'amas comme à Aljustrel (ce qui a suggéré à Barriga et Fyfe, 1988, qu'il pouvait s'agir d'un "cap-rock" sous lequel se seraient accumulés les sulfures), soit, et c'est le cas le plus général, séparés de l'amas par des sédiments ou des roches volcaniques.

Comme on pouvait s'y attendre, les gisements les plus étroitement liés au volcanisme se trouvent dans le domaine septentrional ; Quésada, 1996 – mais si les gisements y sont nombreux, ils sont petits ou moyens ou dans le domaine intermédiaire (Rio Tinto, La Zarza); tandis que les gisements portés par les roches sédimentaires sont essentiellement concentrés dans le domaine méridional, où se trouvent aussi la plupart des « monstres » (Figure II-18).



Mine Localities: 1 Zarcita; 2 Aznalcóllar and Los Frailes; 3 Tintillo; 4 Castillo de Las Guardas; 5 Reforma and Vicaría; 6 Riotinto; 7 Peña de Hierro; 8 Poderosa; 9 El Soldado; 10 San Platón; 11 Concepción; 12 Esperanza; 13 Angostura; 14 San Miguel; 15 Angelita; 16 Monte Romero; 17 Cueva de la Mora; 18 Aguas Teñidas; 19 Sorpresa; 20 Confesionarios; 21 Lomero-Poyatos; 22 San Telmo; 23 Masa Valverde; 24 Campanario and Cruz Infante; 25 Sotiel and Migollas; 26 Torerera; 27 La Zarza and Perrunal; 28 Castillo de Buitrón; 29 Tinto-Santa Rosa; 30 Tharsis; 31 Lagunazo; 32 Herrerías and Vallejín; 33 Cabezas de Pasto; 34 La Lancha; 35 La Joya; 36 Risquillo; 37 La Miseria; 38 San Juan; 39 Sierrecilla; 40 El Cura; 41 Romanera; 42 Los Silos; 43 El Carmen; 44 Vuelta Falsa; 45 San Fernando; 46 Chança; 47 Sao Domingos; 48 Neves-Corvo; 49 Aljustrel; 50 Montinho; 51 Salgadinho; 52 Lousal; 53 Caveira; 54 Lagoa Salgada; 55 Las Cruces

Figure II-18 : Localisation des principaux amas sulfurés de la Province Sud Ibérique (modifié par Saez & al., 1996).

4.6. Source des métaux et des fluides

4.6.1 Inclusions fluides

Plusieurs publications récentes (Nehlig & al., 1998) concernent les inclusions fluides des quartz des stockwerks, considérées comme primaires, malgré l'intensité des déformations et le métamorphisme varisque (voir discussion dans Nehlig & al., 1998). Les résultats sont cohérents et indiqueraient la participation de saumures (Figure II-19).

Cependant, l'étude des inclusions fluides du gisement de Neves-Corvo ; Noronha et al, 2000) conduit à des conclusions radicalement inverses : les inclusions primaires y sont détruites par le tectono-métamorphisme varisque, et les seules inclusions visibles dans les stockwerks n'enregistrent que la circulation de fluides aquo-carboniques contemporains du métamorphisme et de la déformation.

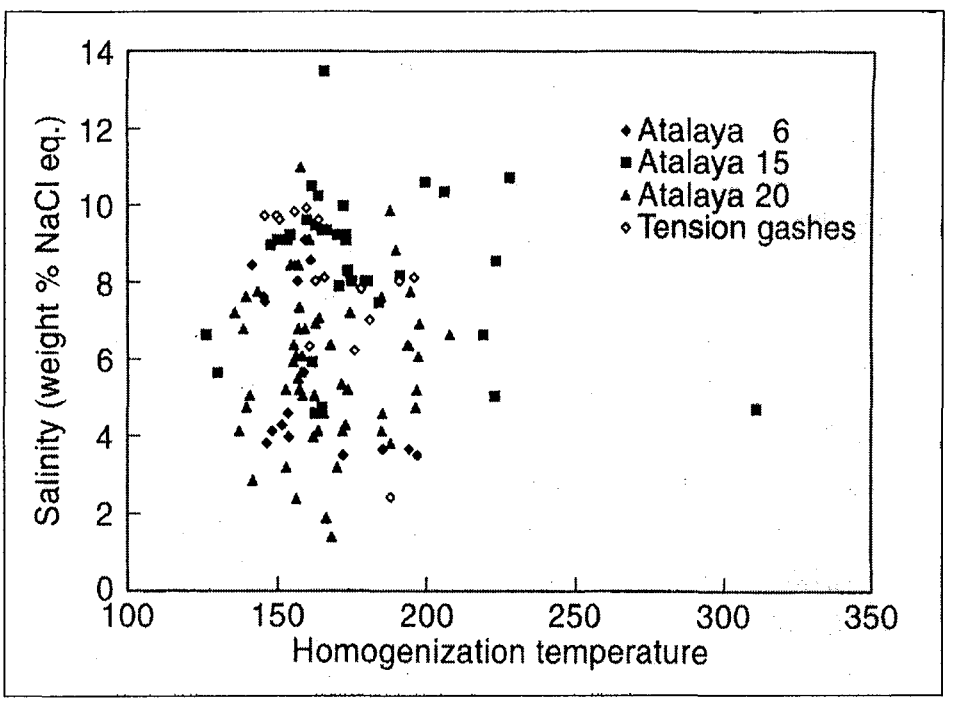


Figure II-19 : Diagramme des températures d'homogénéisation par rapport à la salinité des inclusions fluides provenant de la Corta Atalaya (Rio Tinto) (Nehlig & al ., 1998).

4.6.2 *Isotopes stables*

Les compositions isotopiques de l'oxygène et de l'hydrogène sont interprétées (Saés & al, 1999) comme indiquant que les fluides responsables des altérations hydrothermales à quartz-chlorite et quartz-séricite étaient de l'eau de mer modifiée (Figure II-20). Les températures ($\delta^{18}O$) estimées à partir des couples quartz-chlorite et quartz séricite (200-270 °C) sont compatibles avec celle que l'on déduit de la composition des chlorites ferrifères « proximales » dans le stockwerk (240-270 °C à Aznalcollar par exemple : Almodovar & al., 1997).

Les $\delta^{34}S$ des pyrites sont souvent négatifs, de façon d'autant plus marquée que les pyrites ont des textures les « moins évoluées » (colloformes et framboïdes, pyrite à grain très fin, minerais rubanés) (Figure II-21). Les compositions sont beaucoup plus variables dans les minerais grenus et bréchiques, et les valeurs les plus positives sont systématiquement trouvées dans les stockwerks ou les minéralisations bréchiques dont les ciments sont des sulfures polymétalliques. Une forte contribution sédimentaire au soufre des pyrites de la CPSI semble ainsi démontrée. Le $\delta^{34}S$ de la barytine est de l'ordre de 16 ‰ (entre 15 et 22 ‰), une valeur proche de celle de l'eau de mer au Carbonifère inférieur

4.6.3 *Isotopes du plomb*

Les mesures de composition isotopique du plomb montrent une grande homogénéité à l'échelle de la province (Marcoux., 1998 ; Marcoux & al., 1992), à l'exception de Neves Corvo : $^{206}Pb/^{204}Pb$ = 18.187 ± 0.050 et $^{207}Pb/^{204}Pb$ = 15.620 ±0.025. L'âge modèle est de 368 ± 26 Ma en parfaite cohérence avec les données stratigraphiques qui concluent à un âge Dévonien-terminal-début Tournaisien pour les minéralisations. Les valeurs obtenues suggèrent une composition moyennée à partir des compositions des différentes roches magmatiques de la province ; il n'y aurait pas de signature « sédimentaire » (Figure II-22). On peut supposer que des circulations hydrothermales de grandes échelles ont eu lieu (« floor heating system »). Comme, selon lui, le Dévonien n'est pas un bon aquifère, Marcoux (1998) en conclut à une origine magmatique des fluides minéralisateurs (Figure II-23). Cette opinion ne fait cependant pas l'unanimité. Les mêmes résultats sont interprétés en sens contraire par Saez & al., (1999) comme indiquant une source (au moins en partie) dans le Dévonien du PQ, considéré comme aquifère.

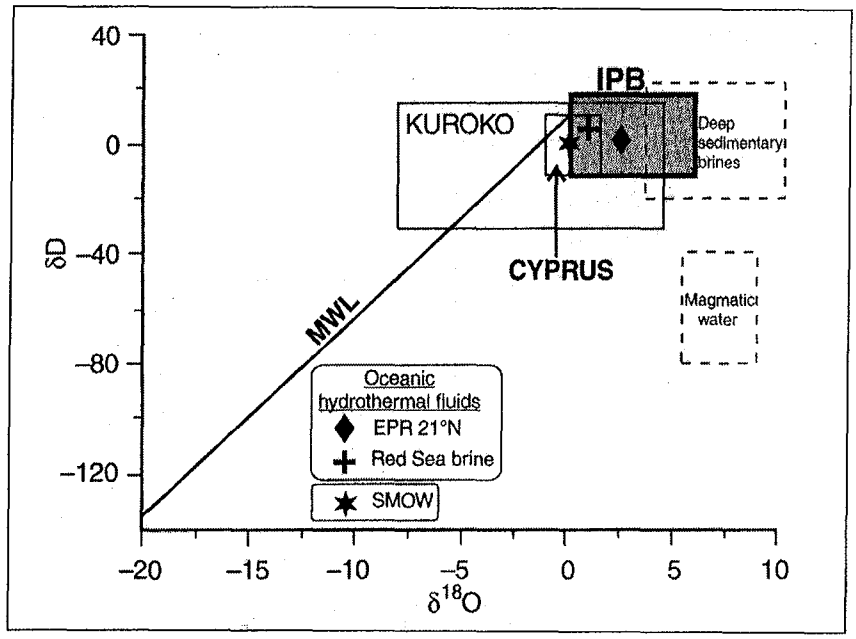


Figure II-20 : δD par rapport aux valeurs de $\delta^{18}O$ des fluides de la « CPSI » comparés avec les fluides des autres réservoirs et des districts miniers (données de Heaton & al (1977) ; Pisutha & al. 1983 ; Munha & al., (1986).

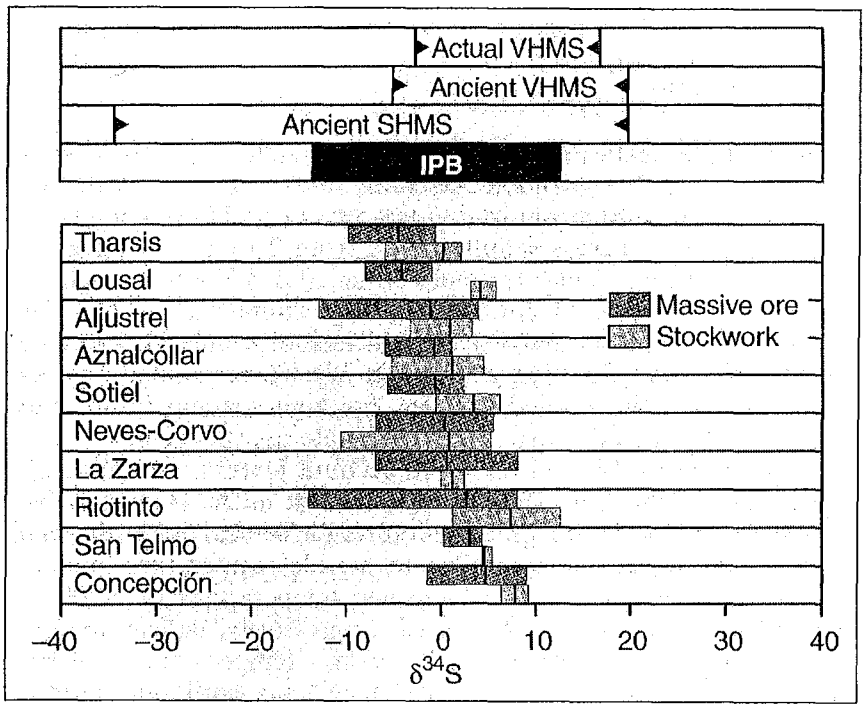


Figure II-21 : Isotopes du soufre de la CPSI comparé aux systèmes des profondeurs océaniques récents (Saez et al ; 1999).

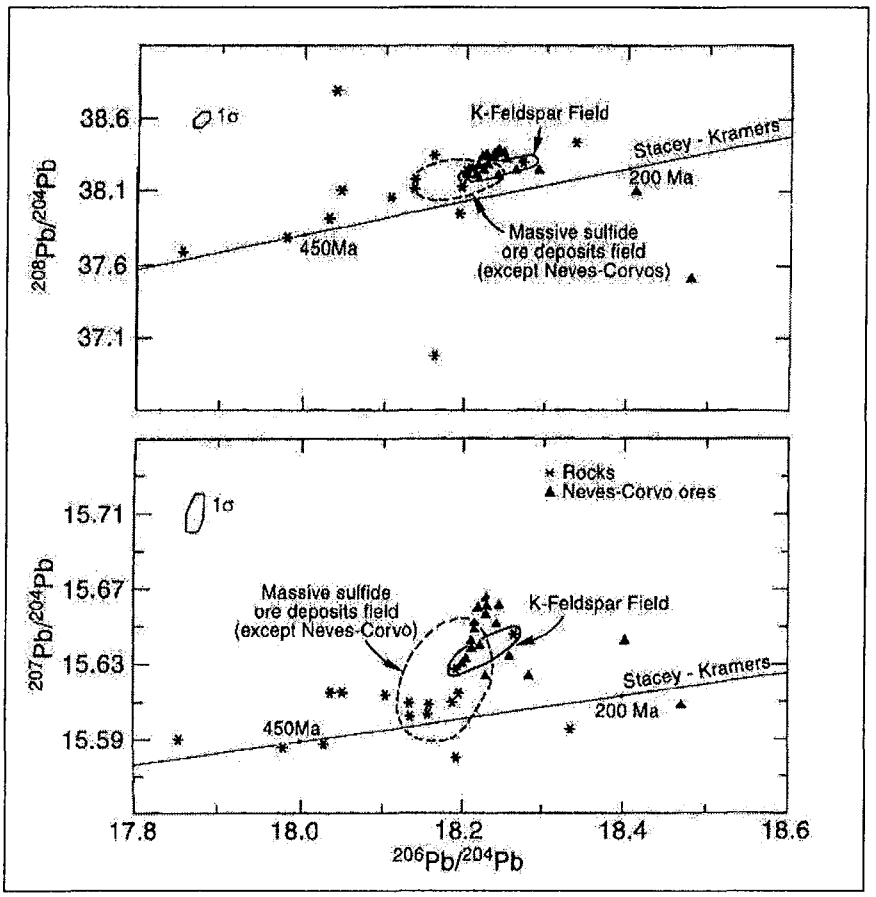


Figure II-22 : Composition isotopique du plomb des formations VS et des roches plutoniques. (Marcoux & al 1998).

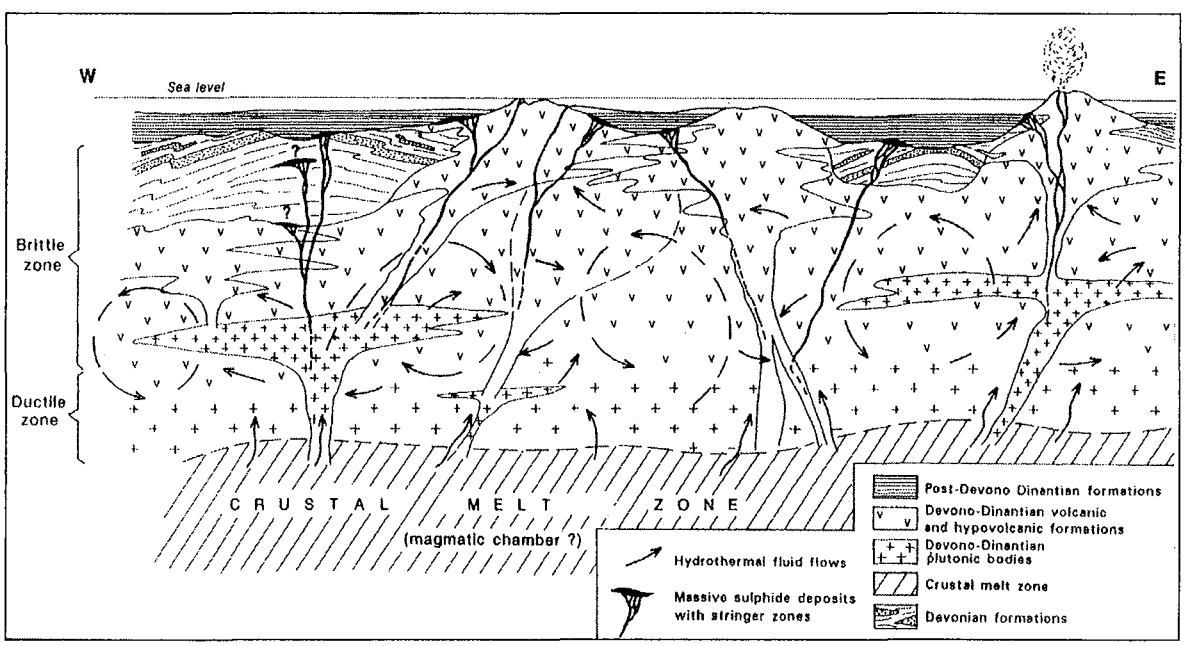


Figure II-23: Modèle de genèse des amas sulfurés proposé par Marcoux (1998)

4.7. Modèles génétiques

Prenant en considération la liaison des amas avec les schistes noirs, beaucoup plus systématique que leur relation avec le volcanisme explosif acide (d'où l'inférence que « *(...) genetic relationships between volcanism and massive sulfide deposits could have been not as direct as previously thought (...)* » et se plaçant dans un cadre géodynamique de type « pull apart » ou « rift »*(« (...) easier to reconcile with the Devonian evolution (..), the timing of magmatism and the scarcity of andesite rocks at the regional scale »)* Saez & al. (1999) proposent que les gisements de la CPSI soient en fait intermédiaires entre les VMS et les gisements de type Sedex, partageant avec ces derniers des caractéristiques comme la plus grande taille des gisements, la relation avec des fluides réducteurs et la participation des fluides de bassins. Le modéle génétique modifié de celui des VMS présenté par Saez & al. (1999) a les caractéristiques suivantes (Figure II-24) :

- les gisements se forment dans de petits bassins syn-volcaniques, tectoniquement contrôlés, favorables au dépôt de schistes noirs, ce qui explique l'abondance des figures de déformation syn-sédimentaires et de remaniement qui affectent la minéralisation primaire.
- Les schistes noirs jouent un rôle décisif, non seulement en tant que source de soufre issu de la réduction bactérienne, mais aussi comme barrière pour les fluides minéralisateurs empêchant, conformément au modèle de Lydon (1988), que les fluides salés et denses ne se dispersent sur le fond marin. Les sulfures massifs se formeraient essentiellement au sein des schistes noirs non encore consolidés, en grande partie par remplacement (comme proposé par Almodovar & al., 1998, pour le gisement d'Aznalcollar).
- La source de chaleur est régionale, les épisodes volcaniques ne jouant que le rôle « décisif » d'agent de transfert de la chaleur (ce qui explique que les volcanites associées à des gisements puissent être très peu profondes, voir même sub-aériennes). Le rôle essentiel pourrait être en fait tenu par le magmatisme mafique. On constate en effet, pour la plupart des grands gisements, la présence systématique de sills mafiques, généralement situés sous les amas, mais postérieurs au magmatisme acide associé. Selon Saez & al. (1999), c'est donc la montée des magmas basaltiques, juste après l'activité magmatique acide, qui serait directement responsable de l'activation des systèmes hydrothermaux à l'origine des plus grands amas sulfurés.

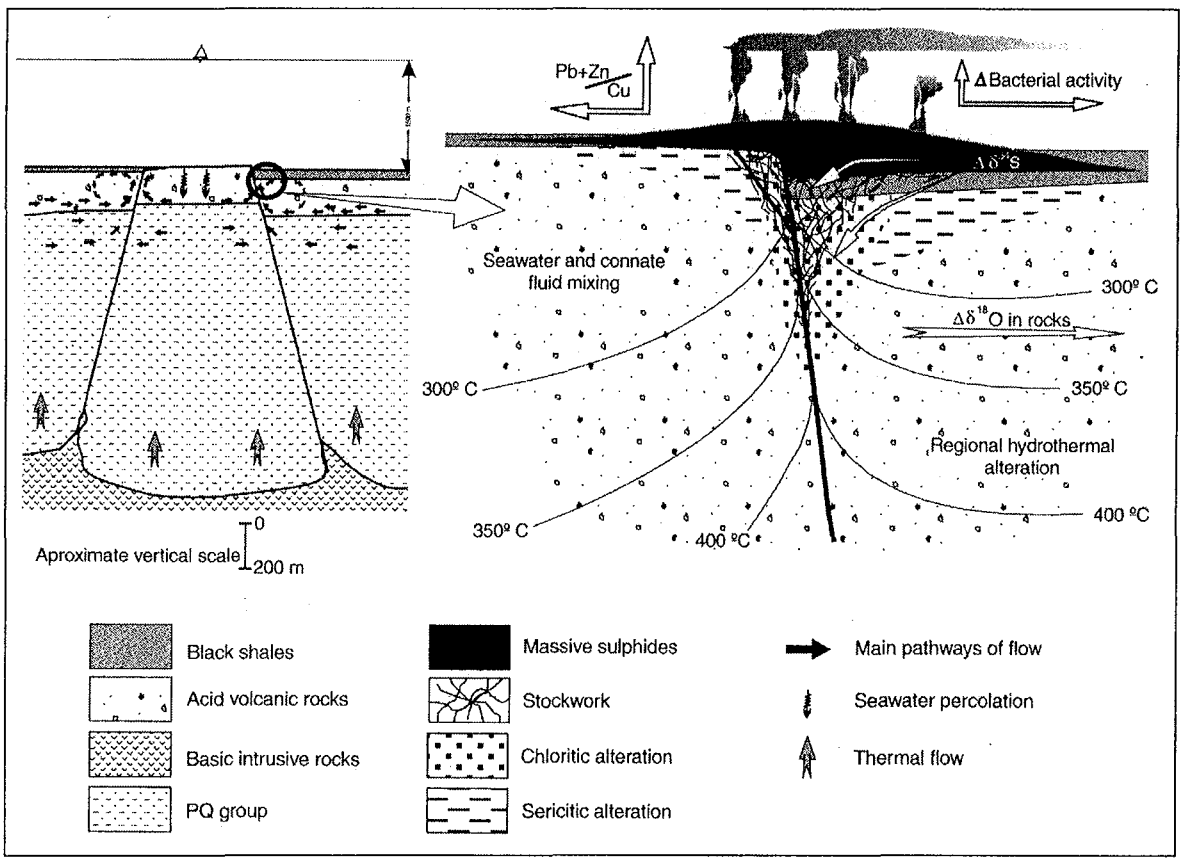


Figure II-24 : Modèle génétique des VMS de la CPSI proposé par Saez & al., (1999), Le schéma lie l'altération régionale avec la genèse des amas impliquant un lessivage généralisé du VS et la partie supérieure du groupe de PQ.

5. Les gisements de Tharsis et de la Zarza

5.1. Tharsis

Le gisement de Tharsis est représentatif des « monstres» du domaine méridional, en environnement de schistes noirs. Il a récemment été re-décrit par Almodovar & al., (1997) et Tornos & al. (1998).

Il comprend plusieurs ensembles (Filon Norte, Filon Sur, San Guillermo, etc : Tableau 5), totalisant avant exploitation plus de 120 Mt de minerai, dont environ 90 Mt dans le seul filon Norte (dont il reste environ 54 Mt) ; un « gossan » aurifère caractérise le Filon Sur. Le gisement a été exploité depuis la plus haute Antiquité (par les tartessiens) ; mais n'a été redécouvert qu'en 1848.

Location	Orebodies	Tonnage	Dimensions	Grades
North Zone	Filón Norte	Original reserves 20 Mt Mined 11.5 Mt (1980) (not closed)	800x30-150 m	46.5% S 0.7% Cu 0.8% Pb 1.8% Zn 2.6 g/t Au 61 g/t Ag
	San Guillermo	Original reserves 55 Mt (not closed)		
	Sierra Bullones	Original reserves 13 Mt Mined 11 Mt	500x60 m	
	Poca Pringue		Two lenses 250x40 m	
	Norte Poniente			
	Prado Vicioso?	Original reserves 0.6 Mt Mined 0.15 Mt	200x30 m	50%S 0.65%Cu
Central Zone	Filón Centro	Original reserves 3.0 Mt Mined 0.6 Mt	300x40 m	
	Los Silillos			
	Vulcano	Original reserves 65000 t Mined 50000 t		
South Zone	Filón Sur	Original reserves 5.3 Mt (gossan) 0.4 Mt (massive sulfides)	Four lenses 100-150x20-30	3 g/t Au 35-40 Ag
	La Esperanza	Mined 4.3 Mt		0.7%Cu
	Cantareras	Reserves 6 Mt	300x30 m	
Other	Almagrera	Original reserves 10 Mt Mined 0.15 Mt		
	Nueva Almagrera	Reserves 3 Mt		
	La Lapilla	Mined 45000 t pyrite Original reserves gossan 756000 t		3.4 g/t Au 28.9 g/t Ag
	Cantarera	Reserves 5 Mt		

Tableau 5 : Teneur et tonnage des amas sulfurés du district de Tharsis. (Pinedo & al (1963)).

5.1.1 Contexte géologique

Le gisement est situé dans l'anticlinorium de Puebla de Guzman (Figure II-25 et Figure II-26 ; voir aussi Figure II-7). Il appartient à un empilement d'écailles formant duplex, par inversion d'un bassin extensif syn-volcanique (Figure II-26). Les écailles aux nombre de trois correspondent aux trois unités volcaniques de Strauss et Madel (1974). Mais elles sont disposées en ordre stratigraphique inverse (la plus haute est la plus ancienne), au-dessus d'un parauchtone de PQ ; partout, cependant, les relations S0/S1 sont celles d'un flanc normal. La superposition des unités est bien visible dans la carrière du Filon Norte (Figure II-27 et Figure II-28). Leur contenu est le suivant (Figure II-29).

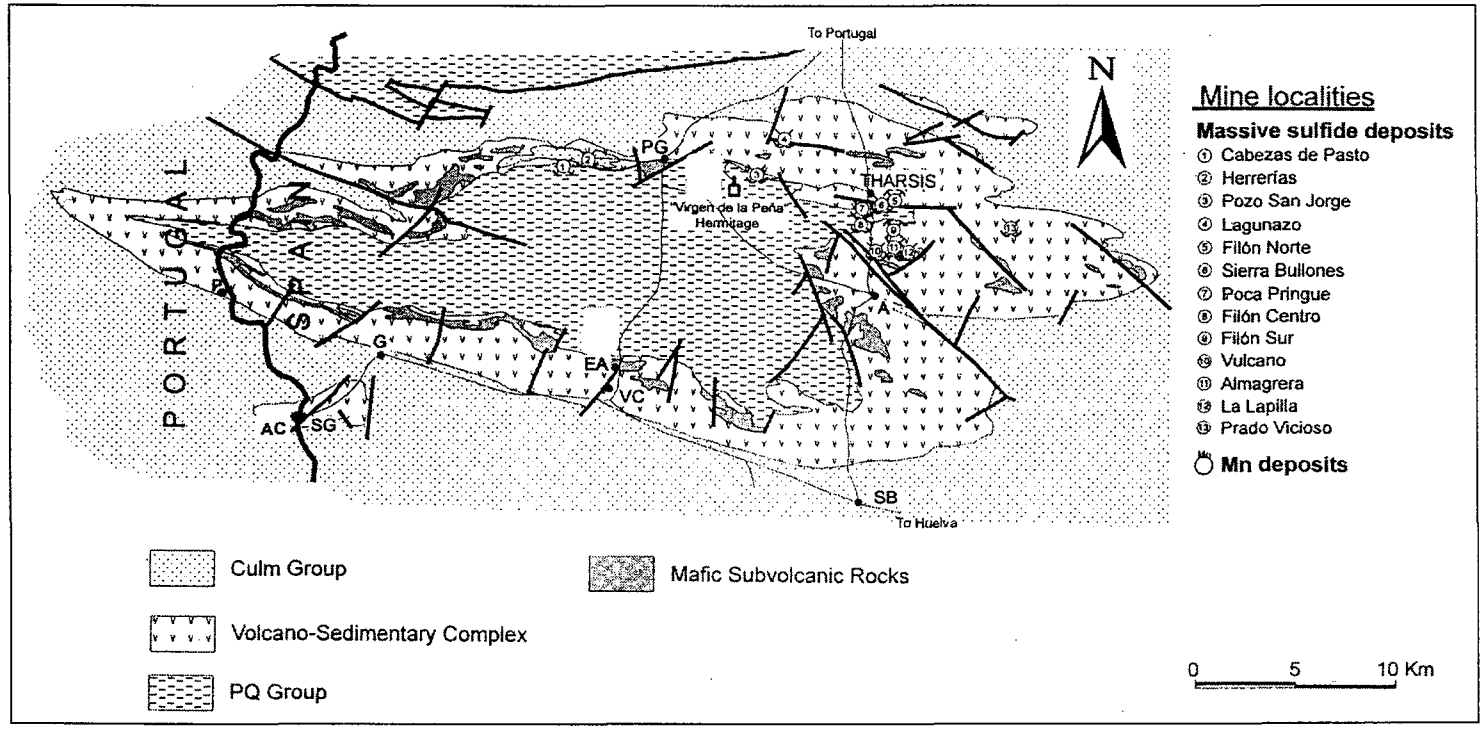


Figure II-25 : Cadre géologique de l'anticlinorium de Puebla de Guzman avec la localisation de l'amas sulfuré et des mines de manganèse. Localisations des villages ; A =Alosno ; AC= Alcoutim ; EA=El Almendro ; G=El Granado ; P=Pomarao ; PG=Puelba de Guzman ; SB=San Bartoloméde la Torre ; SG=Sanlucar de Guadiana ; VC=Vilanueva de los Castillejos.

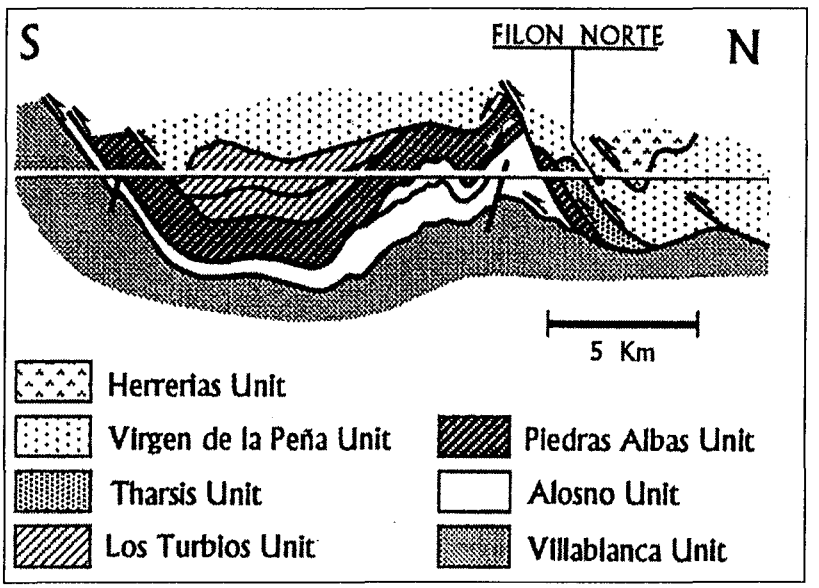


Figure II-26: Coupe schématique des différentes unités structurales de la région de Tharsis (Tornos & al., 1998).

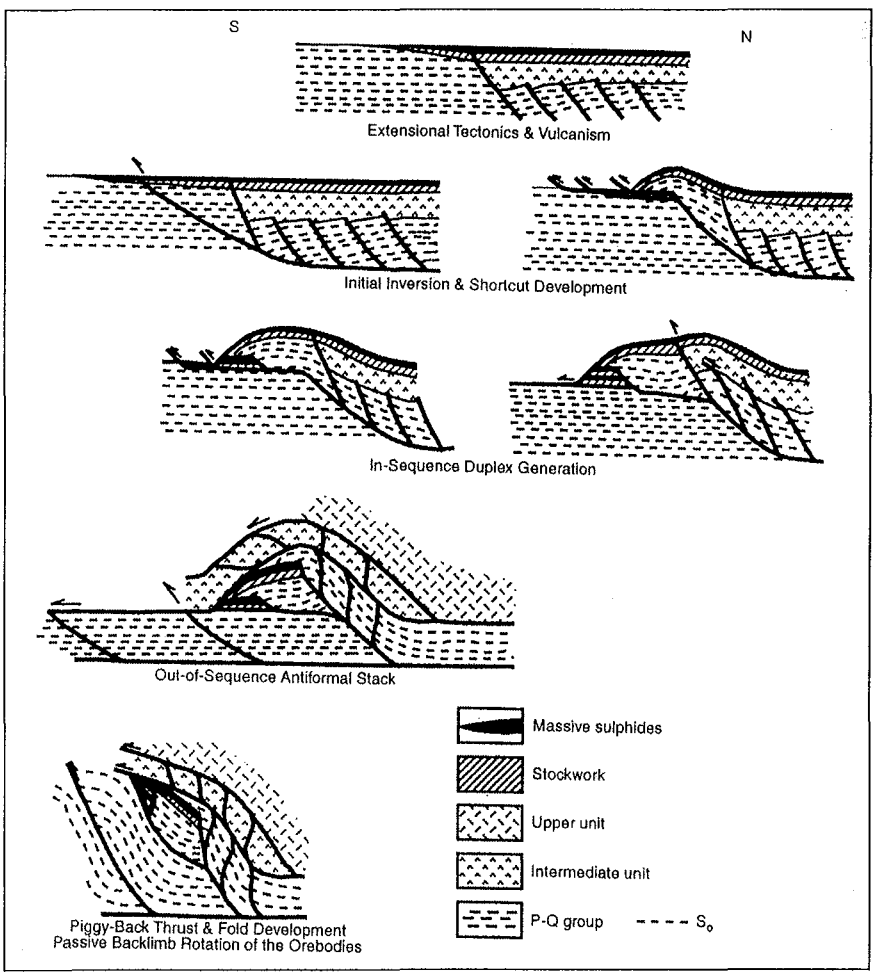


Figure II-27: Schéma décrivant les séquences tectoniques inverses et les imbrications des unités structurales (Tornos & al., 1997).

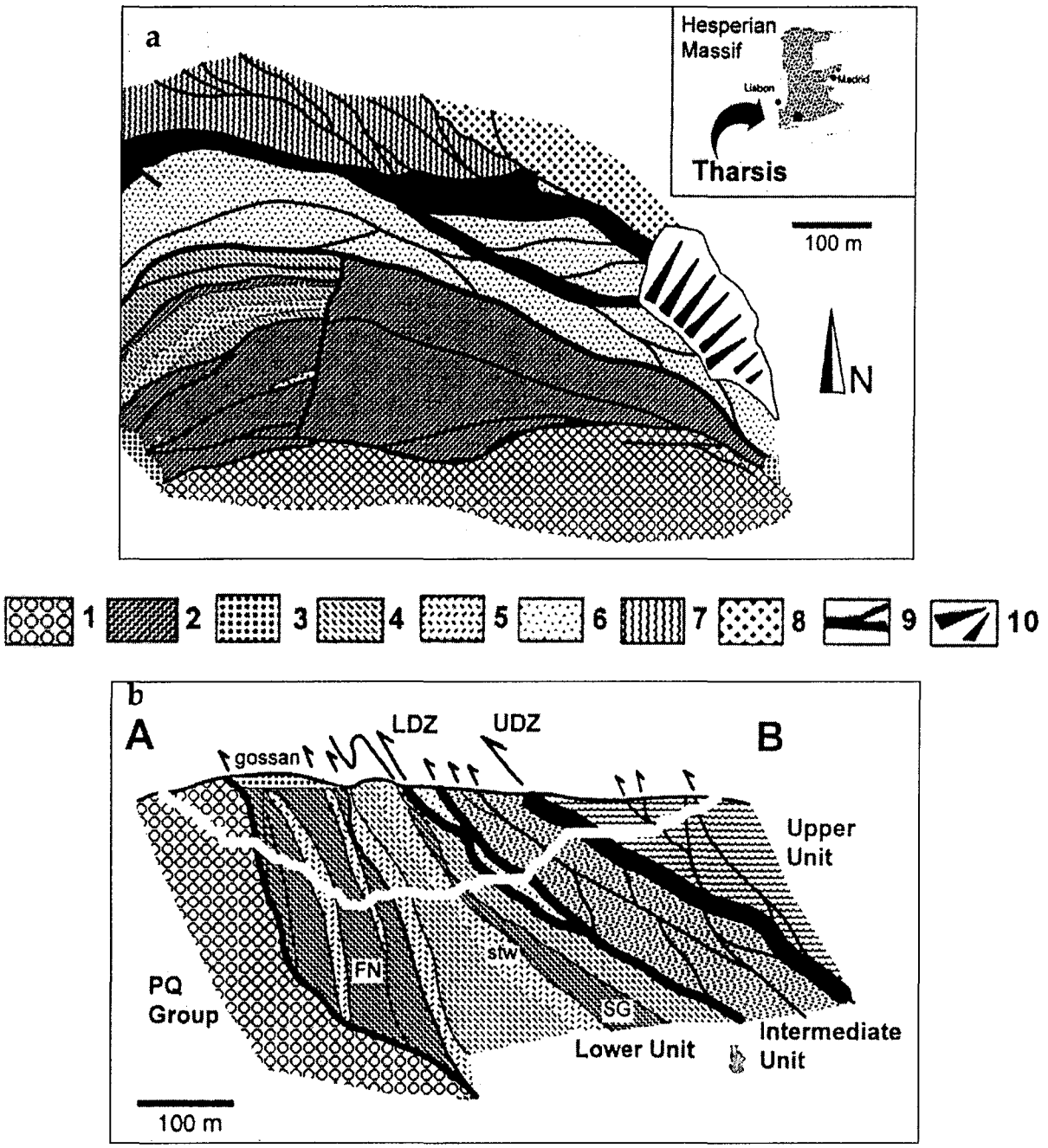


Figure II-28 : a) Carte géologique de l' « open pit » du Filon Norte modifiée de Strauss & al (1990) : 1 : groupe PQ (unité inférieure) ; 2 : sulfures massifs ; 3 : chapeau ferrugineux ; 4 : schistes argileux ; 5 : stockwerk de l'unité intermédiaire ; 6 : spilites et schistes, (unité supérieure) ; 7 : rhyolites et schistes ; 8 : sill doléritique ; 9 : bandes phyllonitiques et failles ; 10 : déblais de mine. b) Coupe schématique de l' « open pit » du Filon Norte. PQ : Groupe du PQ; FN : amas sulfuré du Filon Norte ; SG : amas sulfuré de Sans Guillermo; stw : Stockwork ; IU : unité intermediaire ; UU : Unité supérieure ; LDZ : Zone inférieure de déformation; UDZ : Zone supérieure de déformation.

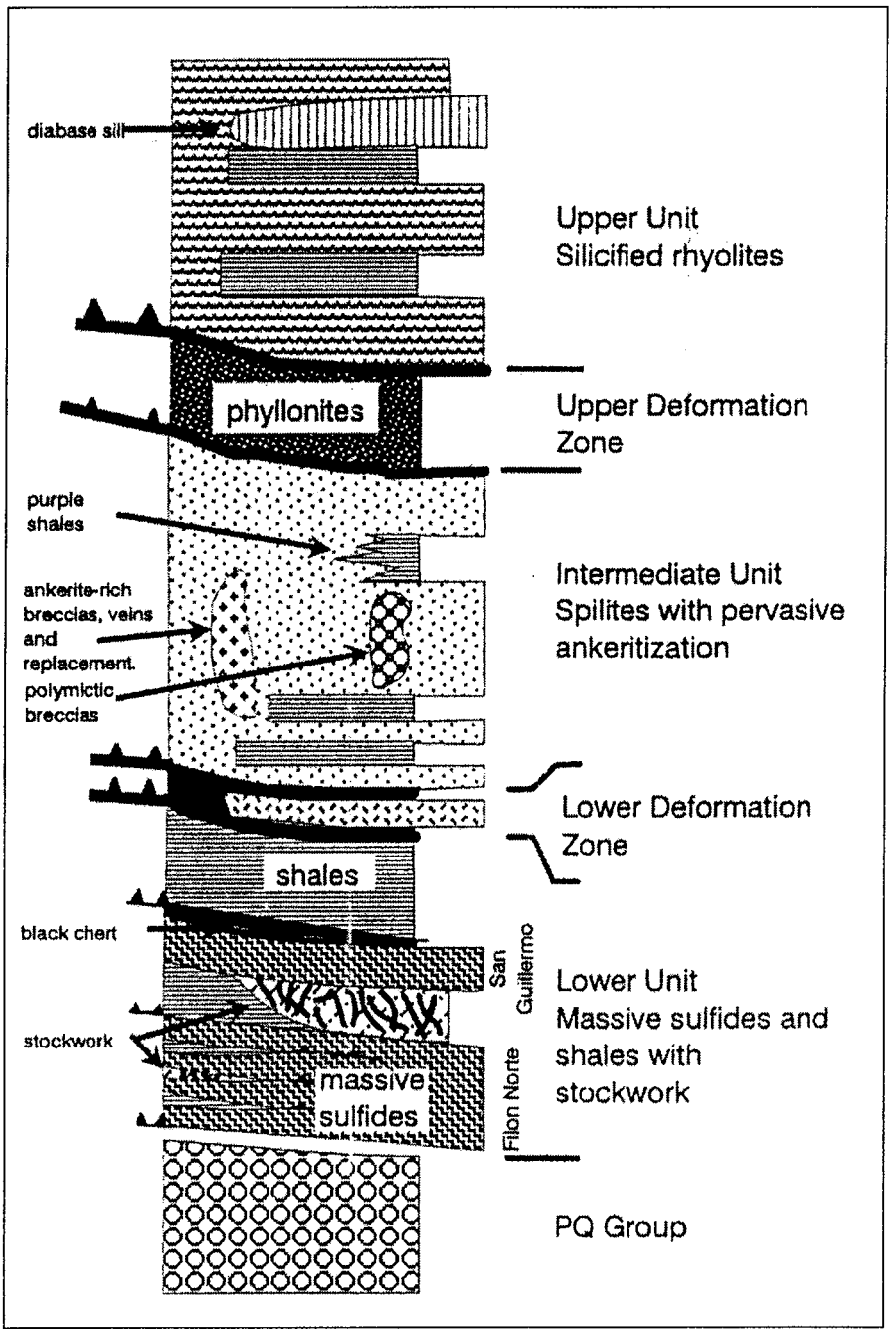


Figure II-29 : Coupe géologique du Filon Norte (Almodovar & al., 1997).

- Dans l'unité parautochtone, le PQ, est, comme partout dans la CPSI, représenté par des dépôts de plate-forme silico-clastique d'âge Dévonien, avec quelques particularités ; ainsi, à Virgen de la Peña, les faciès du PQ supérieur sont des quartzites formés près d'un rivage (fan delta), associés à des conglomérats dont certains galets sont des ferricrètes. Ailleurs, le PQ supérieur a les mêmes caractéristiques que dans le reste de la CPSI : présence de conglomérats, lentilles carbonatées et « debris flows » annonçant la fragmentation de la plate-forme. La transition PQ-VS est marquée par des shales noirs à nodules carbonatés, alternant avec des tuffites, qui marquent le début de l'activité volcanique.
- L'unité inférieure est celle qui contient les sulfures massifs (voir § b) associés à des shales noirs. Quelques lits de calcaires sont peut-être équivalents à des calcaires datés du Famennien, trouvés à 4 km à l'Ouest de la carrière de Tharsis, à la limite PQ/ VS.
- L'unité intermédiaire comprend des shales et des spilites, ainsi que des lentilles de jaspe rouge. Les spilites formaient un sill intrusif dans des sédiments encore peu consolidés (textures pépéritiques). Une altération hydrothermale précoce (car prise dans la déformation varisque) affectait les spilites (réseaux de veines et brèches à ankérite avec accessoirement des altérations à quartz, phengite, chlorite et sulfures). Les shales encaissants sont remplacés par l'ankérite et les jaspes sont convertis en cherts pyriteux (Figure II-30).
- L'unité supérieure est essentiellement felsique (dacites massive), avec des shales, des pyroclastites et des psammites subordonnées. Un sill de diabase tardif est également connu. L'existence d'une altération hydrothermale précoce est attestée par la conservation, dans une lentille tectonique, de stockwerks à chlorite et pyrite dans une dacite très silicifiée.

Les écailles sont séparées par des zones de déformation intense, en fait des phyllonites, qui proviennent de la déformation et du métamorphisme des shales. Elles sont à chlorite-séricite-m.o.-pyrite, cette dernière abondante, soit disséminée, soit en lentilles ou en veines, sigmoïdes ou boudinées. Le quartz et une ankérite anté à syn-cinématique (Figure II-31 et Figure II-32) sont également abondants. Une activité hydrothermale syn-cinématique est donc présente. D'ailleurs, dans l'unité PQ, une chloritisation irrégulière et des veinules de pyrite sont contemporaines de la tectonique chevauchante (Tornos & al., 1998). La Figure II-31 rassemble les observations relatives à la déformation ductile dans les bandes de cisaillements.

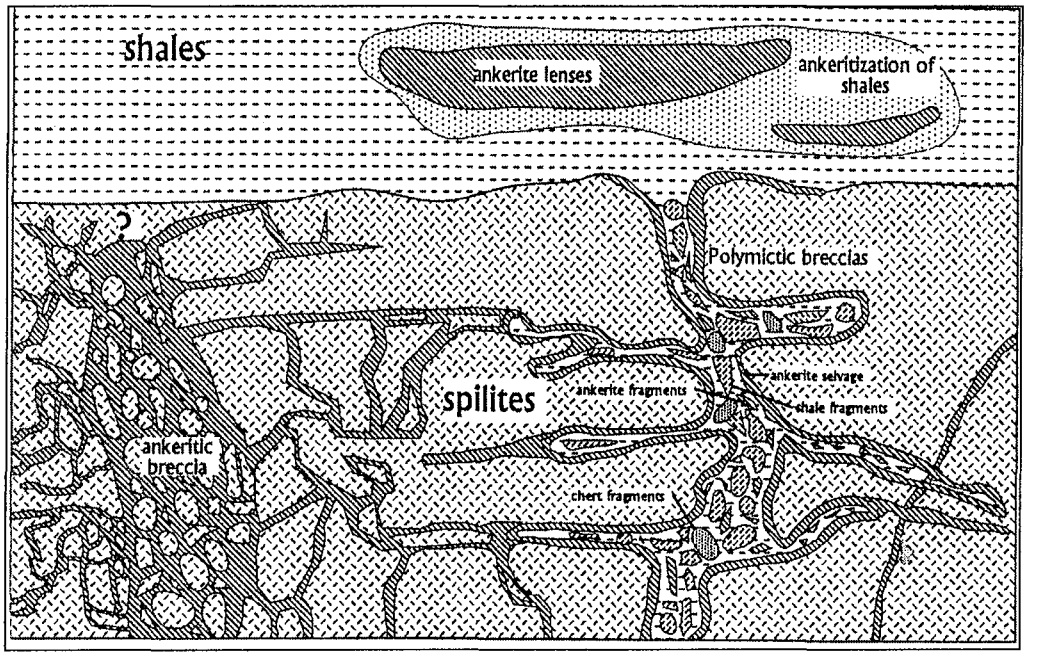


Figure II-30 : Schéma des relations entre les roches hydrothermales, les spilites et les schistes de l'unité intermédiaire avant la déformation varisque (sans échelle) (Almodovar & al 1997).

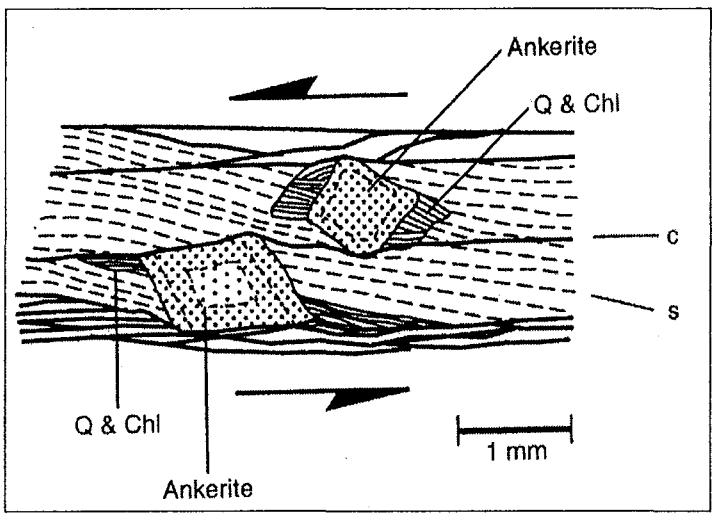
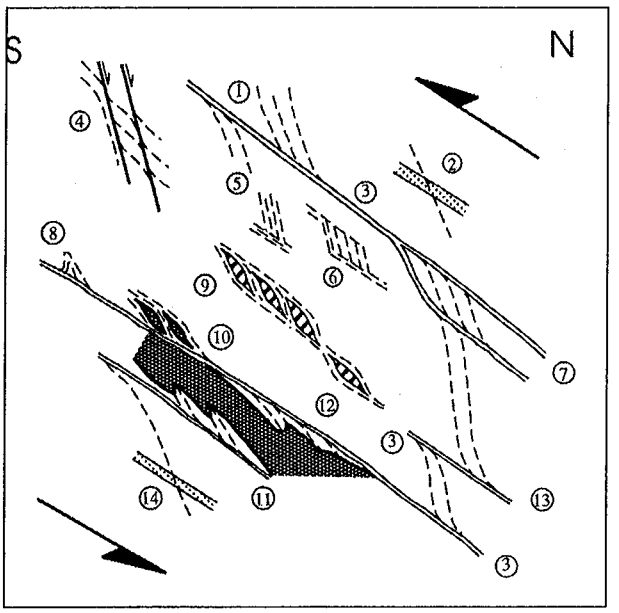


Figure II-31 : Ombres de pression asymétriques de chlorite et de quartz autour des ankérites hydrothermales dans les schistes de l'unité intermédiaire : C-S : Structures dans les schistes ; les micro-cisaillement (C) sont définis par la matière organique ; Q : Quartz ; Chl: Chlorites (Tornos & al., 1998)



1- La foliation principale devient parallèle à la faille ; **2**- Relation entre foliation et litage au toit ; **3**- Plan de faille discret en haut, en bas, et à l'intérieur de la zone de faille ; **4**- Faille normale mineure à l'intérieur de la zone de faille ; **5**- Recoupement de la foliation tectonique ; **6**-Formes sigmoïdes développées par la foliation tectonique **7**- Structure S-C à différentes échelles (de 1 à 10 m) ; **8**- Petits plis développés par la foliation tectonique **9**- Veine d'ankérite formant des boudins sigmoïdes entourés par la foliation ; **10**-Lentilles de sulfures sigmoïdes entourées par la foliation ; **11** et **12**- Plis asymétriques mineurs dans un amas sulfuré ; **13**- Plan de faille discret dans les bandes de déformations ; **14**- Relation foliation et litage au mur.

Figure II-32 : Schéma des principales structures observées dans les bandes de déformations (Tornos & al., 1998).

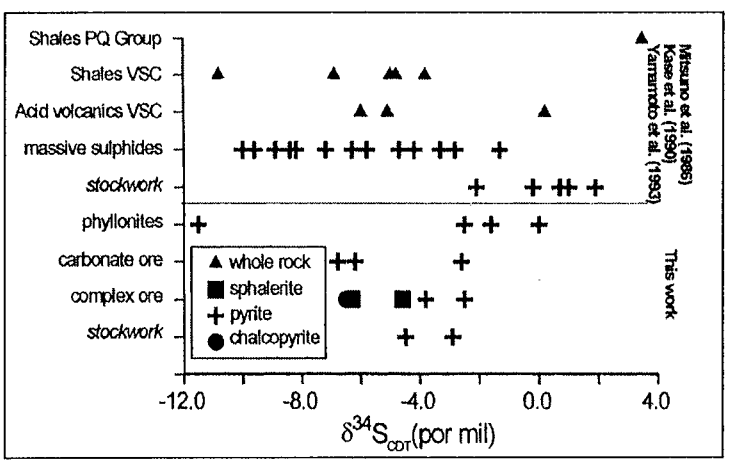


Figure II-33 : Composition isotopique du soufre dans le gisement du Filon Norte et comparaison avec les données régionales (Tornos & al., 1998).

5.1.2 Description de l'amas sulfuré

Avant la découverte d'un stockwerk, le gisement de Tharsis était considéré comme un gisement distal (3 sur la Figure II-13), formé par des boues sulfurées glissées (slumps) dans la partie euxinique du bassin VS. Cette idée se fondait surtout sur l'étude du Filon Norte, où un minerai rubané (aujoud'hui épuisé) montrait de belles figures de déformation syn-sédimentaires (grano-classements, failles, syn-sédimentaires, slumps). Le stockwerk, sur schiste noir chloritisés, est associé à la lentille de San Guillermo.

a. Morphologie de l'amas

La morphologie de l'amas de Tharsis est difficile à reconstituer, car dans l'unité inférieure, il y a jusqu'à 7 écailles, limitées par des phyllonites (anciennes lames de schistes) et des veines syn-tectoniques à quartz-pyrite.

Cependant, au toit de la lentille de San Guillermo, on trouve un niveau continu de cherts noirs, de 20 à 80 cm de puissance ; comme des lambeaux de cherts semblables se trouvent au-dessus d'autres couches pyriteuses, on peut penser qu'il s'agissait initialement d'un corps unique, que la tectonique varisque a démembré.

Partout sous la lentille de San Guillermo, on trouve, dans une zone de chloritites (ripidolite) à pyrite disséminée (sous forme d'ellipsoïdes résultants de la coalescence de cristaux subautomorphes), des réseaux de veines riches en pyrite et pauvres en quartz, l'ensemble étant schistosé et déformé, ce qui prouve qu'il s'agissait bien d'un stockwerk d'alimentation.

En dehors des faciès rubanés du Filon Norte, l'amas sulfuré comprend : un minerai massif mal stratifié, avec des pyrites colloformes ("proximales") ou framboïdales ("distales") ; des sulfures considérés comme re-sédimentés (pyrite et shales associés de façon "cahotique") ; un minerai carbonaté (spécifique à Tharsis), formé par des corps irréguliers où des fragments anguleux à pyrite et sidérite litées sont contenus dans une matrice plus grenue, également à pyrite et sidérite.

b. Textures des minerais

Les assemblages minéraux observés à Tharsis sont plus ou moins affectés par la déformation et le métamorphisme varisques, dont les effets sont toutefois, selon les auteurs, globalement limités. Ainsi, selon Tornos & al. (1998) :

- dans les veines du stockwerk, la pyrite se trouve en grains automorphes à

subautomorphes (0.1-2 mm), en syncroissance avec des minéraux Co-As-Fe-S abondants (cobaltite, alloclasite, glaucodot, arsénopyrite, et löellingite). L'or est présent en micro-inclusions (1-5 μm). Ces minéraux sont affectés par la tectonique : fracturation, mylonisation (peu fréquente), textures de "pull apart" et ombres de pression (à quartz, phengite, chlorite). La déformation est synchrone avec la croissance de cristaux automorphes d'une pyrite souvent zonée. Ces minéraux fragiles sont cimentés et remplacés par des minéraux au comportement plus ductile, ce que Tornos & al. (1998) interprètent plus comme un résultat de la déformation que comme la preuve d'une succession d'événements hydrothermaux, contrairement à Marcoux & al. (1996).

- Dans l'amas massif, on observe encore de nombreuses structures primaires ; outre les minerais rubanés à figures sédimentaires, il y aurait :

* Le minerai carbonaté, où de fins lits infra-millimétriques de sidérite et de pyrite, sub-parallèles, sont anastomosés, et inclus dans des zones bréchiques à pyrite et sidérite grenues, ce que Tornos & al. (1998) interprètent comme le résultat de la compaction diagénétique de minerais rubanés précoces. On signale aussi l'existence d'oolithes à alternances de couches à pyrite et à sidérite.

* Le "minerai complexe", rubanement millimétrique de pyrite et de sphalérite (± galène), qui est clairement affecté par la tectonique.

* Le minerai pyriteux, le plus fréquent, où le rubanement minéralogique est fruste, mais où on peut trouver soit des lits fins d'autres sulfures, soit des horizons plus ou moins continus à fragments anguleux et de taille variable de sulfures à grain fin et à textures sédimentaires, interprétées comme des brèches sédimentaires. Des fragments (≤10 cm) de schistes, silicifiés et sans clivage apparent, sont également présents et soulignent eux aussi le litage.

* Les textures colloformes et framboïdales, interprétées respectivement comme "proximales" et "distales" (par rapport aux évents hydrothermaux), coexistent souvent à l'échelle de l'échantillon, ce qui soulignerait l'importance et la fréquence de phénomènes de resédimentation dans un environnement tectonique actif.

* Enfin, Tornos & al. (1998) notent que les micro-inclusions de chalcopyrite sont assez rares dans la sphalérite précoce, ce qui prouverait qu'à Tharsis, l'événement cuprifère de haute température n'est pas significatif.

Des structures tardives, mais diagénétiques, se seraient superposées à ces textures précoces et seraient à l'origine du minerai le plus fréquent, où les microtextures sont détruites et où ne subsistent que les rubanements mésoscopiques : la pyrite y est en

agrégats de cristaux automorphes et subautomorphes (50-400 µm), et c'est là que se trouvent tous les minéraux accessoires, soit inclus dans la pyrite (petits cristaux d'arsénopyrite automorphe), soit en ciment, avec les sulfures des métaux de base : tétraédrite, bournonite, ménéghinite, bismuthinite, cubanite, plus la cassitérite, pour ne citer que les plus fréquents. Pour Tornos & al. (1998), ce type d'assemblage résulte de l'expression diagénétique de minéraux et/ou d'éléments camouflés dans les minéralisations précoces.

Les recristallisations "clairement métamorphiques" se réduiraient à la formation de textures granoblastiques, dans les assemblages à sphalérite et galène : porphyroblastes de pyrite, expression de la magnétite et de la cassitérite ; et au phénomène de "grain coarsening" dans les zones pyriteuses : les gros cristaux de pyrite contiennent alors des micro-inclusions de pyrrhotite, galène, chalcopyrite, etc. La pyrrhotite serait ainsi caractéristique des textures métamorphiques ; d'ailleurs, dans les zones tectonisées, la pyrite peut être remplacée par l'association pyrrhotite-magnétite.

La déformation est concentrée dans des couloirs discontinus, ou un rubanement tectonique se surimpose aux rubanements précoces. La pyrite y est cataclasée, associée à la sphalérite (à micro-inclusions de chalcopyrite) et à la chalcopyrite, qui se concentrent dans les ombres de pression.

c. Modèle génétique

Source des fluides : les compositions isotopiques :

- Le gisement de Tharsis est le seul de la CPSI où les sulfures des lentilles massives ont des valeurs presque systématiquement négatives de $\delta^{34}S$: -11.5 à + 1.3 ‰. Ces valeurs sont très voisines de celle des sulfures des schistes encaissants (-10.7 à + 3.7 ‰) et indiquent que le soufre provient de la réduction bactérienne de sulfates marins. Les compositions de la pyrite des stockwerks sont beaucoup plus « normales » (-4.5 à + 1.9 ‰) et suggèrent que le soufre y provienne plutôt du lessivage des roches sous-jacentes ; les roches volcaniques hydratées ont des $\delta^{34}S$ entre –6.0 ‰ et 0.4 ‰, on ne dispose, pour le PQ, que d'une seule mesure (à 3.5 ‰).
- Les compositions isotopiques du carbone et de l'oxygène ont été mesurées sur les carbonates. Les températures estimées (^{18}O) sont basses : 70 à 120 °C (100 à 250 °C dans les parties les plus profondes du système). Le $\delta^{13}C$ estimé pour le fluide est compris entre –15.5 et –7.9 ‰ et indique clairement une source organique pour le

carbone.

Sur la base de la reconstruction du système de Tharsis dans son état avant toute déformation (Figure II-34), on peut penser que la minéralisation résulte de la décharge peu chenalisée d'un fluide de « basse » température (une eau de mer évoluée), dans un bassin euxinique, d'où le rôle majeur tenu par l'activité bactérienne dans la précipitation des sulfures. Dans ce bassin peu profond, pour de telles températures, l'ébullition pouvait être fréquente. La zone d'ébullition pouvait correspondre au niveau des brèches à ankérite dans les spilites. La combinaison de tous ces facteurs (abondance des shales noirs, basse température et ébullition épisodique) expliquerait, selon Tornos & al. (1998) les enrichissements en Au-Co-Bi qui caractérisent le stockwerk de Tharsis.

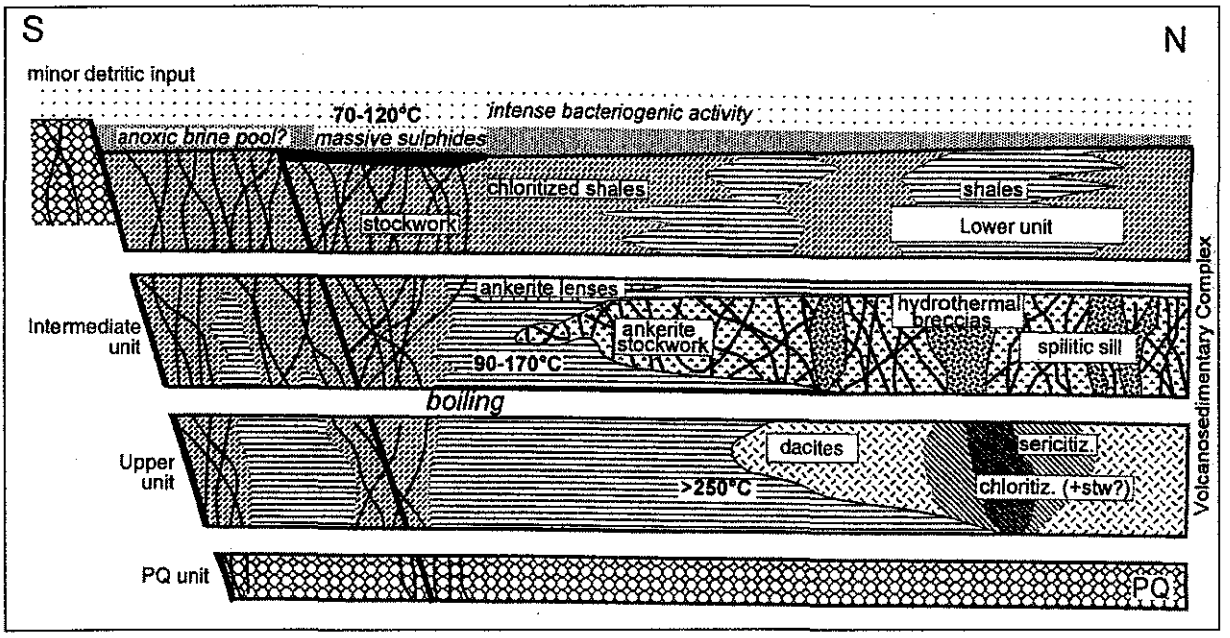


Figure II-34 : Reconstruction paléogéographique proposée du bassin, durant le processus de formation des minerais. L'épaisseur totale de la séquence est probablement moins de 200 m. (Tornos & al 1998).

5.2. La Zarza

5.2.1 Introduction

Le gisement de La Zarza est l'un des plus gros amas sulfurés massifs de la ceinture Pyriteuse Sud Ibérique. Il est situé à 6 km au nord du village de Calana, dans la portion Espagnole où la série intermédiaire est très mince et la série Culm apparaît souvent à 20 m au-dessus du minerai.

Associé à Rio Tinto et Tharsis, ils constituent le plus grand dépôt de sulfures massifs connu dans cette région. Il s'étend sur 2900 m de long et un maximum de 250 m de large avec une profondeur de 300 m. Il contient plus de 100 millions de mètres cube de minerais, 40 millions de mètres cubes ont été exploités. La réserve actuelle est estimée à 60 millions de mètres cubes.

Ce minerai est exploité depuis 1500 B.C par des Pheniciens et surtout par des Romains.

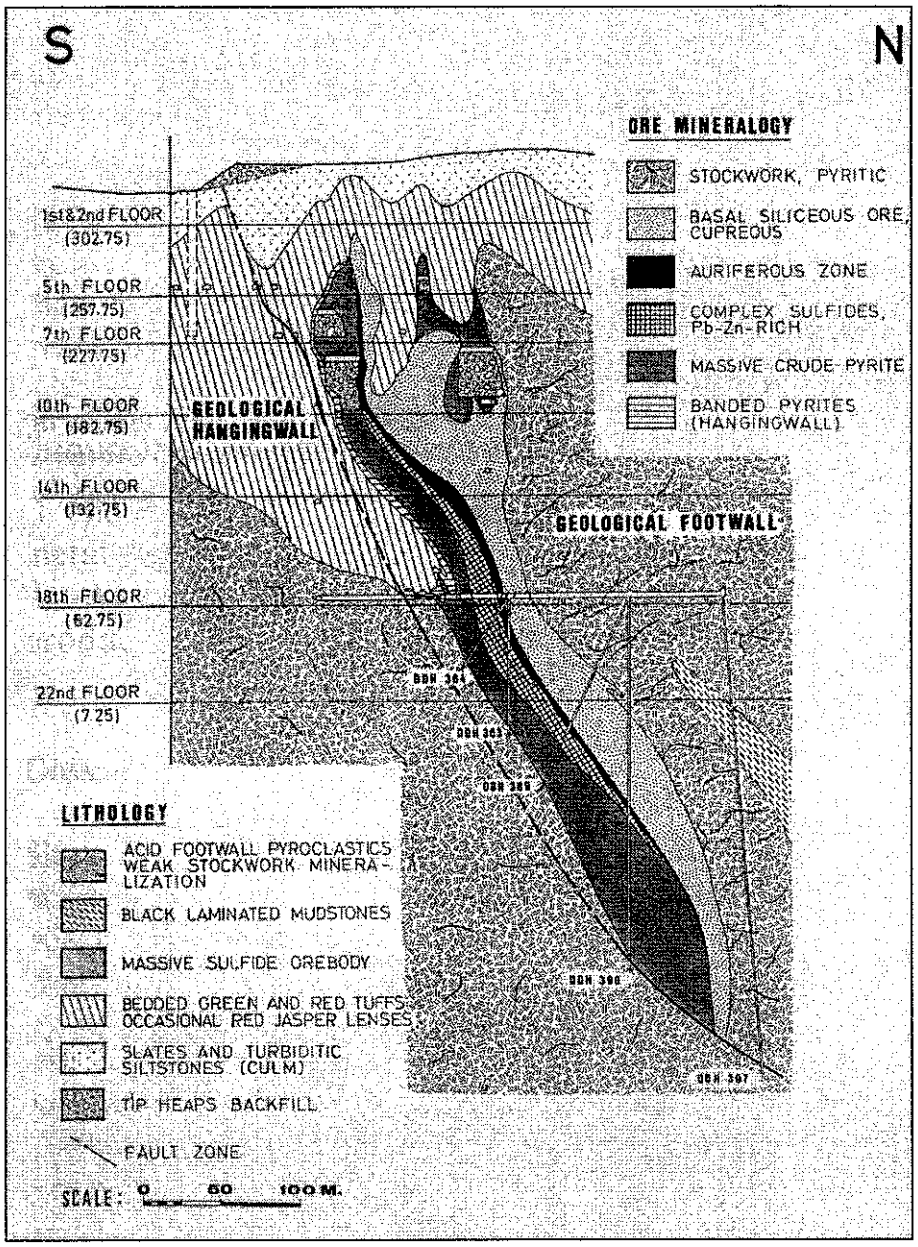


Figure II-35 : Coupe schématique de l'anticlinal de La Zarza

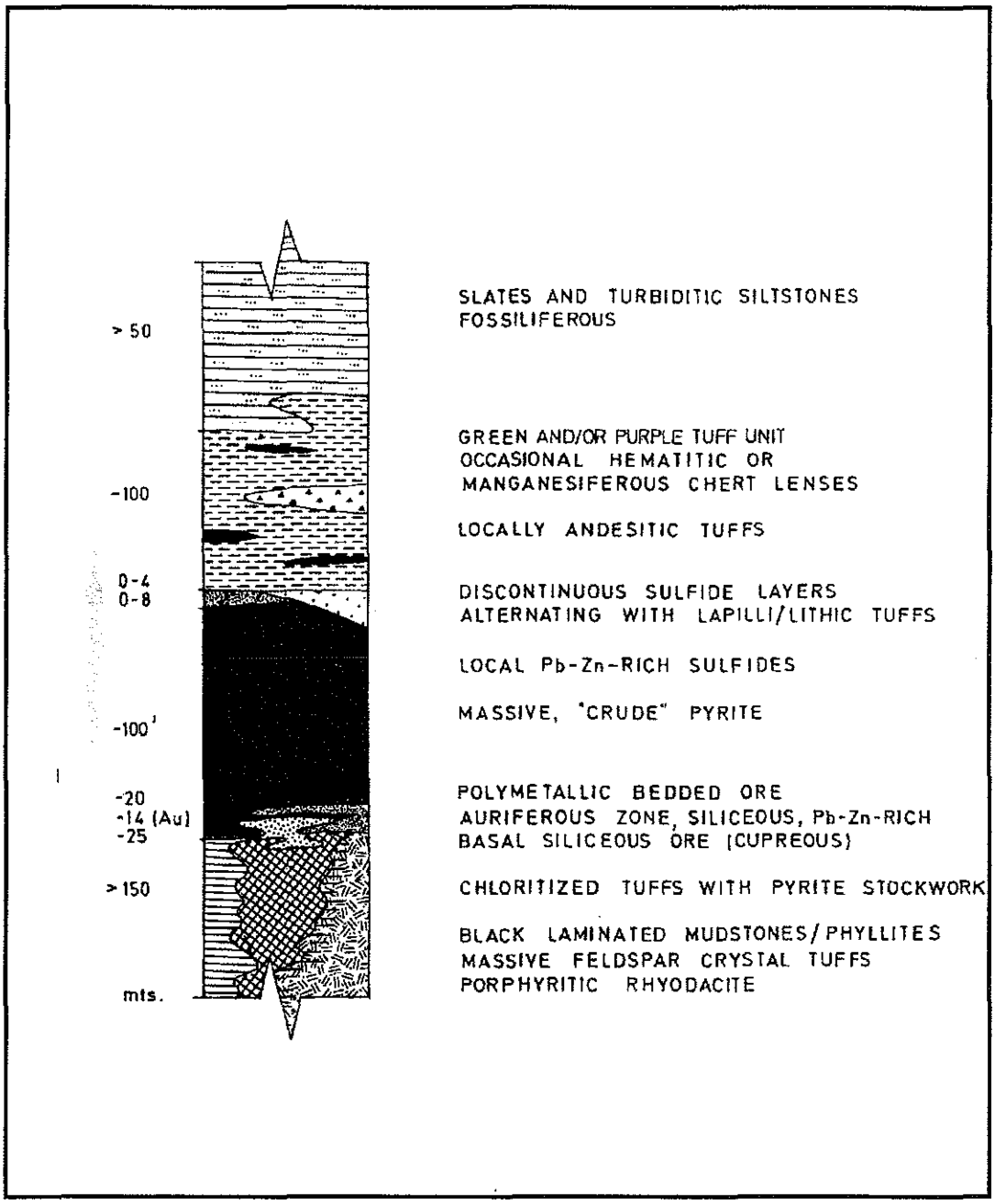


Figure II-36 : Lithostratigraphie de la région de La Zarza (Strauss & al. 1990)

5.2.2 *Description de l'amas*

Le gisement de La Zarza est dans une structure synclinale renversée, à fort pendage N (60-80), dont le flanc sud est laminé par un chevauchement . L'amas s'étend sur 2900 m d'Est en Ouest, sur 250 m de large et 120 m de puissance. La séquence lithostratigraphique locale comprend (Figure II-36), du « mur » vers le toit

- Des tufs felspathiques massifs (rhyolites et rhyo-dacites) et des tufs chloritisés ; des « blackshales » finement lités s'intercalent dans les tufs acides.

- Un stockweck siliceux, minéralisé, surtout développé sous un minerai siliceux cuprifère basal (Silicatado)

* L'amas pyriteux massif, surmonté d'un mince niveau où alternent lits de tufs à grains fins et lit sulfurés à métaux de base.

* Des tufs très bien stratifiés, verts et rouges (« purple »), avec des fragments lithiques « lapilles » et des lentilles de chert à hématite qui passent continuellement au « Culm » fossilifère

Il existe une minéralisation disséminée dans les roches du mur. La dissémination sulfurée dans les volcanites acides est très discrète ; celle qui s'exprime dans les shales noirs est plus évidente. Il s'agit essentiellement de pyrite associée à la chalcopyrite. La teneur en cuivre de ces roches est inférieure à celle des minerais. Ces sulfures disséminés s'ordonnent en petit amas polycristallins, boudinés dans la foliation des shales. Ils sont donc anté-tectoniques mais aucun critère certain ne permet de préciser si, à l'origine, ces sulfures étaient syn-sédimentaires, ou s'ils ont été introduits dans les shales par voie hydrothermale, postérieurement à leur dépôt et avant la tectonogenèse hercynienne. Notons que l'étude de ces shales chloriteux par F. Aye en 1974, a montré l'existence de vitroclaste et de minéraux barytiques. Ces critères permettent d'attribuer une origine sédimentaire à ces shales chloriteux et non une origine par remplacement d'une roche préexistante comme à Rio Tinto ou à San Miguel. A La Zarza, une partie du stockwerk est postérieure à la mise en place de la minéralisation. Les teneurs en or restent faibles dans le stockwerck. L'or est essentiellement concentré dans le minerai siliceux, sous forme de grains d'électrum (3-10 μm), généralement associé à l'arsénopyrite La concentration maximale se localise entre minerai siliceux et pyriteux (Figure II-35), elle atteint 5 ppm en Au.

CHAPITRE III

Les assemblages minéraux et leurs relations avec la déformation

III. MISE EN EVIDENCE DES PARAGENESES ANTE, SYN ET POST-CINEMATIQUES

La Figure III-1, montre l'emplacement des différents échantillons étudié dans la Province sud Ibérique.

1. Introduction

L'étude minéralogique des gisements de Tharsis et de la Zarza a permis d'identifier différentes paragenèses et de les relier aux différentes générations de quartz. L'identification préalable des minéraux métalliques a été réalisée au microscope polarisant en lumière réfléchie et en lumière transmise. Par ailleurs l'étude au microscope à balayage (MEB) (à l'université de Nancy I) en électrons secondaires ou rétrodiffusés a permis de confirmer la nature des minéraux reconnus au microscope optique.

On cherche à caler les assemblages minéralogiques par rapport aux différentes phases de déformation (S1-S2). L'idée directrice est de recaler la quartzogenèse par rapport à S1-S2, puis de situer les minéraux associés par rapport au quartz. Au total, on parvient à encadrer les sulfures et les minéraux associés (phyllosilicates et carbonates) par des stades soit de déformation, soit de dépôt de quartz.

Les échantillons étudiés sont aussi ceux étudiés pour les inclusions fluides. Les cartes d'échantillonnages sont disponibles dans le paragraphe 5-2 du chapitre IV.

Rue du Jardin Botanique
54600 VILLERS-LES-NANCY

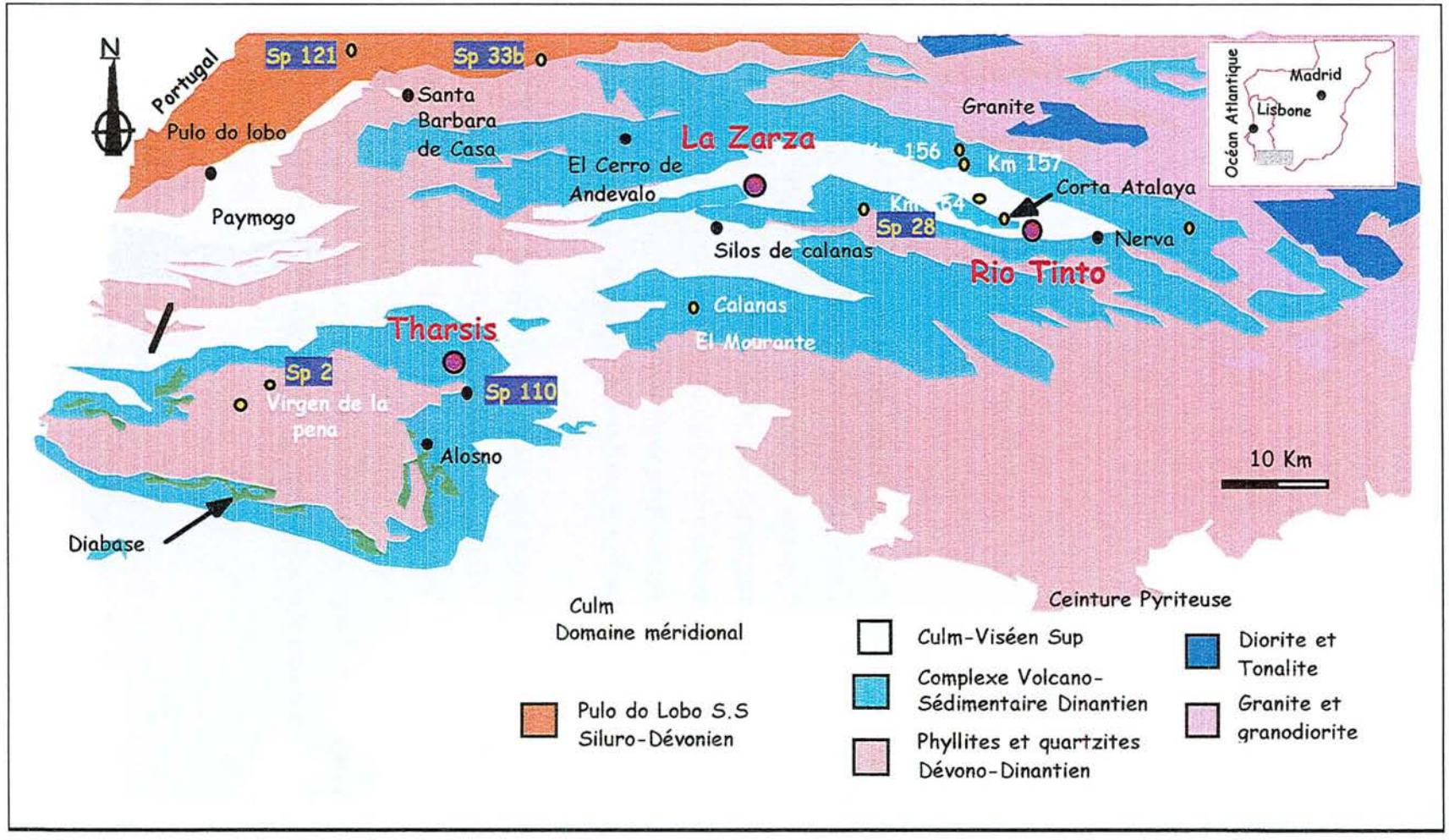


Figure III-1 : Position des différents gisements étudiés dans la province sud Ibérique

2. Tharsis

Les échantillons étudiés proviennent :

• du stokwerck au mur stratigraphique de l'amas du filon Norté (essentiellement , échantillon du sondage THA/15 et THA/12).

• De ce même stokwerck dans la zone de passage du chevauchement de l'amas filon Norté sur le PQ (THA 15/120).

•Du compartiment chevauchant sur l'amas San Guillermo (THA/3 et THA/4 ; THA 3B, en particulier, est un stokwerck de quartz apparemment syn-cinématique (Cathelineau M., comm. orale).

Par rapport à la déformation ductile, on montre l'existence de trois assemblages majeurs : anté, syn et post-cinématique. Trois générations de quartz (QI, QII, QIII) jalonnent ces trois stades. On aboutit ainsi à la succession paragénétique suivante (Figure III-2).

2.1. Assemblage anté-cinématique

2.1.1 Le quartz précoce QI

La plus grande partie du quartz du stockwerk (QI, laiteux) est clairement affectée par la déformation ductile, qui se manifeste par les microstructures classiques (Baker, 1990). Au microscope, cette déformation ductile est marquée par des microstructures telles que l'extinction onduleuse, nettement marquée, et la déformation lamellaire, localement observée au sein des grains de quartz (Planche III-1 a). L'observation fréquente de subgrains et de grains recristallisés (de dimensions nettement plus petites), caractéristique du phénomène de recristallisation, traduit une évolution progressive du cisaillement ductile (Baker, 1990). Dans les zones où l'intensité de la déformation est plus importante, naissent des agrégats de grains très fins (granulations). La comparaison avec l'encaissant, où s'expriment souvent les deux schistosités plus ou moins orthogonales décrites par Onézime (2001), montre que les QI ont subi toute la séquence de déformation ductile. Localement, on observe dans l'échantillon THA 12-111,40 des associations de quartz et de carbonates (ankérite) en filonnets et veines, qui sont également précoces : filonnets microplissés affectés de fentes de tension à quartz fibreux (QII).

2.1.2 La pyrite I précoce

La plupart de la pyrite est antérieure à la déformation, comme le montre le développement systématique d'ombres de pression et de « pull apart » souvent

spectaculaires (Planche III-2 a). Il existe souvent deux systèmes orthogonaux de fibres développées successivement. Il ne s'agit généralement pas (et cela est vrai aussi pour La Zarza, voir plus loin) de la croissance de « *face controlled fibres* » (Ramsay et al, 1983), comme le prouvent les faits suivants :

- Les deux familles de fibres sont surtout visibles quant deux schistosités (S1 et S2) s'observent dans l'échantillon.

- Elles sont parallèles aux schistosités et leur ordre d'apparition est le même que celui des schistosités.

- Le développement de deux familles de fibres n'est pas systématique, certains cristaux en montrent une, et d'autres, l'autre, d'autres enfin les deux.

- La famille la plus précoce peut être déformée pendant le développement de la deuxième.

- Enfin le développement de deux familles s'observe aussi bien sur des cristaux automorphes où le résultat peut donc ressembler aux « *face controlled fibres* » que sur des agrégats pyriteux aux forme plus confuses (où il ne peut donc être question d'un « contrôle par les faces »).

- Il semble donc démontré que, comme le QI, les pyrites I ont subi toute la déformation ductile. Dans les échantillons THA 12/143,85 et THA 12/111,20, une cobaltite est également précoce suivant le même critère (*cf 2.5*).

2.1.3 Phyllosilicates précoces : Chlorite I , Phengite I

Il existe aussi des phyllosilicates hydrothermaux, affectés par la déformation ; par exemple

- dans les échantillons THA 15/39 et THA 2, on observe des auréoles de chlorites autour des veines à pyrites (Planche III-3 a).

- dans l'échantillon THA 12/111,40 on observe de la phengite en couloirs, isolant des noyaux de carbonates (anciens filonnets).

- dans l'échantillon THA 15/39 une chloritite est affectée par les deux schistosités .

2.1.4 Carbonates précoces

Des carbonates précoces ont été observés dans l 'échantillon THA12/143,85 : il s'agit d'ankérite, en noyaux polycristallins découpés par la schistosité, ou en association étroite avec QI.

2.2. Assemblage syn-cinématique.

2.2.1 Le quartz QII

Outre les fibres de quartz des ombres de pression et des « pull aparts » autour des pyrites I (Planche III-1 b), on peut observer des veinules de quartz fibreux au sein des veines de QI. Plus rarement, des veines néoformées (QII) peuvent être observées : par exemple dans la matrice siliceuse microcristalline exempte de déformation visible de l'échantillon THA 3B. Dans ce cas favorable, deux réseaux, à ouvertures sub-orthogonales, peuvent être observés (QIIa et b) ; ils sont séparés par un épisode de fracturation hydraulique, dont les quartz palissadiques subissent une déformation plastique liée à l'aplatissement synchrone de QII b.

2.2.2 Chlorite II

Les chlorites II se présentent sous forme de fibres (ombres de pression) le long des grains de pyrite (Planche III-3 a). Les chlorites II y sont le plus souvent associées à des quartz QII. Elles peuvent aussi être l'objet de tapissage le long des veines à quartz (Planche III-4). Dans l'échantillon THA 3B, une chlorite microfissurale recoupe les quartz de fracturation hydrauliques inter QII a & b, mais est clairement déformée par l'aplatissement synchrone de QII b : c'est donc aussi une chlorite II.

2.3. Assemblage tardi-cinématique.

2.3.1 Le quartz QII-III

Ponctuellement un recuit affecte le quartz QI déformé plastiquement, qui tend donc à effacer les textures de déformation ductile (Planche III-1 c). Ce quartz QII-III est vraisemblablement tardi-cinématique. La même tendance à la recristallisation peut affecter les quartz fibreux QII, dans les ombres de pression ou dans les veines.

2.3.2 Les phyllosilicates tardi-cinématiques

Dans les quartz QI, on voit parfois des veinules à chlorite ou phengite, qui semblent recouper des figures de dissolution plastique, mais s'insinuent le long de certains joints de grains, et exhibent fréquemment des allures de joints stylolitiques. Parfois, des agrégats de vermicules de chlorite ou même des tapissages de chlorite en parois des veines QI, accompagnent ces veinules (Planche III-4). C'est le cas de THA 15/30,20, où l'on peut voir que :

-les vermicules sont localement écrasés, esquissant même une foliation;

-les chlorites des parois sont faiblement déformées, mais moins, apparemment que le quartz QI.

Cet ensemble de faits suggère l'existence d'un épisode hydrothermal à la fin de la déformation (chlorite et phengite II-III).

2.4. L'assemblage post-cinématique

2.4.1 Le quartz QIII

QI, QII et QII-III sont localement oblitérés par un quartz mosaïque hyalin, exempt de déformation plastique, formant des microgéodes (QIII). On trouve aussi ce quartz QIII sous forme de réseau fissural parcourant les sulfures précoces ou recoupant le quartz QI (Planche III-1 d).

2.4.2 Les sulfures polymétalliques tardifs et l'or

Très souvent, les micro-géodes QIII sont colmatées par des sulfures correspondant à la paragenèse polymétallique classique, comprenant la chalcopyrite, la bismuthinite, la sphalérite, les sulfosels du groupe tétraédrite/tennantite, le bismuth natif, la galène et l'or natif (Planche III-5). Les mêmes minéraux s'observent en microfractures ou cimentent des brèches dans QI et surtout dans les pyrites I. Quelques minéraux rares ont été rencontrés dans l'échantillon THA 12/111,40 : un tellurure de Bi, et un sulfosel de (Pb, Bi, Sb, S), non identifiés.

Trois minéraux méritent une mention spéciale :

- La sphalérite : elle est peu fréquente, et se rencontre plus souvent en association avec la pyrite I dans des micro-géodes de QIII. Quant elle est associée à la pyrite I, son caractère post-cinématique est assuré par le fait qu'elle oblitère la schistosité (quant elle existe) et est associée à une phengite hydrothermale non déformée (phengite III) (Planche III-6).

- La pyrite : une pyrite automorphe post-cinématique (pyrite III) est fréquente, elle n'est pas recoupée par la chalcopyrite, mais semble antérieure à la galène (Planche III-2).

- La minéralisation aurifère a été rencontrée dans la pyrite et plus rarement dans la chalcopyrite. Elle est souvent associée à la galène et/ou à la sphalérite. Elle se présente sous forme disséminée en très petites inclusions. L'or et la galène, peuvent aussi se trouver en dissémination dans les stylolithes soulignés de veinules de phengites.

2.5. Le problème des arsénopyrites

L'arsénopyrite n'a été observée que dans les échantillons THA 12/111,40 et THA 12/143,85 dans un contexte riche en carbonates précoces. Elle s'y présente, soit en petits cristaux automorphes ou subautomophes, plus ou moins disséminés, soit en gros cristaux avec une taille pouvant atteindre 250 µm, souvent xénomorphes, qui semblent le plus souvent provenir d'un remplacement de la pyrite I (Planche III-7 a et b). Les petits cristaux sont tardifs par rapport à la déformation ductile (Planche III 7), en effet :

-Ils jalonnent des couloirs, soit plus ou moins sécants sur les figures de déformation : THA 12-111,40, où ces couloirs traversent les fentes et ombres de pression QII (Planche 7 c et d), soit parallèles à la schistosité : THA 12 143,85, où les arsénopyrites paraissent généralement recouper la schistosité à l'emporte-pièce.

- Mais, en même temps, les petits cristaux montrent fréquemment des enrobages par des phengites apprimées sur leurs faces, qui peuvent évoquer des ombres de pression (Planche III-8 c), néanmoins beaucoup moins développées que celles qui affectent les pyrites I. On peut donc conclure que les arsénopyrites n'appartiennent pas à la paragenèse précoce et que comme les chlorites II-III du paragraphe 2.2.2 elles sont tardi cinématiques.

Il n'est pas rare de trouver, autour des gros cristaux de cobaltite, un liséré de quartz qui les isole du contexte fibreux Q II, et où les cristaux semblent également apprimés sur les faces cristallines (Planche III-8 d). Dans la mesure où ce phénomène ne s'observe jamais autour des pyrites I, cette observation pourrait jeter un doute sur la détermination du caractère précoce de la cobaltite : on pourrait en effet imaginer que la cobaltite ait en réalité remplacé la pyrite I, et que, comme les arsénopyrites, elle soit tardi-cinématique, n'ayant enregistré (sous forme de liséré quartzeux) que le même incrément de déformation qui affecte les arsénopyrites. Néanmoins, une observation attentive des images MEB montre que le développement de ces lisérés quartzeux est lié à des surcroissances d'arsénopyrite (Planche III-8). La cobaltite est donc bien un minéral précoce.

2.6. Existe-t-il un or précoce exprimé ?

L'or natif a pu être observé dans l'échantillon B 98-184, qui provient de la «corta » de Tharsis, qui montre des niveaux de pyrite rubanée précoce, où, justement, se trouve l'or. Le problème de l'âge relatif de cet or peut donc être posé. Dans l'échantillon s'observent en fait :

- des niveaux de pyritite rubanée, dont le litage très fin (infra-millimétrique) est affecté de déformations syn-sédimentaires (« slumps ») : les plis sont en effet très isoclinaux, avec des plans axiaux proches du rubanement, et ne peuvent donc pas être confondus avec des plis syn-schisteux, la schistosité (S_1) étant ici franchement oblique sur le rubanement pyriteux (Planche III-9)

- Ces niveaux sont intercalés dans une matrice chloriteuse, à grain fin, où s'individualisent des lentilles à quartz (QI, en grands prismes rayonnants) - pyrite automorphe - chlorite en gerbes.

Ces manifestations hydrothermales sont nettement postérieures à la déformation gravitaire des lits pyriteux ; néanmoins, elles sont elles-mêmes précoces :

- d'une part, elles sont clairement anté-schisteuses : déformation plastique du quartz, kinkage des chlorites en gerbe, ombres de pression à quartz fibreux QII autour des pyrites,

- d'autre part, les litages pyriteux se moulent autour de gros cristaux de pyrite automorphes, distincts des précédents en ce qu'ils ne sont pas associés à quartz et chlorite, mais qui leur sont très certainement équivalents.

- L'expression de cet hydrothermalisme serait donc diagénétique précoce (Planche III-10). La chalcopyrite est présente dans l'échantillon, sous deux aspects très contrastés :

- dans les niveaux de pyrite I rubanée/microplissée, elle est liée à des zones recristallisées, à petites pyrites cubiques accolées déterminant un réseau de microcavités, systématiquement colmatées de chalcopyrite, sans que jamais on n'observe de microfissures d'alimentation dans la pyritite fine. Ces agrégats poreux de pyrite cubique sont très précoces dans l'histoire du minerai, puisqu'ils sont clairement antérieurs à la déformation « syn-sédimentaire » (pyrite I bis) (Planche III-11).

- dans les quartz QI et les grandes pyrites cubiques (pyrite I ter), la chalcopyrite est microfissurale et, dans le quartz QI, elle suit des zones de recristallisation post-cinématique et s'accompagne d'une chlorite exempte de déformation.

Il s'agit donc clairement dans le second cas d'une chalcopyrite du stade III, ce qui fait que, par contraste, la possibilité du caractère précoce de la chalcopyrite interstitielle dans la pyrite I bis peut être envisagée (il s'agirait là de l' « expression diagénétique » des minéraux polymétalliques dont font état Tornos et al., 1998).

Et l'or ? dans cet échantillon, l'or a été vu en deux points :

- dans une pyrite I ter, affectée d'une intense microfracturation à chalcopyrite, et où son expression ne diffère donc pas de celle des autres manifestations aurifères (tardive, par conséquent),

- dans un agrégat de pyrite I bis où, suite à la discussion précédente, son caractère précoce serait une possibilité ; cependant, dans cet agrégat, l'or a manifestement une expression microfissurale, nettement distincte de celle de la chalcopyrite interstitielle : il ne s'agit clairement pas de minéraux synchrones (Planche III-12).

On est donc, finalement amené à conclure que même dans cet échantillon apparemment favorable à l'expression d'un or précoce, l'or ne s'est exprimé qu'à la faveur du tectono-métamorphisme varisque.

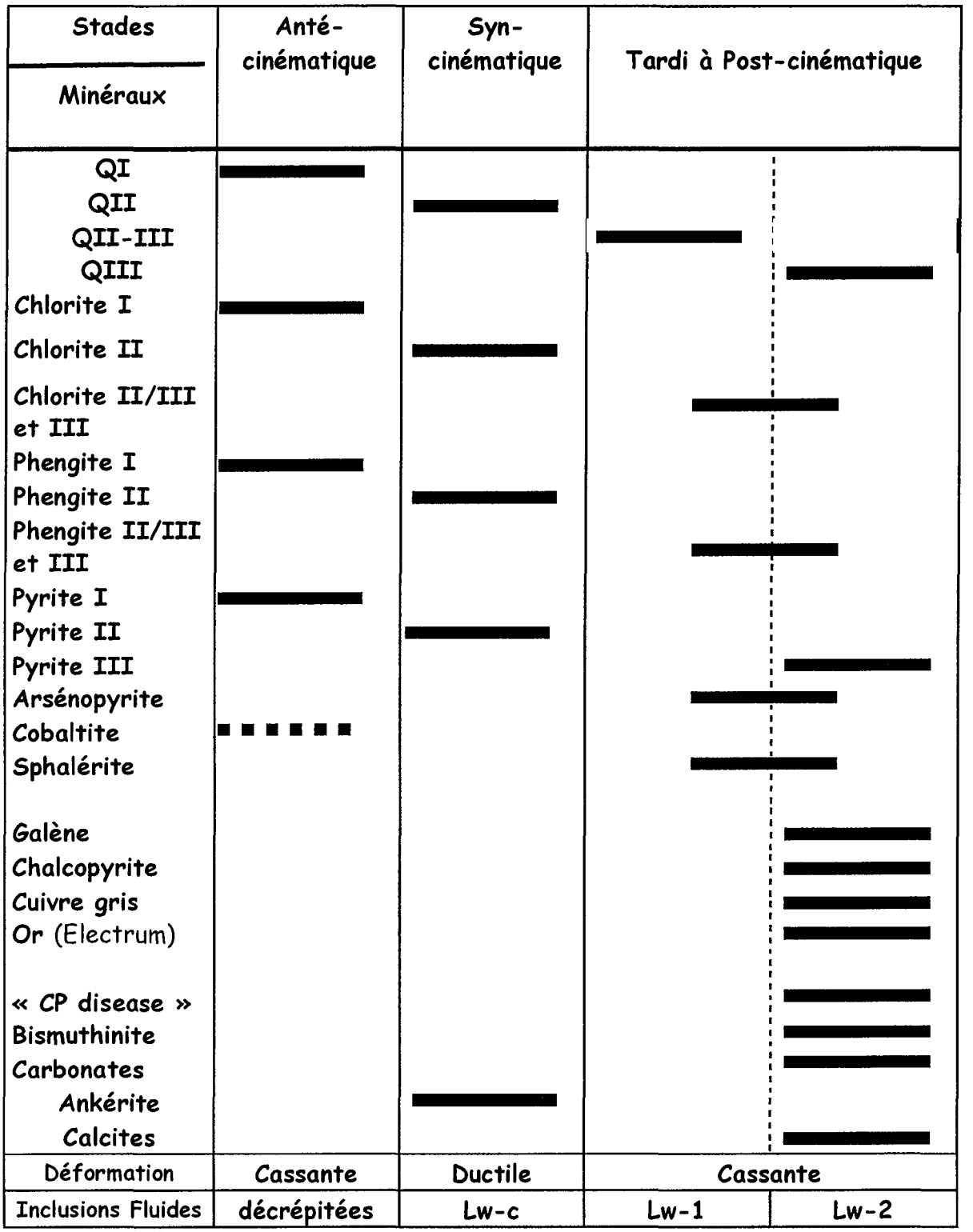


Figure III-2: Séquence paragénétique de Tharsis (Cp = chalcopyrite)

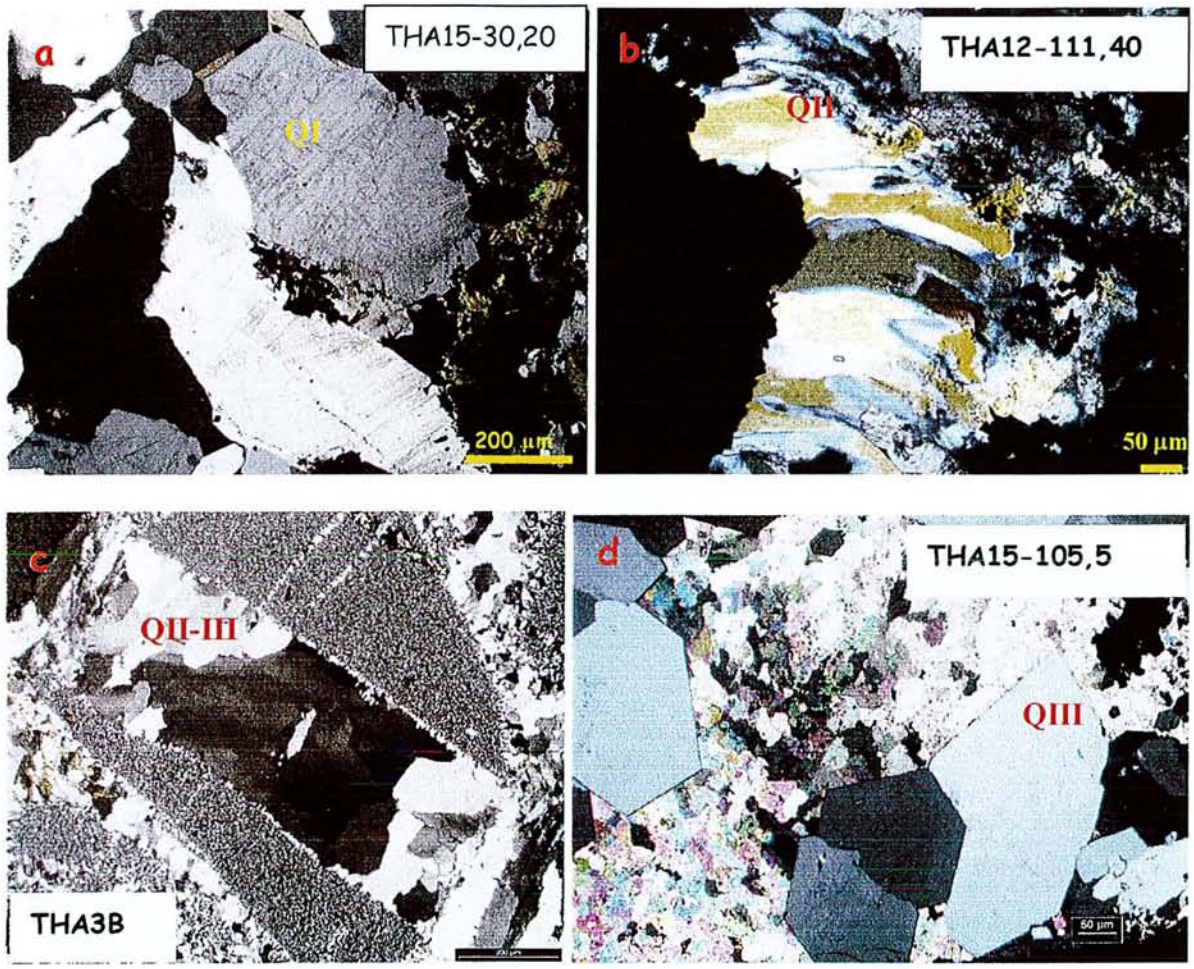


Planche III-1 : Différents types de quartz observés à Tharsis a) quartz précoce QI ; b) Quartz QII sous forme d'ombres de pression autour des pyrites I; c) Quartz QII-III recristallisé à partir d' un quartz QII ; d) Quartz QIII.

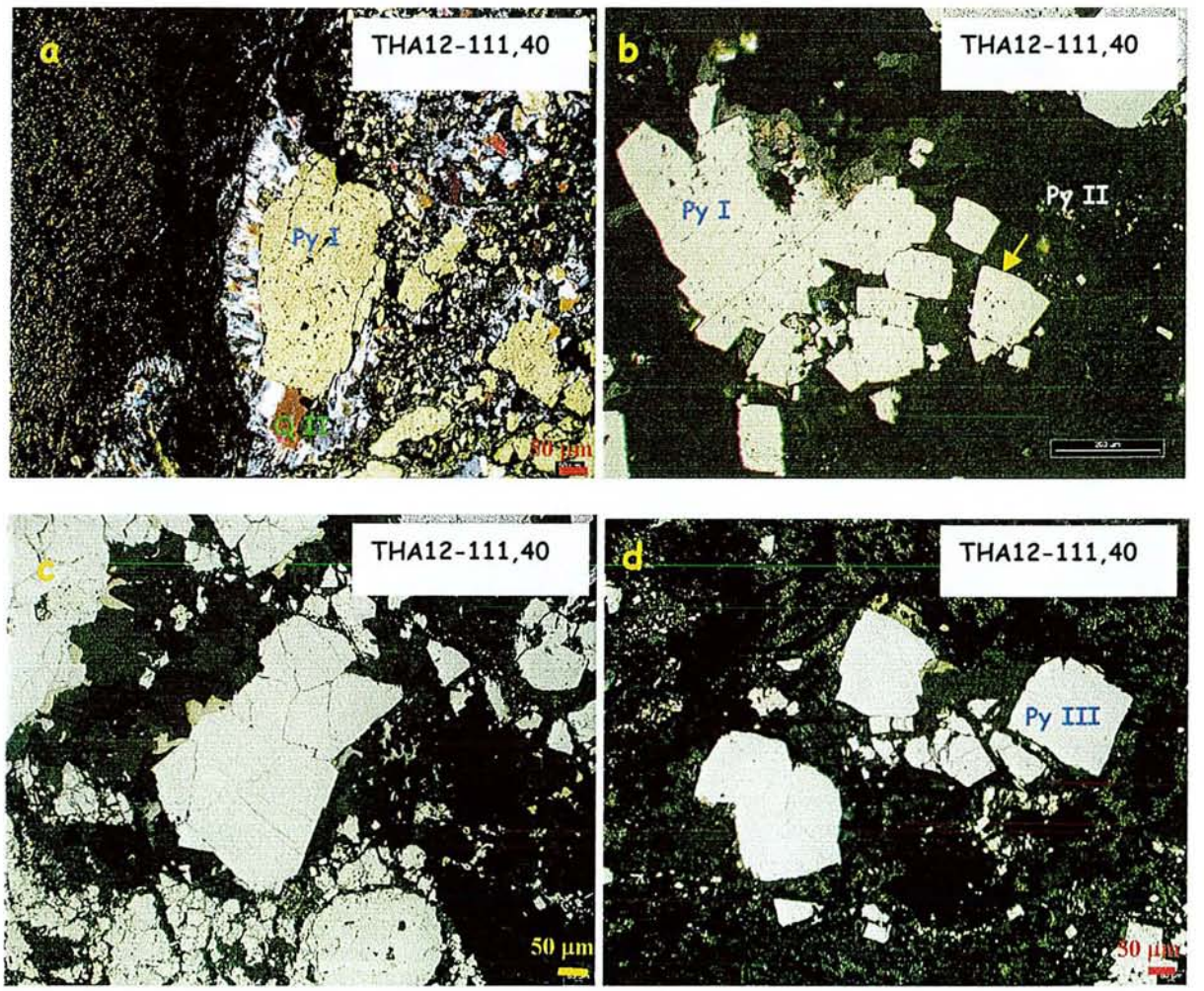


Planche III-2 : Différents types de pyrite observées à Tharsis : a) Ombre de pression autour d'une Pyrite I ; b) Association pyrite I et pyrite II ; c et d) Pyrite tardive (Pyrite III).

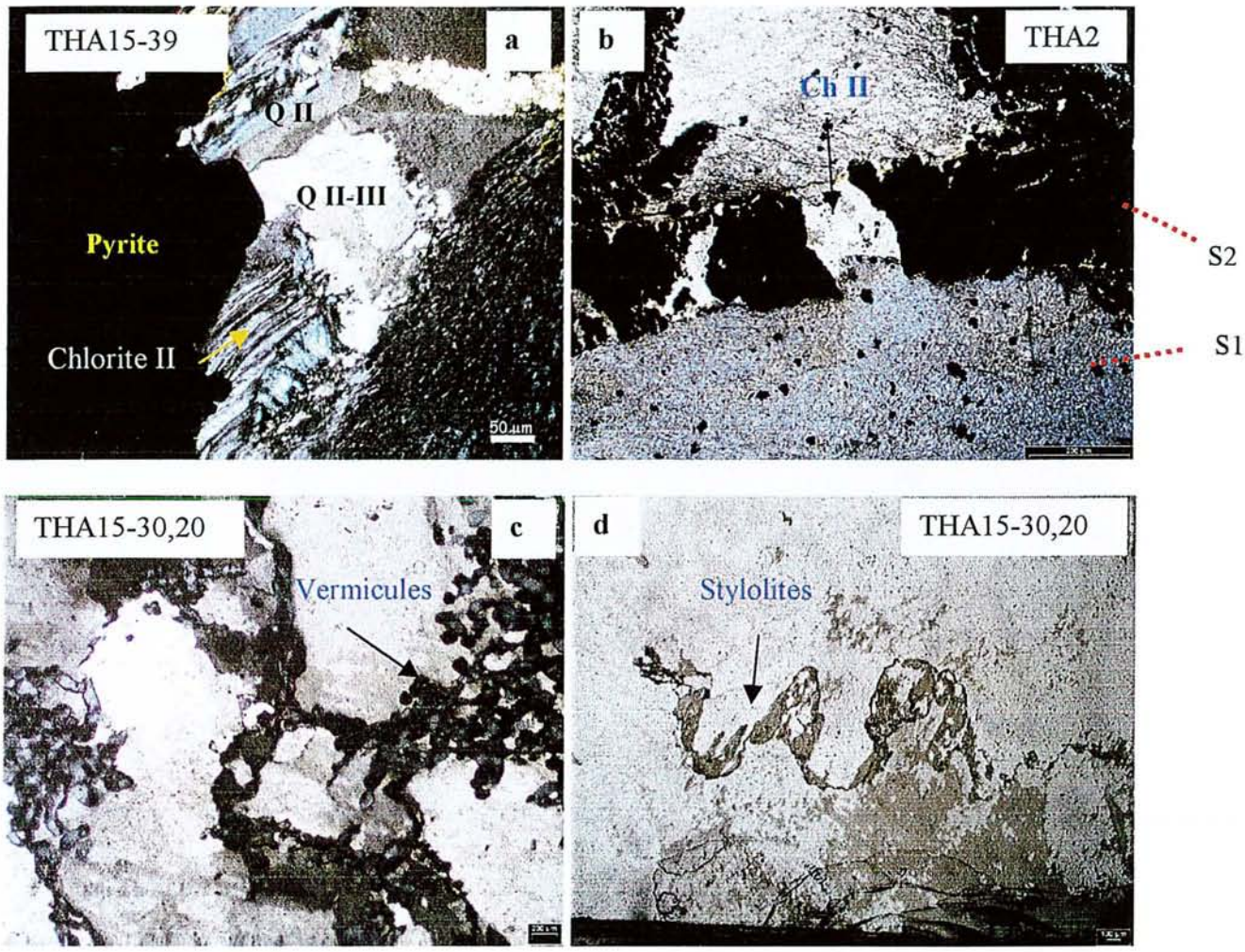


Planche III-3 : Chlorite et phengite II et II-III : a) Chlorite II sous forme d'ombre de pression le long des grains de pyrite ; b) Chlorite II sous forme de fibres entre deux cristaux de pyrite ; noter la torsion des fibres parallèles à S1, en relation avec le développement de S2 ; et l'existence d'un liséré de chlorite lié à S2. c) Chlorite II-III sous forme de vermicules et de microfissures dans une matrice de QII ; d) Phengites II-III sous forme de stylolites dans le quartz QI.

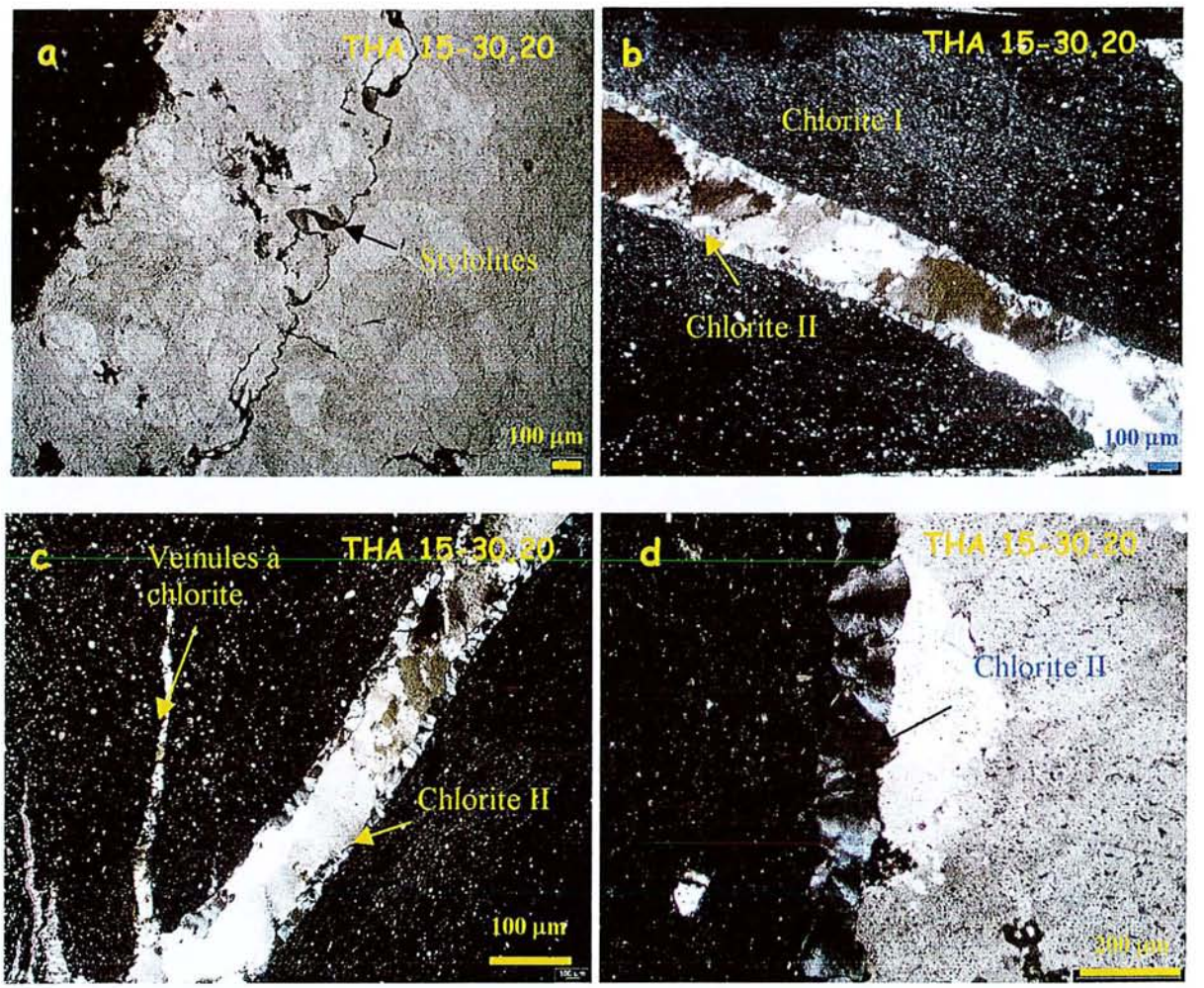


Planche III-4 : Les phyllosilicates tardi-cinématiques II-III (LN): a) Des veinules à chlorite et phengite (stylolites) ; b) Chlorites tapissant la paroi d'une veine ; c) Veines et veinules de chlorite tardive ; d) chlorite des parois faiblement déformées.

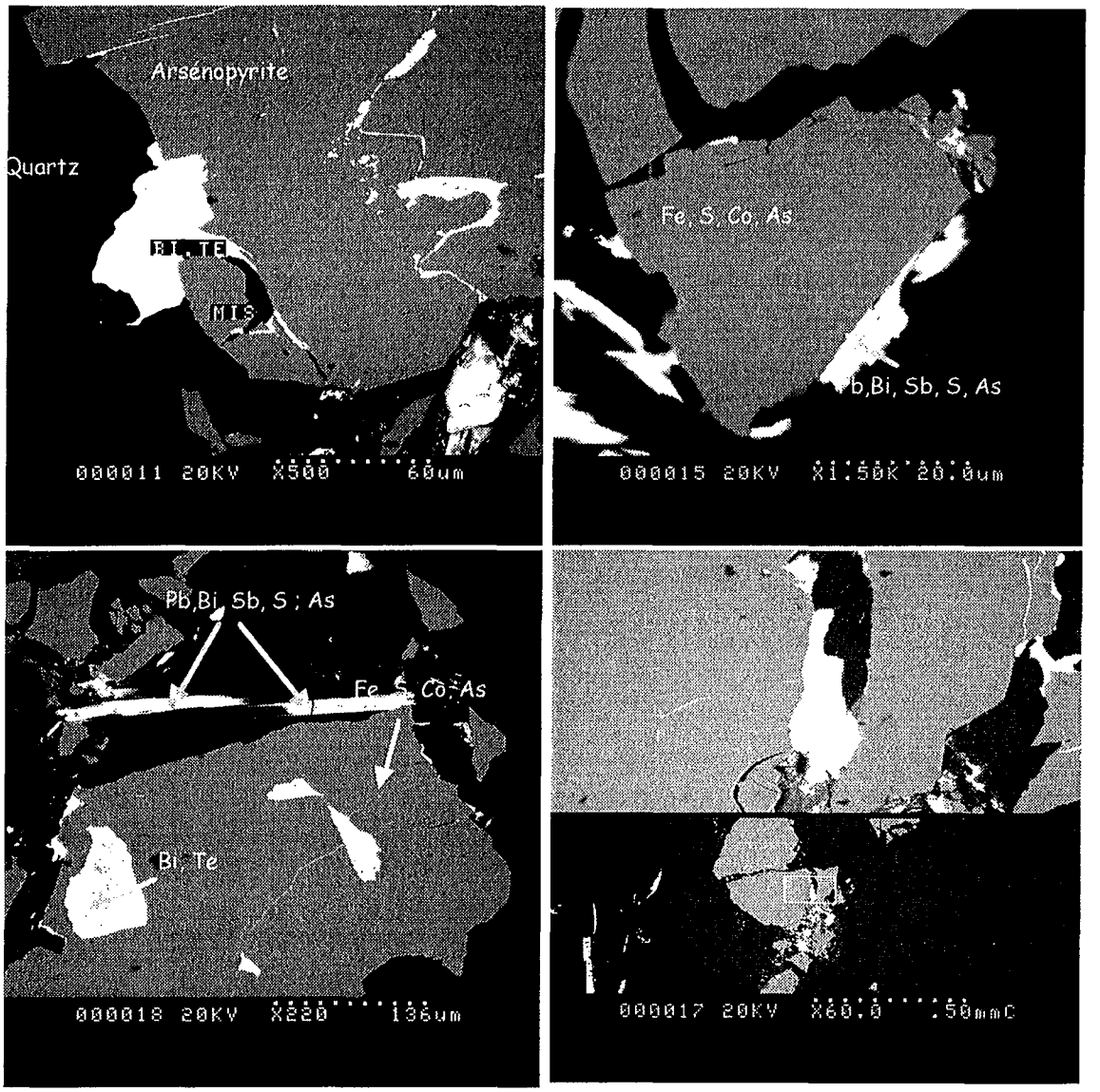


Planche III-5 : MEB ;Paragenèse tardive à Bi, Te, Arsénopyrite, et à Pb, Bi, Sb, S, As observée dans les échantillons de Tharsis (THA1-512,7)

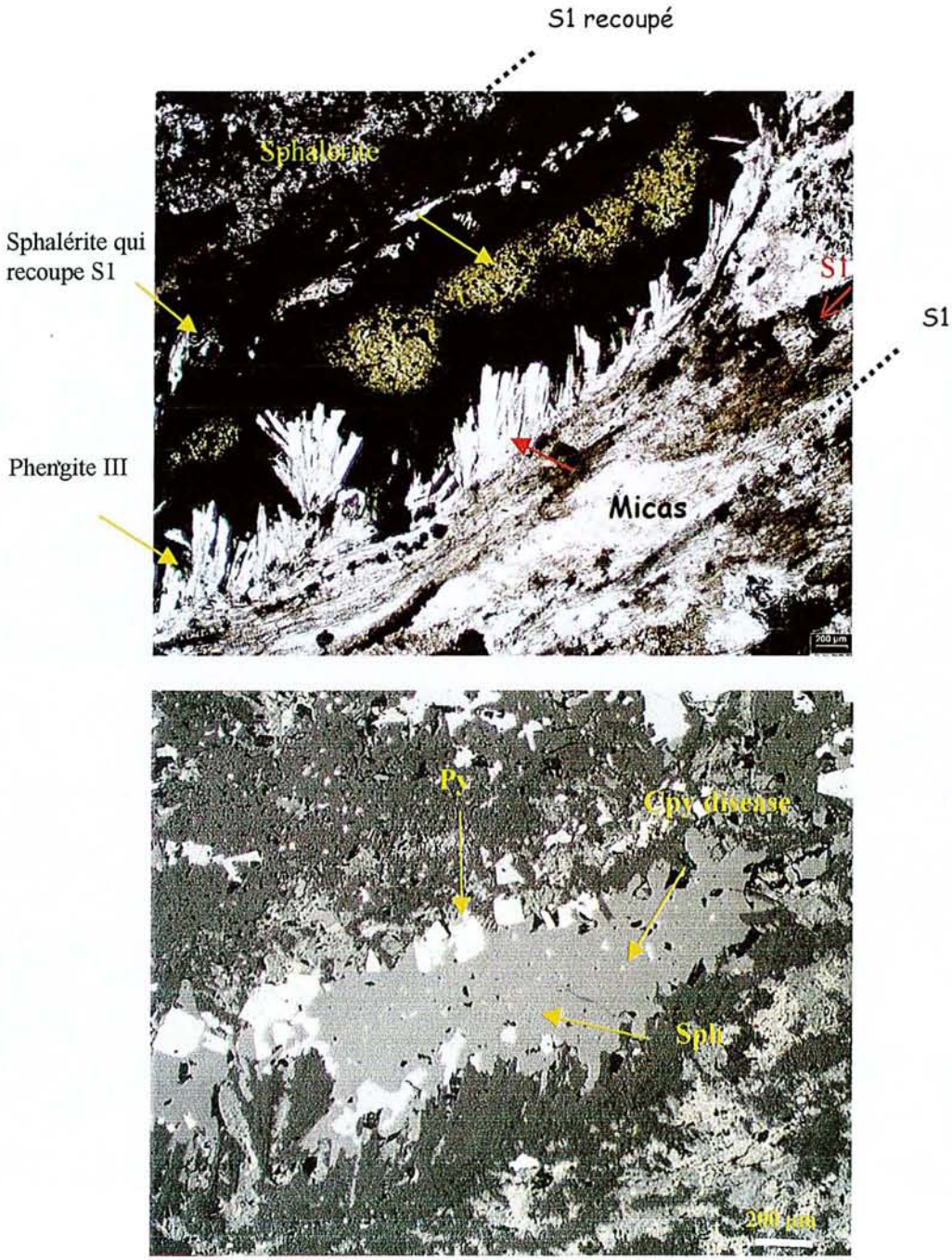


Planche III-6 : Sphalérite post-cinématique de l'échantillon THA 12/143,85 ; a) LN, montrant que la sphalérite colmate des cavités à phengite « libre » (ph III) ; b) LR, montrant la pyrite tardive (pyrite II) qui se développe préférentiellement sur la sphalérite.

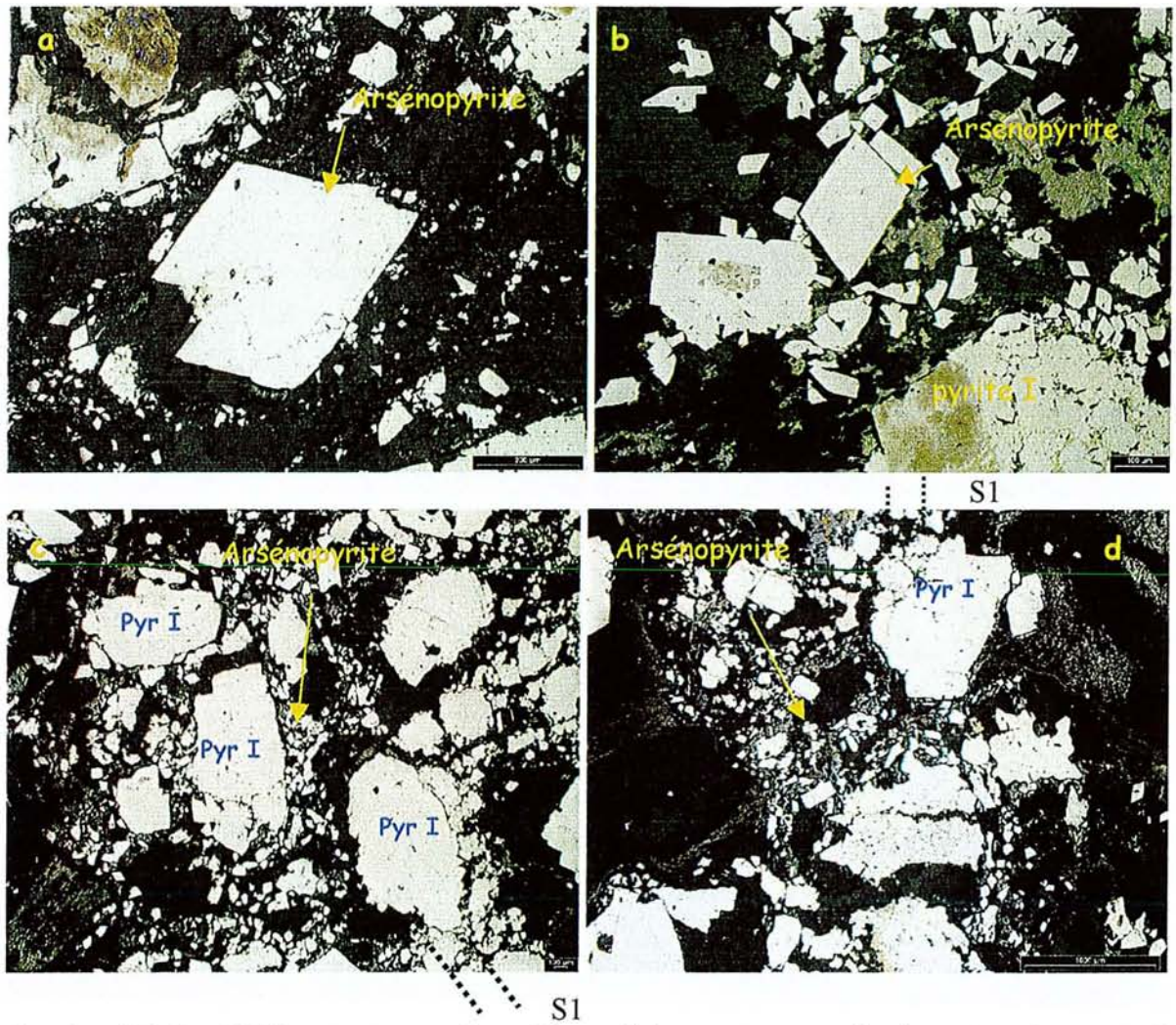


Planche III-7 : Différents types de sulfo-arséniures rencontrés dans le gisement de Tharsis (Echantillon THA 12-111,40). a) LR ; Cobaltite anté-cinématique (cf p :III-7) ; b et d) LR ; Arsénopyrite tardive ; b) LR ; cristaux automorphes de taille variable ; c et d, LR ; petits cristaux d'arsénopyrite jalonnant les couloirs discordants par rapport à la direction de S1 (soulignée par les fibres)

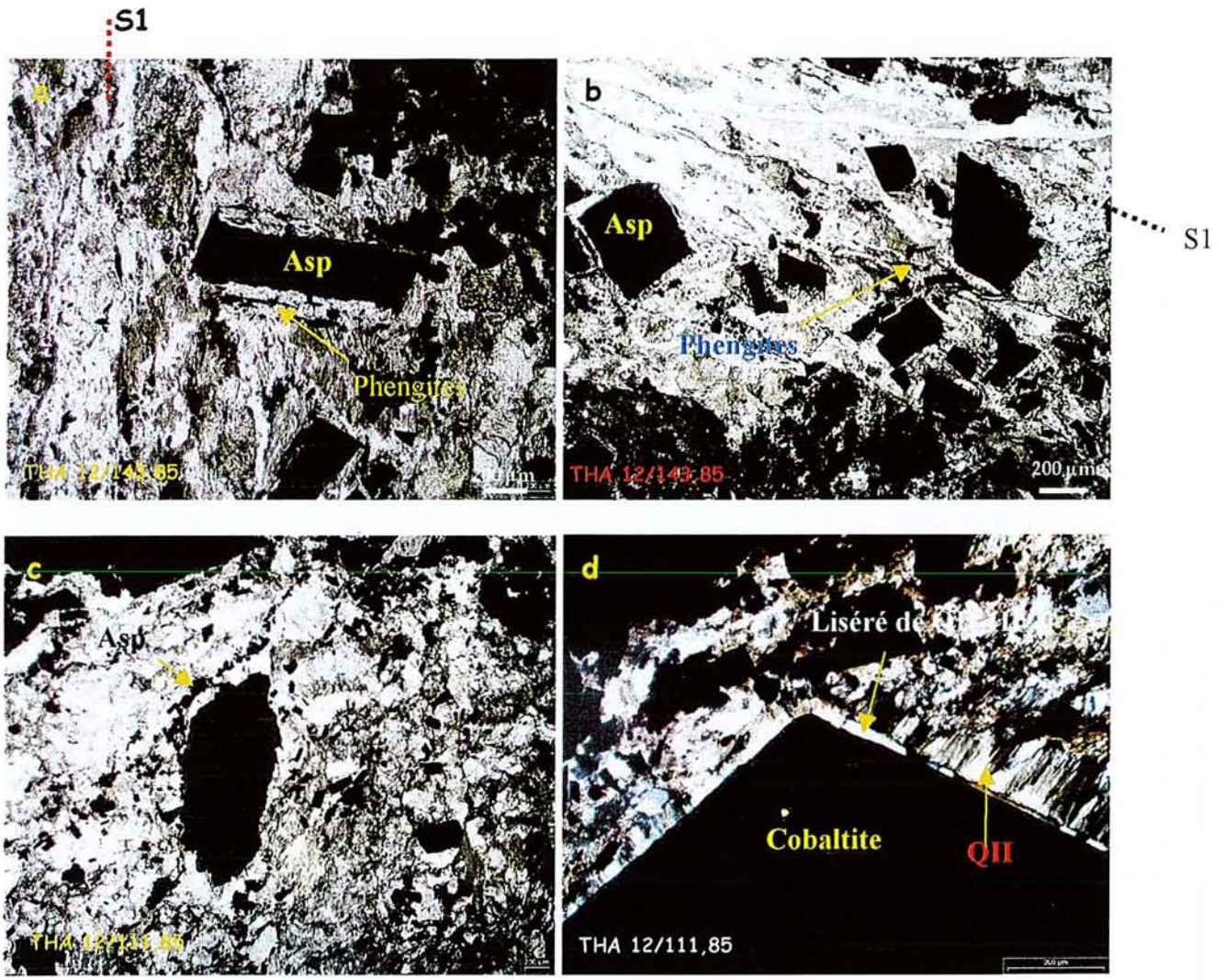


Planche III-8 : les arsénopyrites tardi-cinématiques de l'échantillon THA 12 :111,85

a et b) LN ; enrobage des petits cristaux d'arsénopyrite par des phengites apprimées sur leurs faces, qui peuvent évoquer des ombres de pression ; c) LN ; couloir de petits cristaux d'arsénopyrite ; noter leurs indépendance par rapport aux ombres de pression (QII) autour de la pyrite I. d) LN ; liséré de QII-III séparant la cobaltite précoce des ombres de pressions marquée par les fibres QII (le liséré correspond vrai semblablement ici au phénomène de *« face controlled fibres »* (de Ramsay& al 1983)

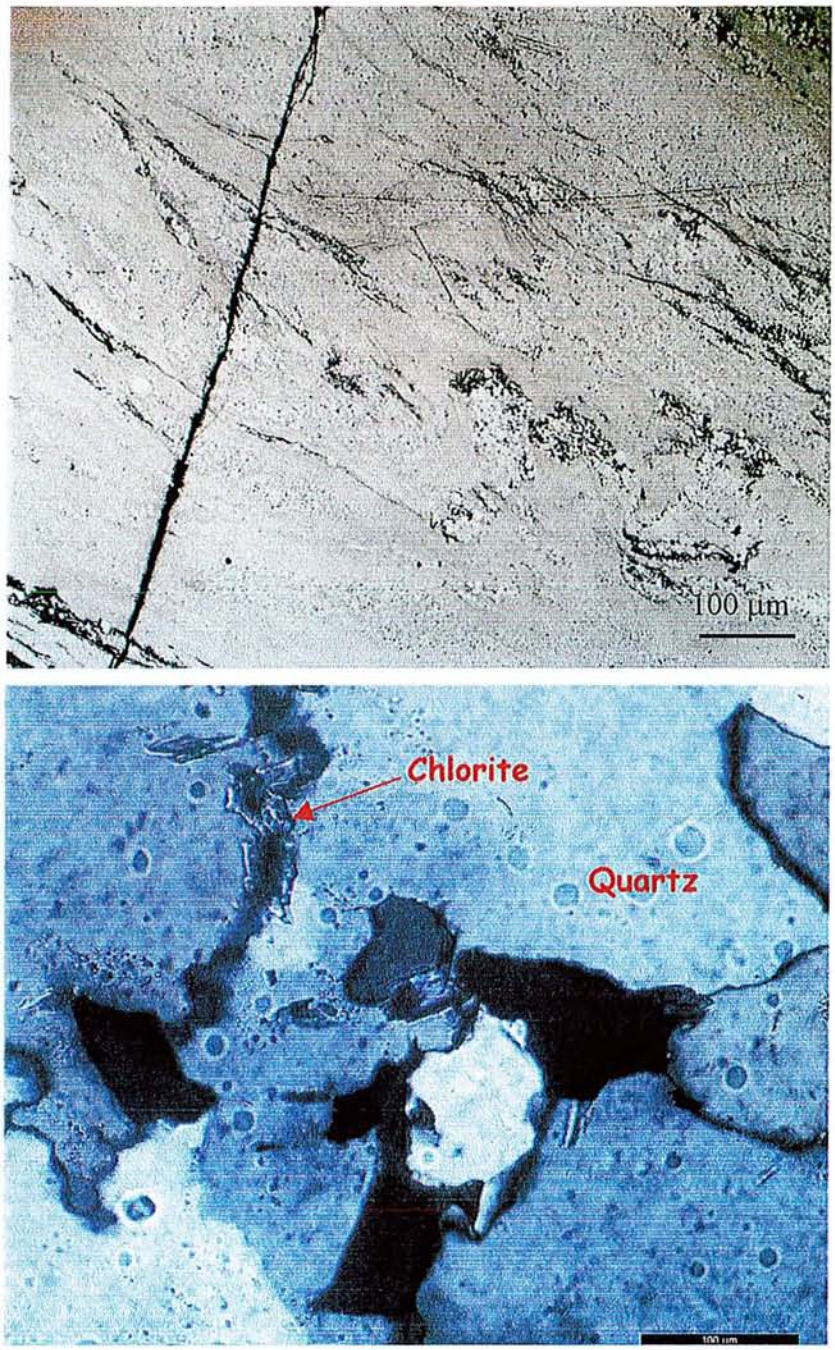
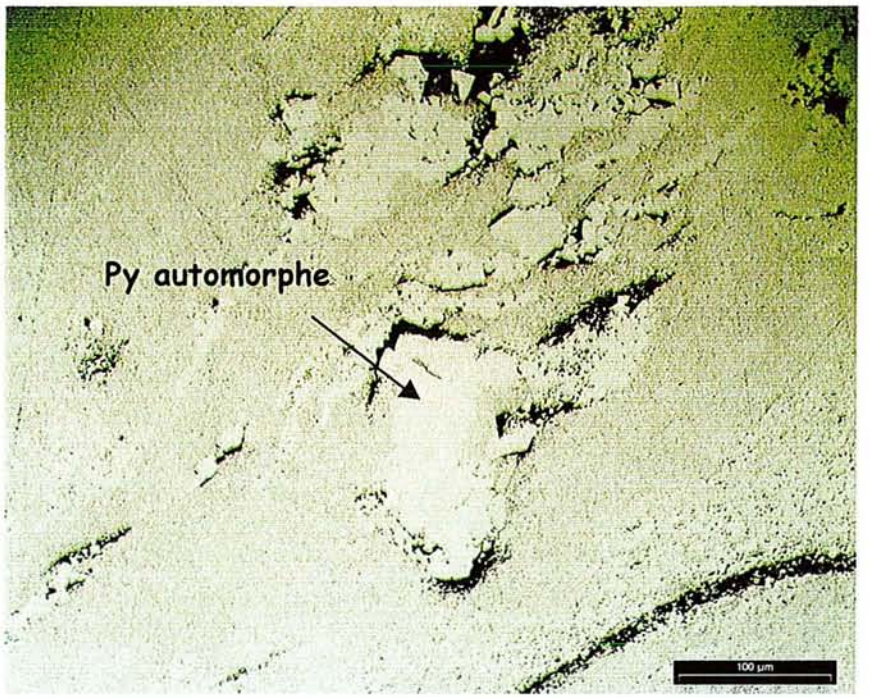


Planche III-9 : a) LR ; pyrite rubanée avec un litage très fin affecté de déformation syn-sédimentaire. b) LP ; Quartz I en grand prismes associé à des chlorites en gerbes.



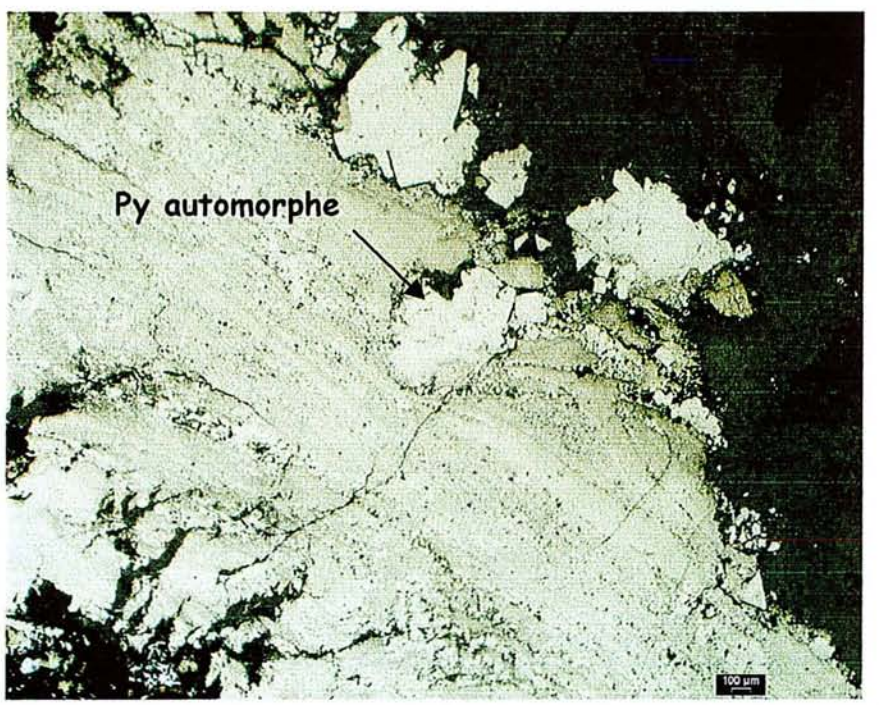


Planche III-10 : LR ; Litage pyriteux se moulant autour des gros cristaux de pyrite automorphes sans association avec chlorite et quartz.

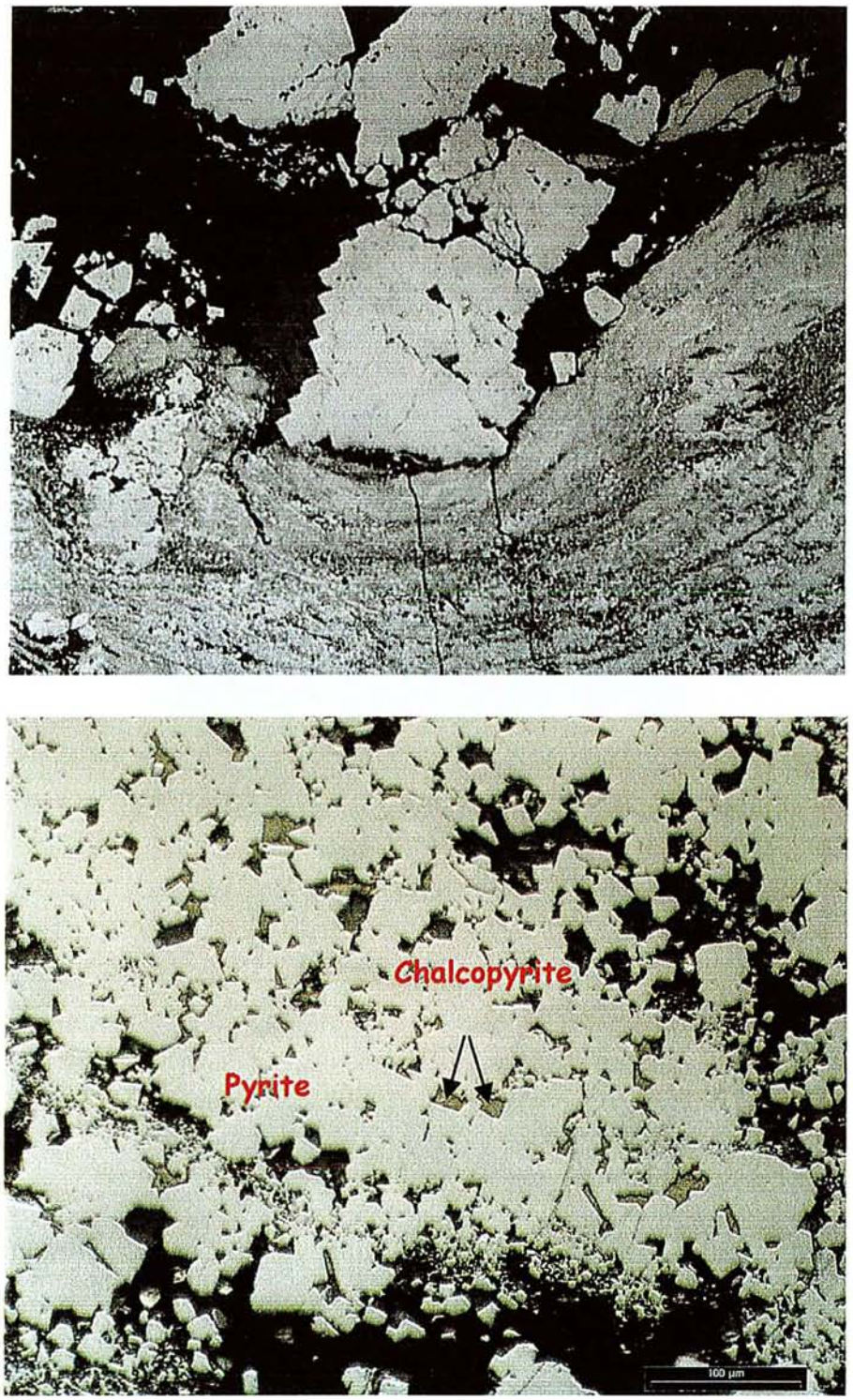
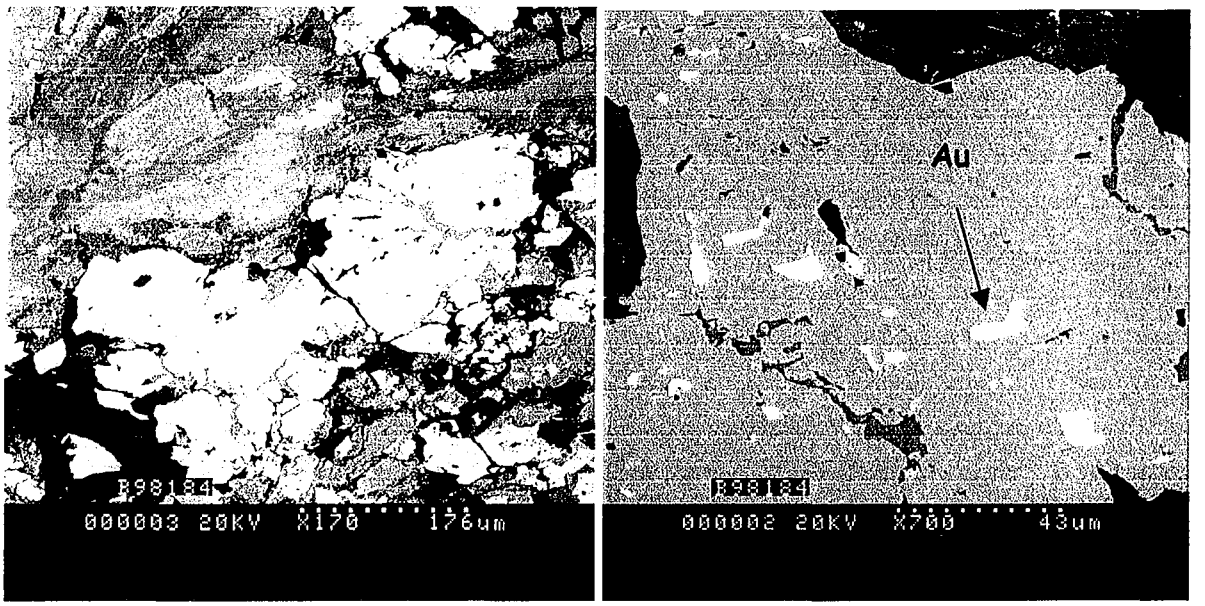


Planche III-11 : LR ; a) Pyrite I rubanée/microplissée, liée à des zones recristallisées, à petites pyrites cubiques accolées déterminant un réseau de microcavités, , b) Chalcopyrite disséminée dans la pyrite. Noter qu'on n'observe pas de microfissures d'alimentation dans la pyritite fine.



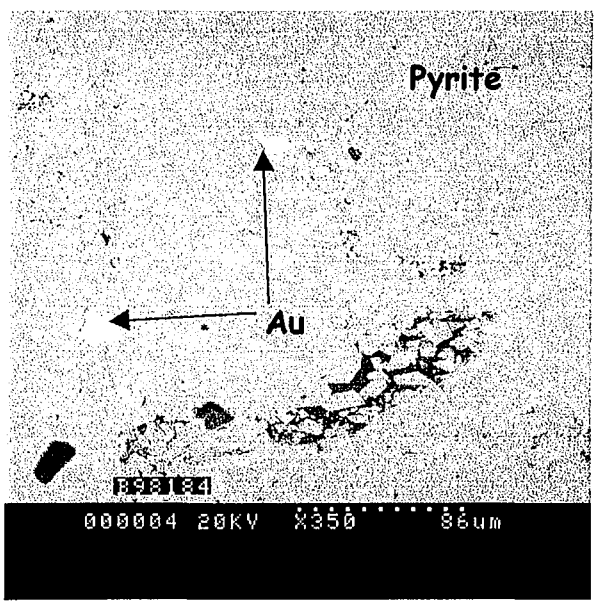


Planche III-12 : MEB ; Agrégat de pyrite I bis dans lequel l'or en inclusions apparentes a toutefois une expression microfissurale.

3. La Zarza

La plupart des échantillons étudiés à La Zarza proviennent essentiellement des sondages.

Comme pour le gisement de Tharsis, différentes générations de quartz, respectivement anté (QI), syn à tardi (QII et QII-III) et post (QIII) cinématiques sont présentes de façon ubiquiste et peuvent donc servir de repère pour dater les autres minéraux. L'étude des encaissants montre que, comme à Tharsis, deux événements ductiles se sont succédés à La Zarza. Le premier est associé à une schistosité pénétrative (S1) présente dans tous les échantillons. Le deuxième, également schistogène (S2), est souvent plus discret, il est assez systématiquement associé à des microcisaillements.

3.1. Minéraux anté-cinématiques

3.1.1 Le quartz précoce QI

Dans les échantillons étudiés, le quartz précoce est présent sous forme de silicification des encaissants volcaniques, plus rarement comme veines ou ciment de brèches. La déformation ductile est souvent mal exprimée dans les matrices silicifiées microcristallines (où elle se marque surtout par la recristallisation des micas parallèlement à S1), en partie en raison d'un recuit qui peut être important. Les quartz filoniens, dont les textures primaires sont oblitérées, évoluent en porphyroclastes à extinction onduleuse, limités par des couloirs microcristallins soulignant la schistosité (Planche III-13 a).

3.1.2 La pyrite I précoce

L'existence de pyrite précoce est démontrée soit par la présence d'ombre de pression, soit de fente de tension « *pull-apart* », généralement remplies de quartz fibreux (QII, voir plus loin). Le plus souvent, deux générations de ces marqueurs cinématiques se succèdent autour des pyrites confirmant bien que ces minéraux sont complètement anté-cinématiques (Planche III-14).

3.1.3 La chlorite I

Des plages ou des veinules de quartz sont affectées par S1, qui est généralement associé à une chlorite I. La chlorite I est souvent schisteuse et parallèle à S1 (Planche III-22 a et b).

3.1.4 Autres sulfures

Des cristaux automorphes d'arsénopyrite, clairement enveloppés par S1 et S2, avec développement d'ombre de pression et (parfois) des fentes en « *pull apart* » n'ont été observés que dans l'échantillon ZA 3/398,4. Plusieurs occurrences d'une sphalérite qui est peut-être précoce, ont été observées dans deux échantillons :

- *ZA 10/122,8* (Planche III-20 a) : dans cet échantillon, où la sphalérite est mobilisée dans S1 (voir plus loin), on trouve : (i) quelques plages d'aspect nodulaire provenant apparemment d'un boudinage dans S1 ; (ii) des rubans sécants sur la pyrite I, obliques sur S1, qui parait les avoir tronçonnés (Planche III-16 a).

- *ZA 10/133,7* (Planche III-16 b et c) : dans cet échantillon, où la plupart de la sphalérite parait fissurale et post-cinématique (voir plus loin), quelques plages sont sans doute précoces : (i) un cristal dont la zonation est soulignée par la chalcopyrite (« chalcopyrite disease ») est apparemment enveloppé par le quartz fibreux syn-cinématique, toutefois, on observe aussi une auréole de surcroissance clairement post-cinématique ; (ii) au sein de la pyrite I, la sphalérite tardive, pauvre en granules de chalcopyrite, isole des îlots de sphalérite fortement affectée par le « chalcopyrite disease », et qu'il est donc tentant d'assimiler au cristal (i). Notons que si cette interprétation est exacte, il s 'ensuit qu'il existe aussi dans *ZA 10/133,7* une chalcopyrite anté-cinématique.

3.1.5 Carbonates précoces

Dans l'échantillon *ZA 16/159,8*, l'existence de carbonates précoces est attestée par le fait qu'un réseau de microcavités et de veinules à chlorite, qui recoupent une matrice microcristalline de carbonates en mosaïque, sont affectées par la schistosité S1.

3.1.6 La barytine précoce

La barytine peut-être abondante à La Zarza ; la présence de porphyroclastes à extinction roulante dans une matrice microcristalline dessinant S1 est une preuve évidente de son caractère précoce (Planche III-18).

3.2. Minéraux syn-cinématiques.

3.2.1 Minéraux soulignant la schistosité

Ce sont le plus souvent des phyllosilicates qui recristallisent selon S1, et, plus rarement S2 (qui est plutôt une surface de dissolution) : chlorite II et phengite II, soit en petites lattes dispersées dans les matrices siliceuses (il s'agit donc

vraisemblablement du métamorphisme d'anciennes altérations à quartz-chlorite ou à quartz-séricite), soit plus rarement en couloirs de cristaux de plus grande taille (échantillons *ZA 3/398,4* et *ZA 13/61*). Localement, dans l'échantillon *ZA 3/286,3*, l'épisode D1 semble associé à un cisaillement. A côté de ces minéraux fréquents, on trouve sporadiquement la sphalérite II :

- échantillon *ZA 10/122,8* : elle s'étire en fins rubans parallèles à S1 qui enveloppent les lentilles de barytine déformée.

- échantillon *ZA 3/398,4* : elle s'étire, soit parallèlement à S1 enveloppant les sulfures précoces et des phengites II ; soit en jalonnant des cisaillements syn-S1 englobant de nouveau les micas blancs syn-cinématiques (Planche III-17 a et planche III-22 d).

3.2.2 Les minéraux développés dans les ombres de pression et les « pull apart »

On trouve le plus souvent des fibres de quartz QII, ou de barytine II dans les échantillons riches en barytine. La phengite II et la chlorite II sont également fréquentes, cette dernière est la seule présente autour des pyrites I associées aux chlorites précoces. Dans l'échantillon *ZA 16/159,8* riche en carbonates précoces, on observe des fentes à carbonate II. Beaucoup plus rarement, on trouve aussi des sulfures, c'est le cas dans l'échantillon *ZA 3/398,4*, où sphalérite et chalcopyrite sont associées à la phengite II, dans les ombres de pression développées autour de l'arsénopyrite I (Planche III-17 a et c). Les veines de quartz fibreux syn-cinématiques existent à la Zarza, mais semblent beaucoup moins fréquentes qu'à Tharsis. Des fentes à barytine II et phengite II ont pu être observées dans l'échantillon *ZA 6/72*.

3.3. Minéraux tardi-cinématiques

Dans la plupart des échantillons, d'importants phénomènes de recristallisation et de circulation hydrothermale affectent les assemblages anté à syn-cinématiques. Parmi ces phénomènes, les plus précoces apparaissent comme tardi-cinématiques.

3.3.1 Le quartz QII-III

Les ombres de pression et les « pull apart » montrent fréquemment des traces de recristallisation en plages xénomorphes d'un quartz qui reste à extinction ondulante (Planche III-1 c). Ce phénomène est particulièrement bien marqué dans les veines QII. Des observations, en nombre limité, montrent que le développement de ce quartz accompagne la fin de la déformation :

- L'échantillon *ZA 4/62,1* est constitué par une brèche quartzeuse, où de nombreuses veines QII se sont développées pendant la déformation syn-schisteuse. Une forte recristallisation affecte QI et surtout QII. Un cisaillement ductile tardif s'exprime dans cet échantillon, avec développement de fentes de quartz fibreux (plus ou moins phengites) qui oblitèrent les zones QII-III recristallisées.

- Dans l'échantillon *ZA 2/497,2* s'observe une fente de quartz qui englobe des fragments de chlorite schistosée, mais dont les cristaux ont les mêmes caractéristiques que le quartz QII-III ; cette fente est affectée par une déformation plastique cohérente avec les derniers mouvements attestés autour des cristaux de pyrite.

3.3.2 Barytine II-III

Dans les échantillons riches en barytine, la barytine II microcristalline qui matérialise la déformation ductile a souvent subi un recuit dynamique (polygonalisation) qu'il est tentant de corréler avec l'épisode QII-III, en particulier sur la base des très rares occurrences où les deux phénomènes sont contigus (Planche III-18 c).

3.3.3 Les phyllosilicates

Dans l'échantillon *ZA 4/62,1*, déjà mentionné plus haut, des veinules de chlorite recoupent les QI et QII recristallisés en QII-III en s'insinuant entre les joints de grains et surtout aux limites QI-QII, notamment le long des veinules QII. Ces chlorites sont anté-cinématiques par rapport au cisaillement ductile et tardif décrit précédemment, car elles sont nettement aplaties et schistosées quant elles sont perpendiculaires à la direction de raccourcissement de ce cisaillement.

3.3.4 L'arsénopyrite.

La plupart des arsénopyrites rencontrées à La Zarza sont postérieures à la déformation ductile ; néanmoins, certaines d'entre elles se rattachent au stade tardi-cinématique, car elles semblent étroitement liées aux quartz QII-III.

- Dans l 'échantillon *ZA 4/62,1*, déjà cité, l'arsénopyrite se rencontre essentiellement dans des zones riches en pyrite précoce où les cristaux de pyrite I sont particulièrement fins et abondants (Planche III-19 a et b) (il est probable que l'arsénopyrite se développe largement par remplacement de la pyrite I) (Planche C ; Annexe V), et en liaison étroite avec des couloirs QII-III ; mais localement l'arsénopyrite (associée à une petite pyrite cubique), se trouve dans des « *pull apart* » affectant de grandes pyrites I isolées dans le quartz QI : ces « *pull apart* » sont liés au

cisaillement ductile tardif déjà évoqué plusieurs fois, et dans ces « *pull apart* » l'arsénopyrite jalonne un étroit couloir de recristallisation qui parait correspondre à un dernier incrément d'ouverture.

- Dans l'échantillon *ZA 1/542,4*, de grands cristaux précoces ont été totalement remplacés par des assemblages polycristallins de QII-III et d'arsénopyrite automorphe (d'abord en feutrage de petits prismes, puis, par recristallisation, en plages plus grenues) ; si les anciens cristaux (Planche III-20 b) (arsénopyrite ou plus vraisemblablement, pyrite) étaient clairement anté-cinématiques, les arsénopyrites néoformées sont manifestement postérieures aux fibres de quartz QII, qu'elles recoupent.

- Des figures analogues, mais cette fois en relation avec la recristallisation de la barytine II, s'observent dans l'échantillon *ZA 10/122,8* où il est clair que le minéral remplacé était de la pyrite I. Cependant, dans le même échantillon, des aiguilles d'arsénopyrite se développent dans la matrice de barytine polygonalisée, où elles sont de façon évidente postérieures à la chalcopyrite et à la galène décrites précédemment (Planche III-18 a).

3.3.5 Sulfures des métaux de base

Dans l'échantillon *ZA 10/122,8*, des plages de sphalérite, chalcopyrite et galène sont en équilibre textural avec des grains de barytine polygonalisés (Planche III-20 a). On peut penser qu'il s'agit de recristallisation *in situ* de sulfures plus précoces étirés dans la schistosité S1, mais sur la base d'observations limitées : allongement général (mais grossier) de ces plages parallèlement à la schistosité ; existence de plages de chalcopyrite autour des sphalérite boudinées décrites précédemment, évoquant une schistosité enveloppante.

3.3.6 Pyrite tardive zonée

Sur la base des mêmes relations avec QII-III que l'arsénopyrite, il semble qu'on puisse définir une génération de pyrite tardi-cinématique : il s'agit toujours d'une pyrite automorphe, en petits cristaux cubiques, souvent en agrégats autour des pyrites I. Une génération particulière de pyrite tardive se rattache vraisemblablement à ce stade dans certains échantillons riches en barytine :

- L'échantillon *ZA 6/72* : autour des porphyroclaste de pyrite I (colloforme et zonée, plus ou moins recristallisée avant la déformation ; il existe aussi des cubes précoces) se développent des auréoles de petits cubes en relation étroite avec la recristallisation de la matrice barytique microcristalline. Les mêmes cubes tardifs

s'observent isolément dans la même matrice, où ils dessinent des alignements qui recoupent des textures syn-cinématiques. De petites framboïdes de pyrite appartiennent également à cette génération. Ces petits cubes sont zonés de façon spectaculaire, et, lorsqu'ils apparaissent autour de la pyrite I, on constate que cette dernière montre des surcroissances avec les mêmes zonations. Le caractère relativement précoce de cette pyrite zonée est en particulier démontré par son antériorité par rapport à la galène et la chalcopyrite III fissurales, qui la recoupent et la corrodent en s'infiltrant le long des zones de croissance (Planche III-15 et Planche III-21) (voir aussi planche A, D et E ; Annexe V).

- L'échantillon *ZA 6/82,10* : les porphyroclastes de pyrite I sont des cubes de pyrite homogène entourés de fibres de quartz QII ; dans cet échantillon, la recristallisation tardi-cinématique est très intense (incluant la remobilisation de la barytine, qui corrode les fibres QII) : en liaison systématique avec les zones les plus recristallisées, on observe le développement de petits cubes de pyrites automorphes délicatement zonés. Comme dans l'échantillon précédent, ces cristaux sont antérieurs aux sulfures polymétalliques de l'association tardive, qui les recoupent et les corrodent.

3.4. Minéraux post-cinématiques

3.4.1 La sphalérite III

La sphalérite tardive III est la sphalérite la plus fréquente à La Zarza. Cette sphalérite III est cependant souvent une phase relativement précoce de la paragenèse III. En effet :

- Souvent, elle se développe de façon interstitielle le long des fibres de quartz QII, qu'elle remplace, ce que ne font pas les autres sulfures.

- Généralement, les plages et les fissures (dans les sulfures précoces) de sphalérite III sont interconnectées par des microfissures où la sphalérite se trouve en granules dispersés et qui, si elles recoupent dans le détail les textures syn-cinématiques, sont cependant dans l'ensemble intergranulaires par rapport à QII et QII-III.

- Dans l'échantillon ZA 4/98,7 la matrice microcristalline à quartz et barytine est complètement recristallisée, avec des fibres de phengite dispersées de façon isotrope. Cette recristallisation s'accompagne du développement de petites plages de quartz à aspect QII-III, avec des phengites et des barytines néoformées. Dans cette

matrice, la sphalérite forme également de petites plages qui englobent (mais ne recoupent pas) des fibres de phengite et barytine III. De la galène est associée à cette sphalérite : c'est un cas assez rare, l'essentiel de la galène étant à La Zarza plus tardive

- Enfin, la sphalérite semble souvent étroitement associée à l'arsénopyrite dans les pseudomorphoses décrites précédemment.

Cet ensemble de caractéristiques suggère que le dépôt de la sphalérite III se soit produit juste après la fin de la déformation.

3.4.2 Les phyllosilicates

Les phyllosilicates tardifs sont rares à La Zarza. Les plus fréquents sont les phengites III (Planche III-17d), qui poussent simultanément avec la sphalérite.

3.4.3 Le quartz QIII et les sulfures associés

Comme à Tharsis, l'association minérale tardive la plus caractéristique, et la plus ubiquiste, est caractérisée par le développement de plages de quartz limpide QIII dans des microcavités de dissolution, le plus souvent ouvertes sur des quartz antérieurs déjà plus ou moins recristallisés (Planche III-1 d). Les microgéodes de QIII sont colmatées par des sulfures, essentiellement chalcopyrite, bismuthinite et galène. La galène est généralement la plus tardive. Les remplissages sulfurés sont alimentés par des microfissures qui recoupent nettement les quartz QII-III et les autres manifestations tardi-cinématiques. Des microfissures à chalcopyrite et galène se développent aussi dans les sulfures antérieurs. La galène, en particulier, s'insinue volontiers le long des zones de croissance des différentes générations de pyrite zonée (Planche III-15).

3.4.4 Pyrite et arsénopyrite tardives

De petits cristaux de pyrite cubique et d'arsénopyrite en aiguille appartiennent à la paragenèse tardive, car ils oblitèrent les assemblages à sphalérite et chalcopyrite du stade III, avec une préférence marquée des arsénopyrites III qui sont zonées. Les pyrites III sont nettement postérieures aux arsénopyrites III, sur lesquelles elles poussent ; elles sont également zonées. Elles sont, cependant, antérieures à la galène, qui les corrode (Planche III-24).

3.4.5 La calcite tardive.

Le développement de plages de calcite surimposées aux autres paragenèses et en particulier au quartz QIII est apparemment le phénomène hydrothermal le plus tardif qui soit enregistré à La Zarza. Le quartz est dissous et corrodé, mais les sulfures tardifs (sulfure des métaux de base, pyrite et arsénopyrite) restent apparemment stables (Planche III-23).

3.4.6 L'or

L'or a pu être observé directement dans plusieurs échantillons (ZA 6/72 ; ZA 6/82,10 ; ZA 18/13,7 ; ZA10/135,7 ; ZA 10/204,65 ; ZA 10/140,70 ; ZA 10/122,8), qui présentent tous un point commun : la présence de la barytine précoce. L'or est systématiquement associé à la galène, dans les microfissures et les plages de corrosion qui affectent soit la pyrite I, soit la pyrite II-III zonée, souvent mais pas nécessairement en relation avec les sulfures polymétalliques antérieurs (Planche III-25). Ces observations sont à corréler à l'aspect microfissural de l'or des photographies du travail de Marcoux et al (1998). Un peu de barytine III peut également être associée (ZA 6 /72,00). Il s'agit exclusivement d'or natif, en réalité, de l'électrum, dans le seul échantillon (ZA 6/72,00) où sa composition a pu être testée (Au_{44}-Ag_{34}-Hg_{22} détermination par MEB-EDS) (Planche III-25 d) (voir aussi planche F, Annexes V). Cette composition est déjà comparable aux données publiées (Leistel & al, 1998 b ; cf : fig I-17)

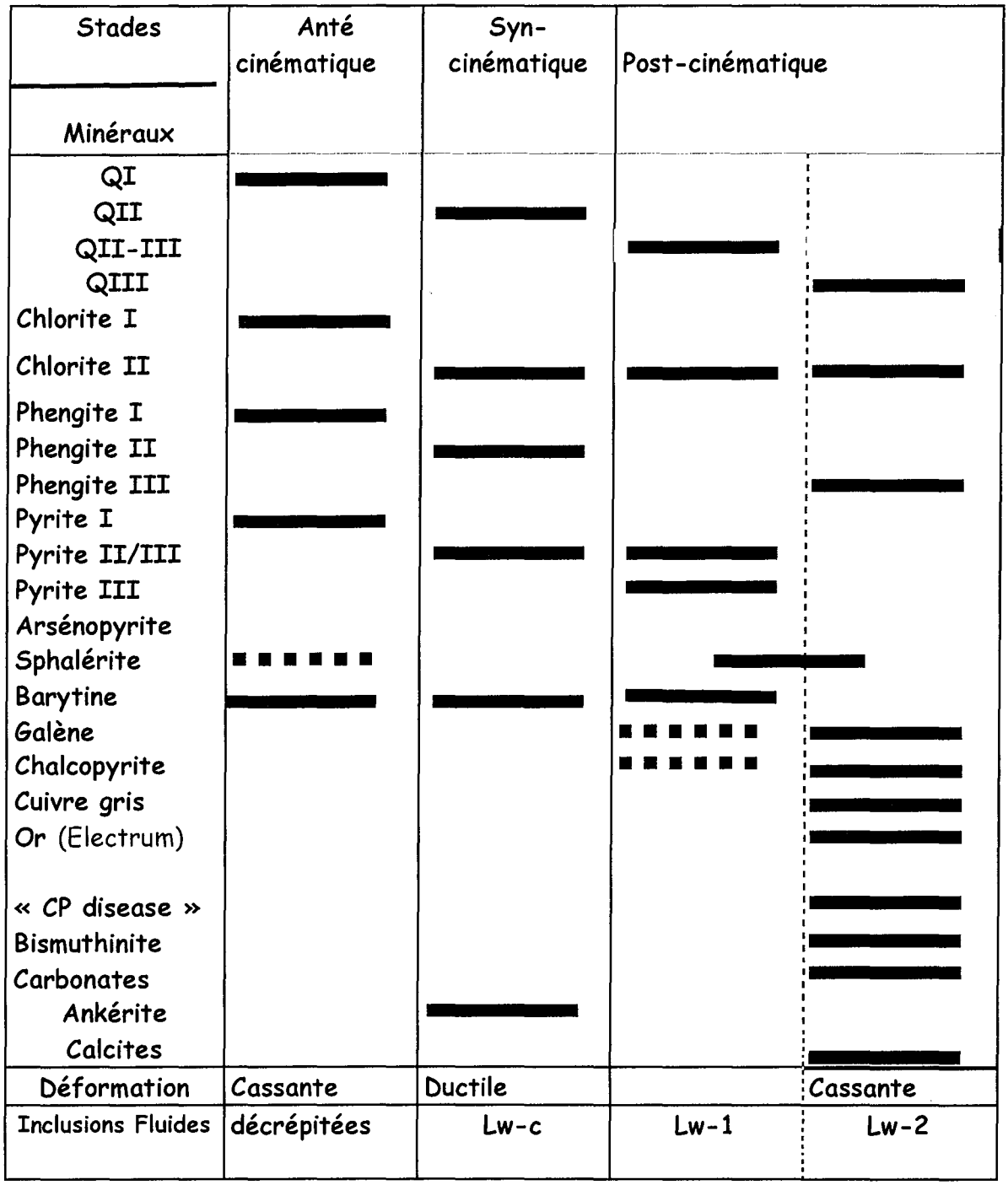


Figure III-3: Séquence paragénétique de La Zarza ; (Cp = Chalcopyrite)

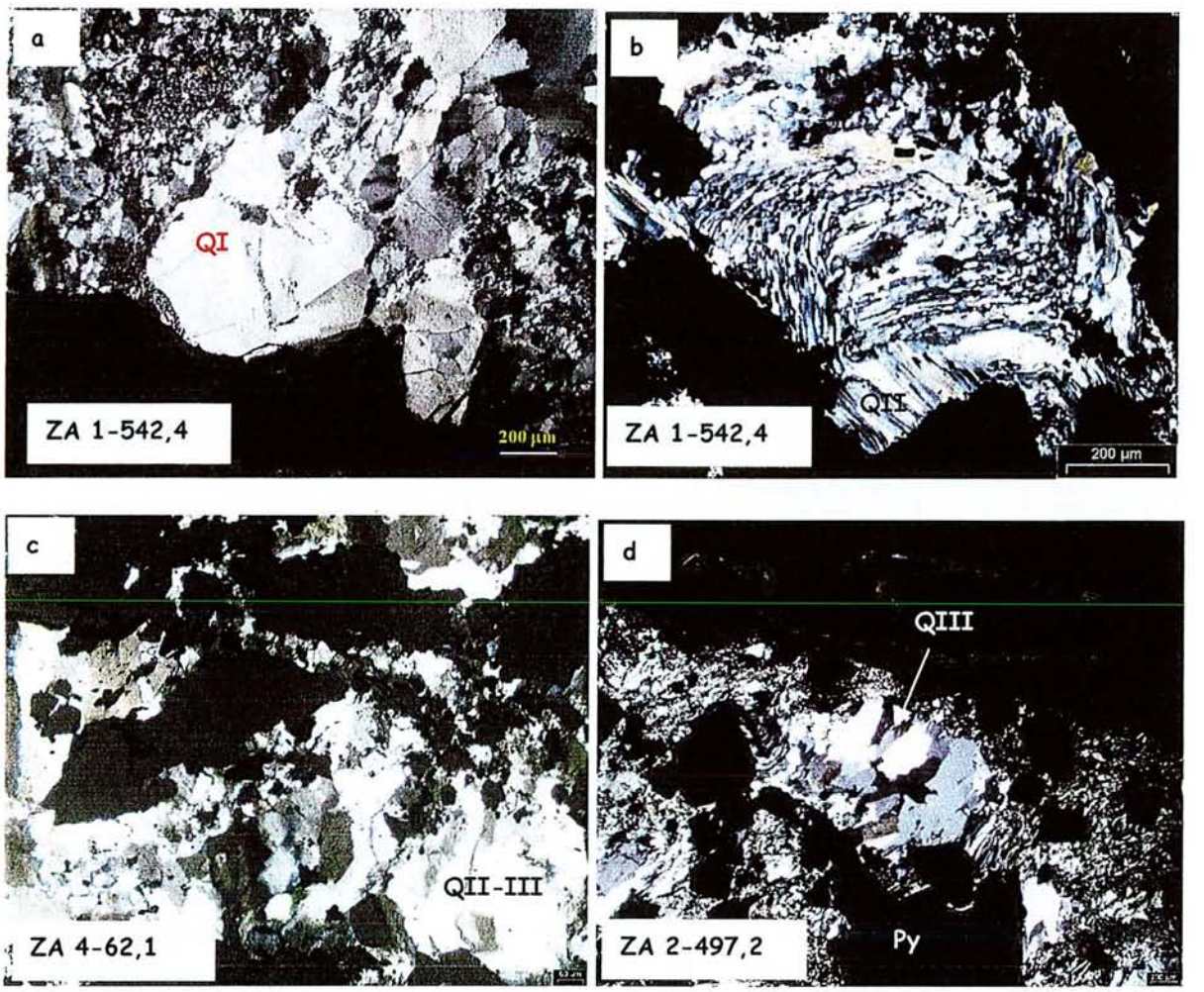


Planche III-13 : Différents types de quartz observés à La Zarza : a) LP ; quartz QI ; b) LP ; quartz QII en fibre (ombre de pression) le long des grains de sulfures noter l'existence de deux générations de fibres sub-orthogonales; c) LP ; Plage à QII-III ; d) LP ; Quartz QIII se présentant sous forme de plages limpides néo-formées associées à des sulfures tardifs.

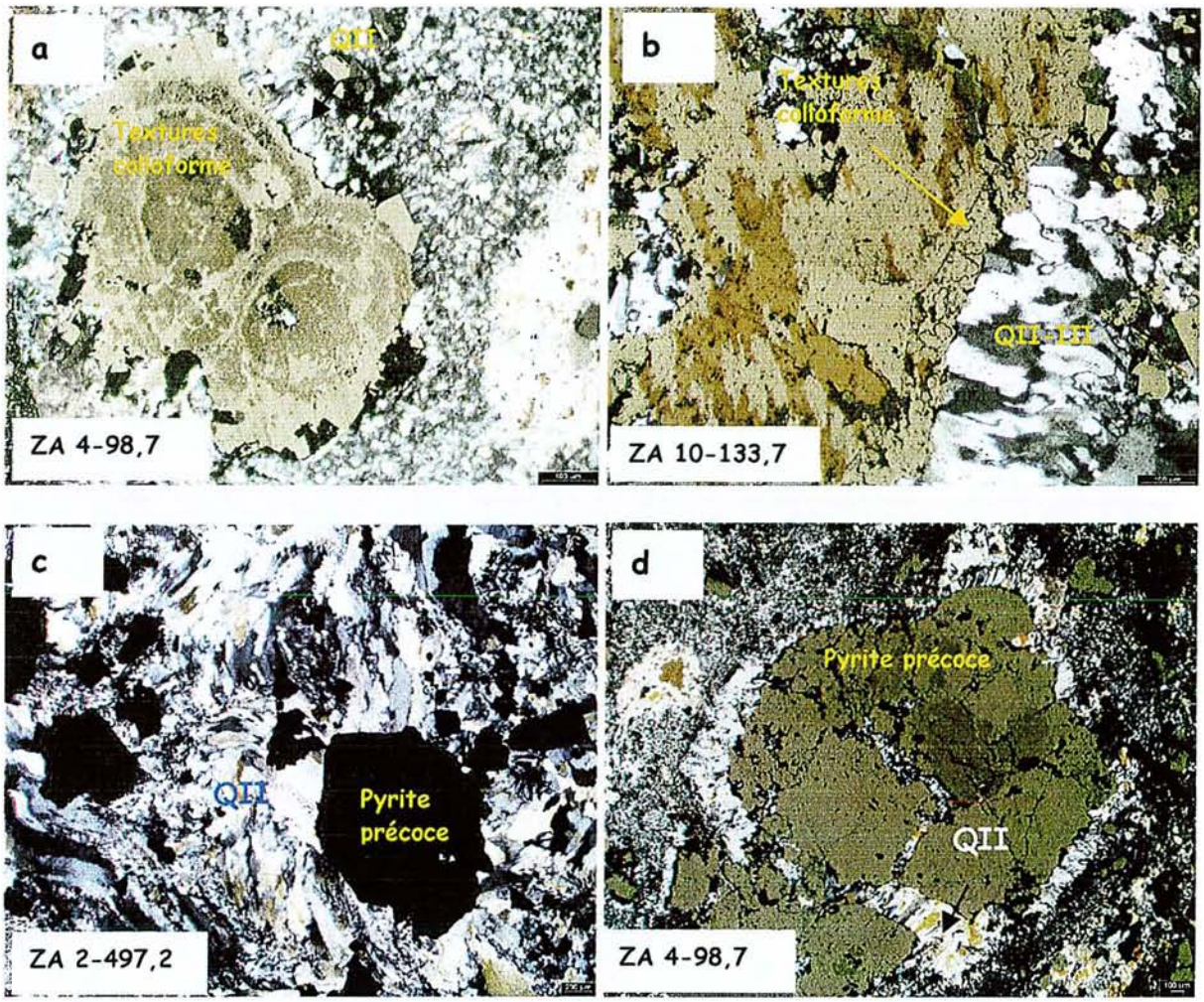


Planche III-14 : Pyrite précoce observée à La Zarza ; a et b) LR et LP ; Pyrite précoce avec des reliques de textures colloformes ; c (LP) ; et d) fibres de quartz QII autour d'une pyrite précoce. Noter les deux générations de fibres QII, sub-orthogonales. En d (LR et LP), les deux générations sont également présentes dans la fente en « pull apart ».

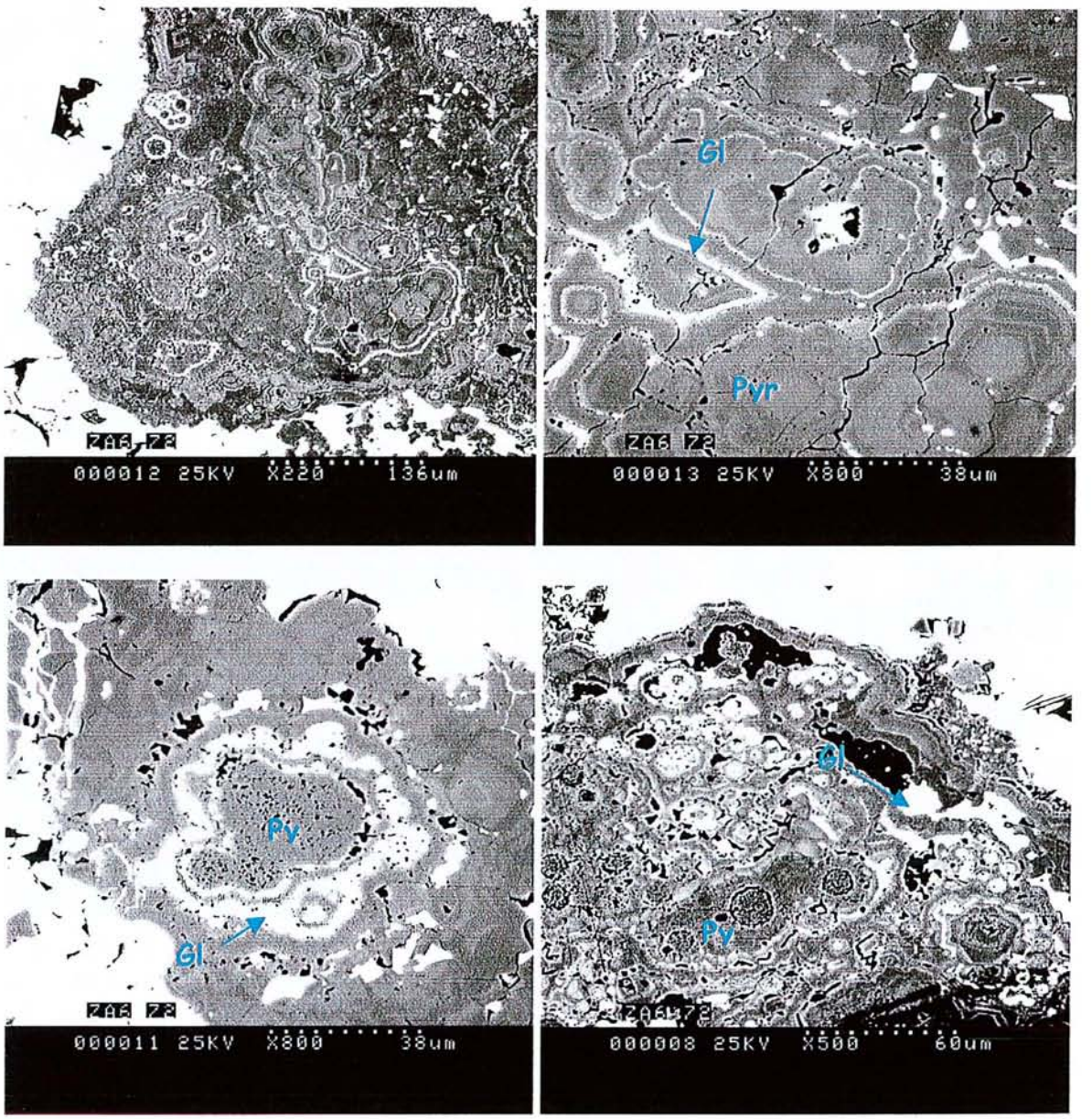


Planche III-15 : Observation au MEB : Galène qui s'insinue le long des zones de croissances des différentes générations de pyrites zonées (Echantillon ZA 6-72).

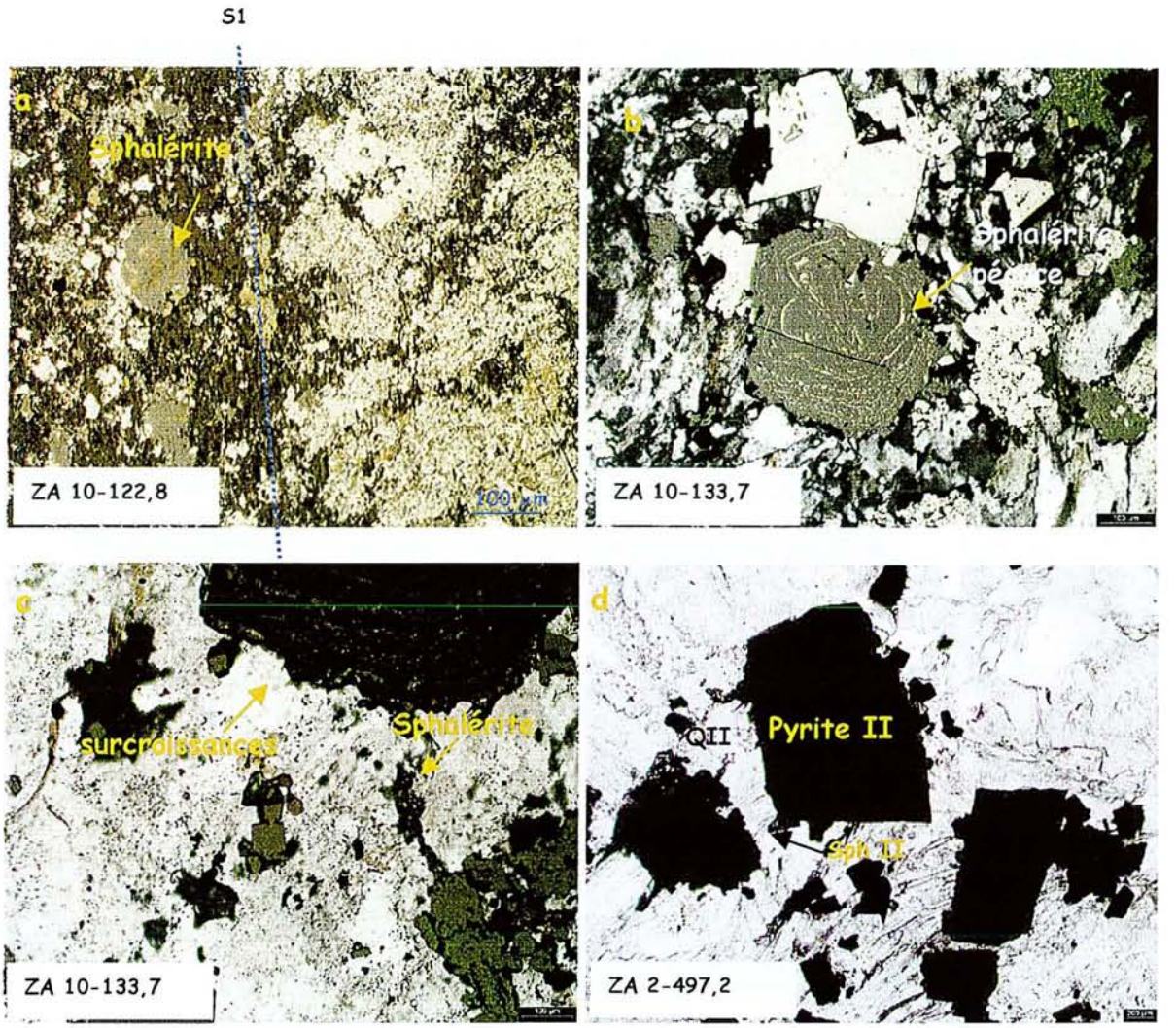


Planche III-16 : deux expressions de la sphalérite à La Zarza.

a) LR ; « Nodule » de sphalérite, interprétable comme le résultat d'un boudinage dans S1 soulignée par la barytine déformée (voir un agrandissement Planche III-16 a). b) LR ; Plage de sphalérite zonée enveloppée par des ombres de pression (QII), la zonation est soulignée par la chalcopyrite (chalcopyrite disease). Noter cependant la frange dépourvue de chalcopyrite au contact d QII. c) détail de b) LN, LR ; montrant que cette frange est une surcroissance liée au développement de la sphalérite tardive, microfissurale, recoupant QII. d) LN Sphalérite tardive « infiltrée » le long des fibres QII.

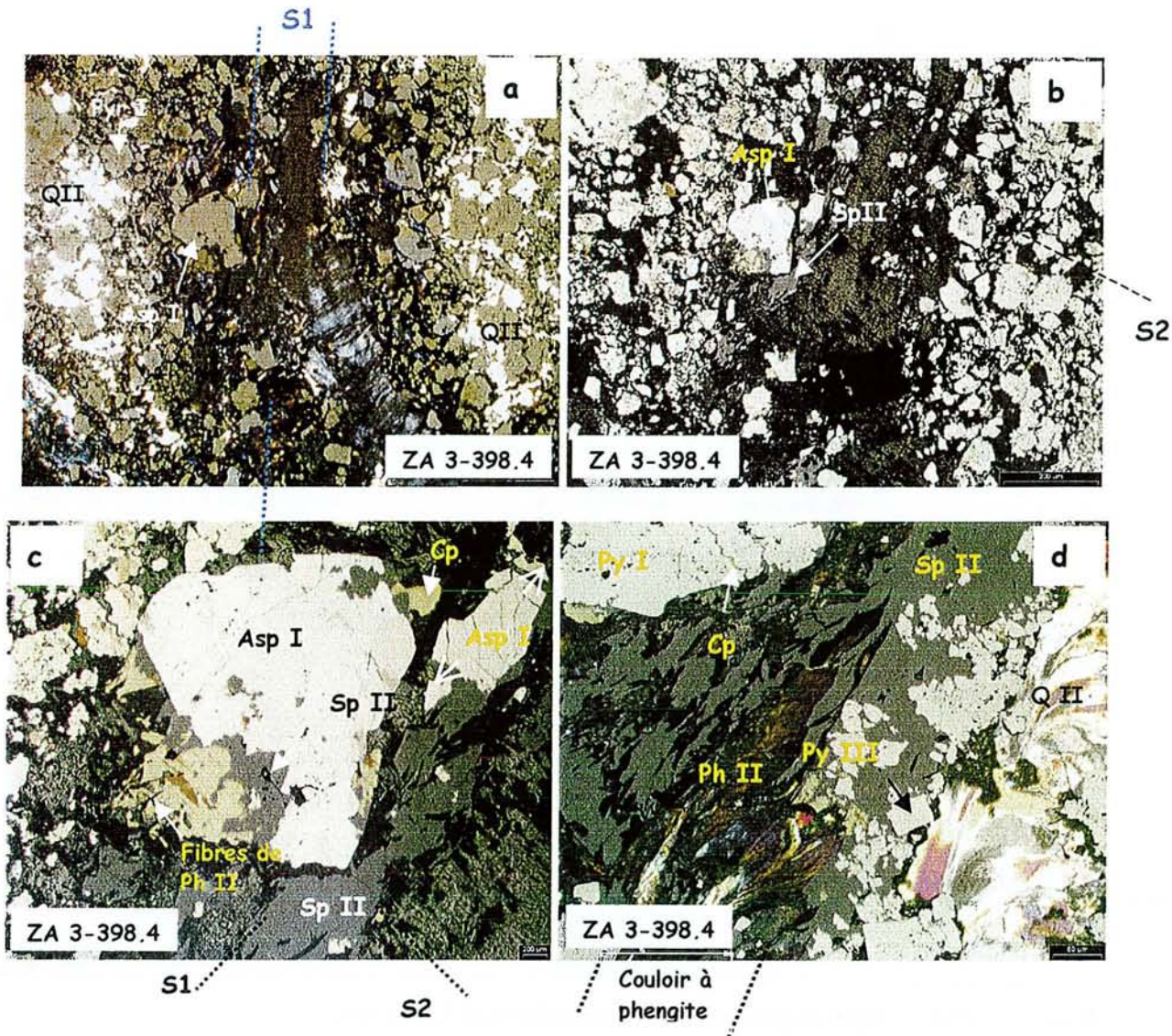


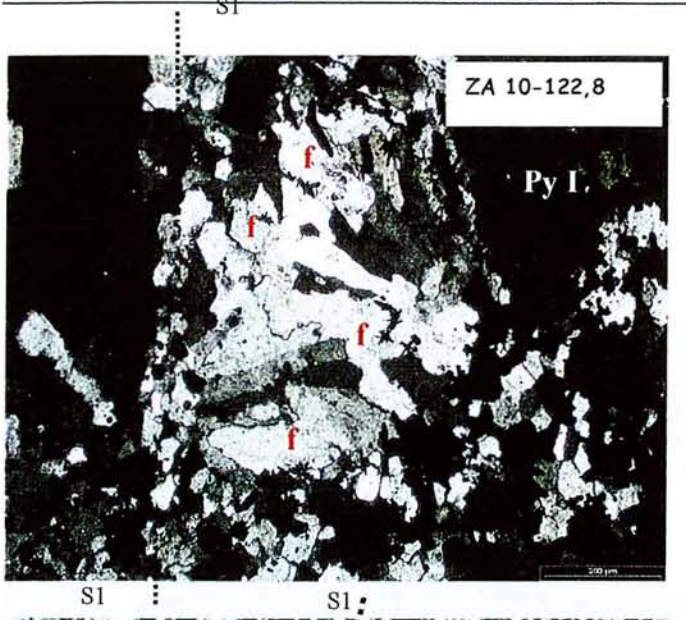
Planche III-17 : Sulfures anté et syn-cinématique à La Zarza (ZA 3/398,4)

a et b) Arsénopyrite anté-cinématique et sphalérite syn-schisteuse.

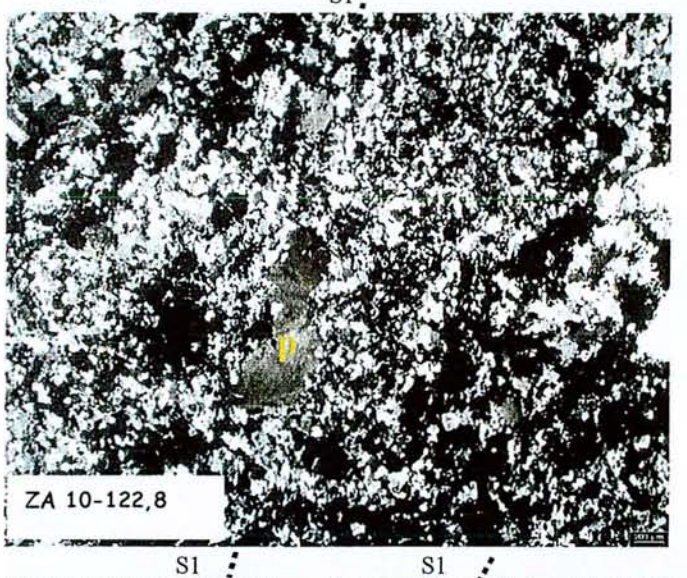
a) (LN+LR) ; b) LR. Les deux schistosités (S1, S2) sont bien marquées dans la bande de chloritite au centre, et correspondent à des fibres de quartz sub-orthogonales QII en « ombre de pression » autour des pyrites I de part et d'autre. La sphalérite est étirée le long de S1 et enveloppe nettement l'arsénopyrite qui est donc anté-cinématique.

Agrandissement de b, (LR). La sphalérite II (syn-S1) englobe des phengites qui soulignent la schistosité (ph II). L'arsénopyte I est fracturée « pull apart » (fléches). Des ombres de pression à chalcopyrite (Cp II) et sphalérite (Sp II) se développent autour du grand porphyroclaste d'arénopyrite I, et englobent les phengites I.

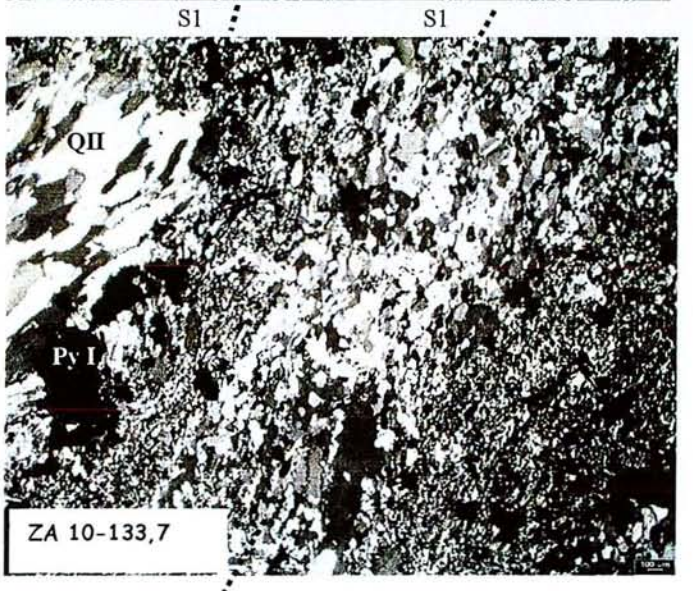
d) (LR+LP) : Couloir de cisaillement à phengite (ph II) et Sp II, au contact d'une bande de QII. Noter les fissures à chalcopyrite (Cp) dans la pyrite I, et les petits porphyroblastes de pyrite tardive (Pyr III).



a) LP ; Porphyroclaste de barytine I à extinction roulante (ancien sphérolite ?) enveloppé par S1 (noter le recuit de la barytine II syn-schisteuse). Des aiguilles d'arsénopyrite tardives (f) se surimposent à la barytine déformée. En noir, pyrite I



b) LP ; Porphyroclaste de barytine I (P) dans une matrice de barytine II syn-S1 fortement recuite ; en noir, pyrite I.



c) LP ; Porphyroclaste de barytine I (P) dans une matrice de barytine II syn-S1, fortement recuite. A gauche, pyrite I et fibres de QII.

Planche III-18 : La barytine à La Zarza :

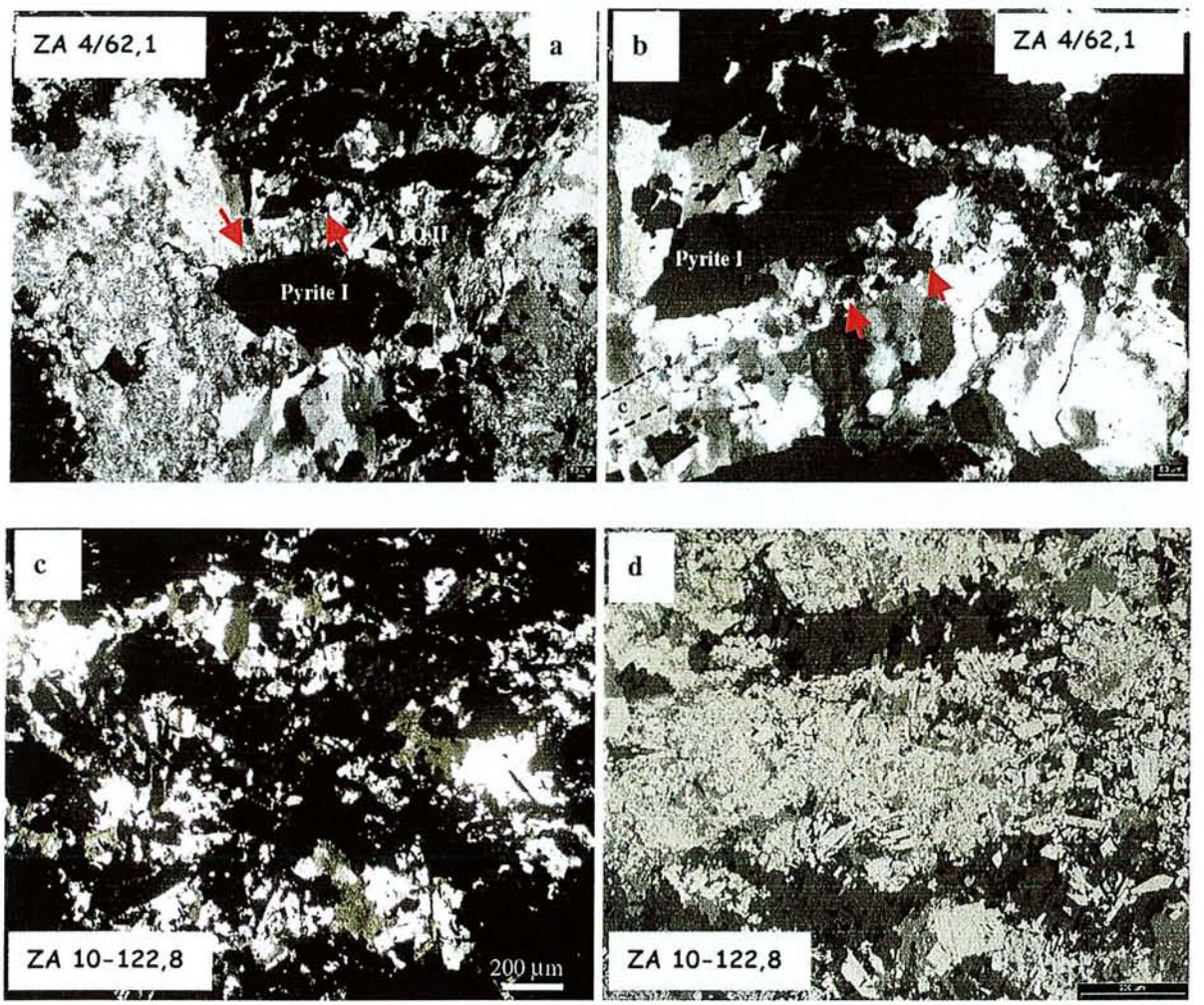


Planche III-119 : Arsénopyrite tardive : a et b) Arsénopyrite tardi-cinématique. a) LP. Ombre de pression et fente (QII) autour de la pyrite I. Les flèches indiquent le couloir où se localise l'arsénopyrite qui correspond vraisemblablement au dernier incrément d'ouverture ; b) LP ; agrandissement de a) montrant le couloir (c) et l'arsénopyrite (flèche). c et d) : Remplacement de la pyrite I par l'arsénopyrite tardive. c) LP fentes à fibres de barytine affectant un sulfure précoce. d) LR le « sulfure précoce » consiste en pyrite I relique et plages à sphalérite-arsénopyrite qui la remplacent.

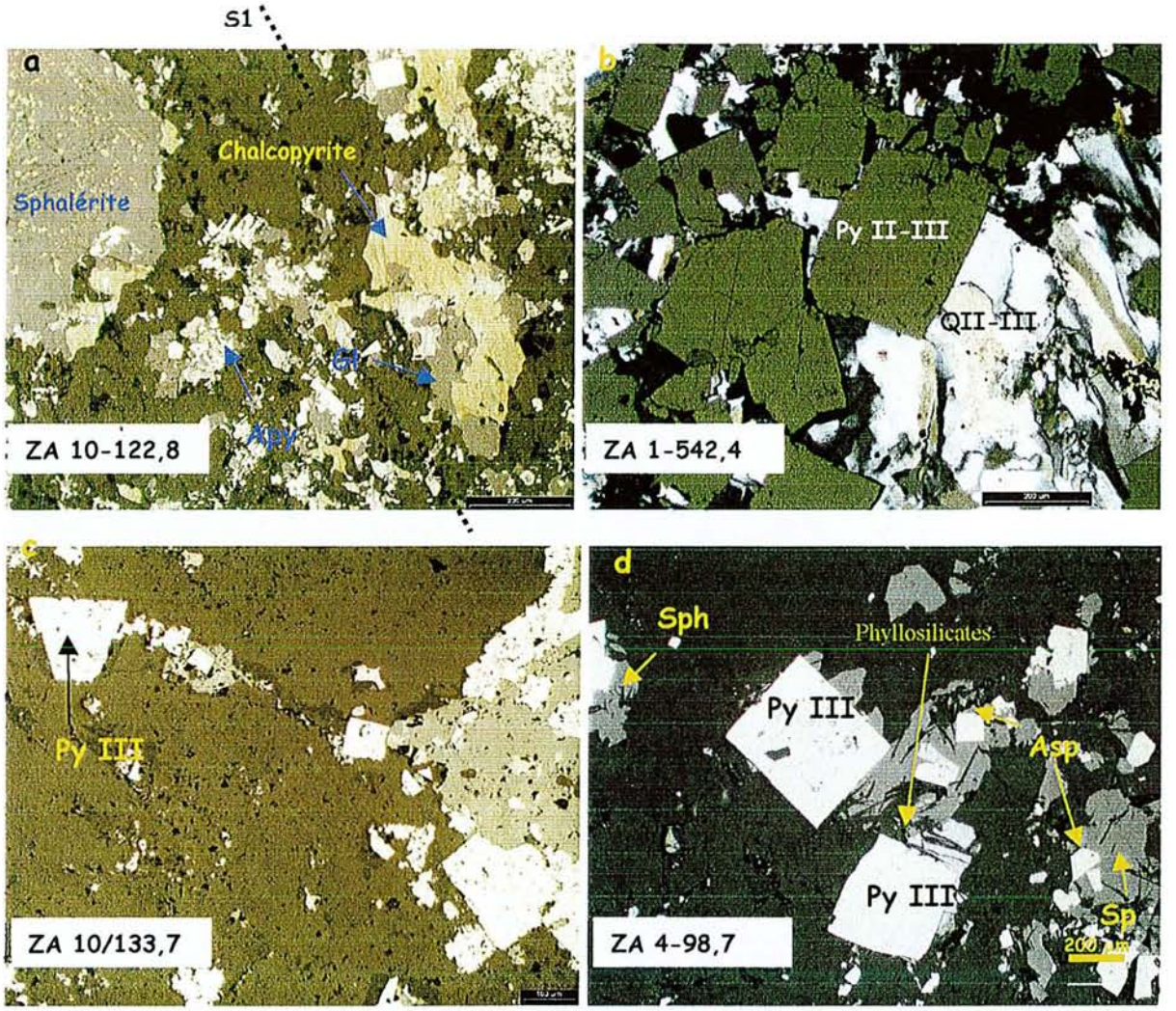


Planche III-20 : Minéraux tardi- à post cinématiques de La Zarza.

a) LR ; plages xénoblastiques de chalcopyrite et de galène, moulant les cristaux de barytine II polygonalisée (recuit), ou enveloppant un nodule de sphalérite précoce. (*cf Planche III-12-a*) et correspondant donc peut être, au recuit de sulfures syn-schisteux. L'arsénopyrite en petits prismes automorphes, oblitère ces textures de recuit et semble donc plus tardive. b) LP ; Allure typique des pyrites tardi-cinématique (Py II-III) ; petits cubes automorphes systématiquement associés à des plages de recristallisation (QII-III) des fibres de QII. c) LR ; petits cubes de pyrite tardive (Py III) oblitérant une microfissure à sphalèrite III. d) LR ; pyrite et arsénopyrite tardive (py III, Asp III) oblitérant un assemblage à sphalérite-galène-phengite (ph III) ; noter que la sphalérite et la galène colmatent une microgéode à parois tapissés de phengite III.

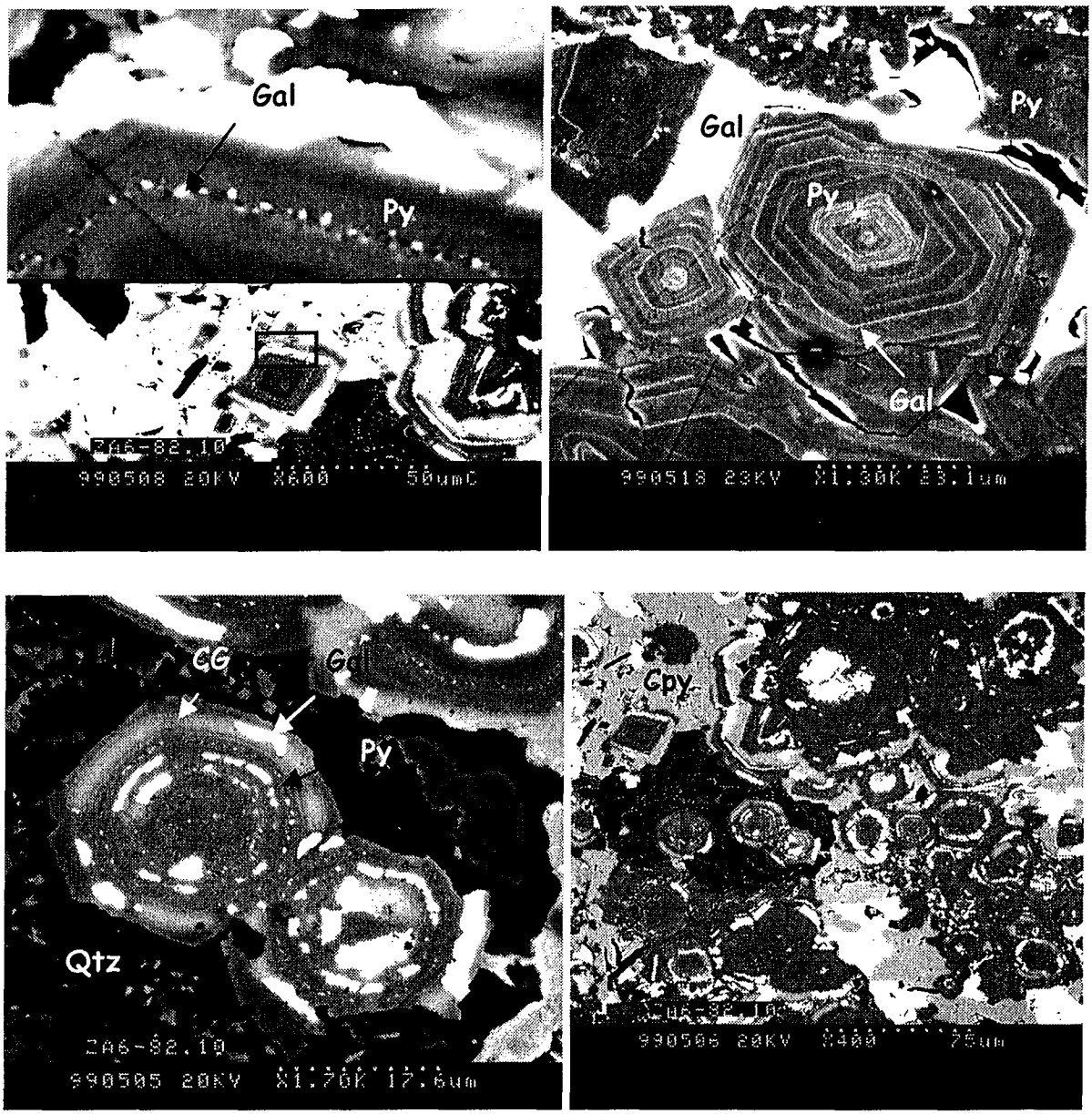


Planche III-21 : Corrosion des pyrites zonées par les sulfures post-cinématiques (chalcopyrite, galène, cuivre gris..) (observation au MEB). Noter que les sulfure tardifs s'insinuent préférentiellement, et de façon discontinue, le long de certaines bandes de croissance, donnant l'impression erronée d'une syncroissance de la pyrite et de ces sulfures. (CG : Cuivre gris ; Gal : Galène ; Py : Pyrite ; Cpy : Chalcopyrite ; Qtz : Quartz)

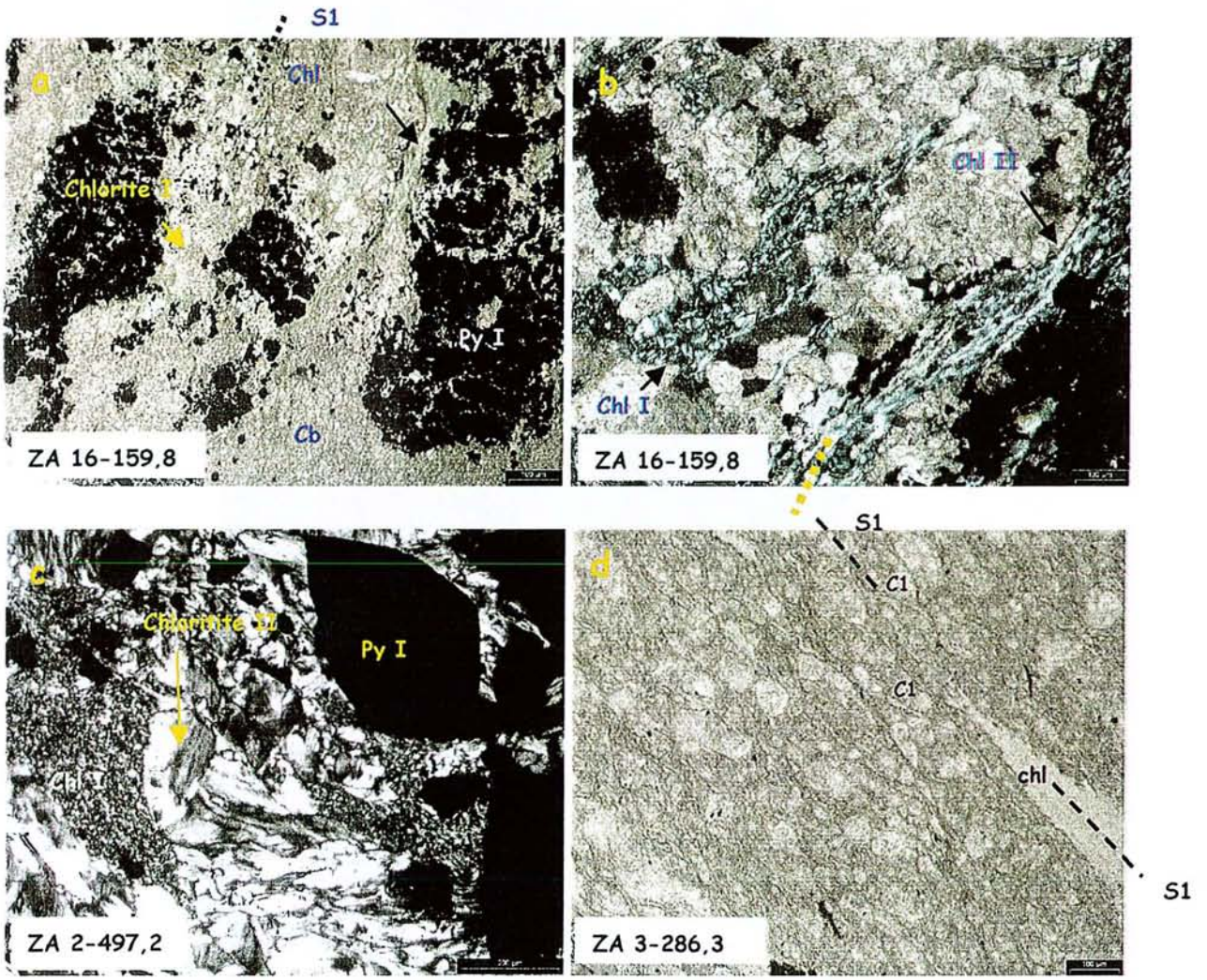


Planche III-22 : Différents types de chlorites rencontrées à La Zarza ; a) LN schistosité (S1) et (« pull apart » à chlorite II dans une roche à pyrite I (Py I), chlorite I (chl I), carbonate (cb). b) LN détail de la schistosité S1. Noter les petites plages porphyroclastiques de chlorites précoces (chl I), et le recuit des carbonates. En noir, Pyrite I. c) LP, plage de chlorite II syn-cinématique (ombre de pression sur la pyrite I). Noter la matrice de chloritite (chl I) schistosée. d) LN structures (C-S) à chlorite II : métamorphisme d'une altération hydrothermale à quartz-chlorite. La schistosité S2 (non visible) s'exprime essentiellement dans les lentilles de chlorite (Ch), où la chlorite II soulignant S1 est kinkée.

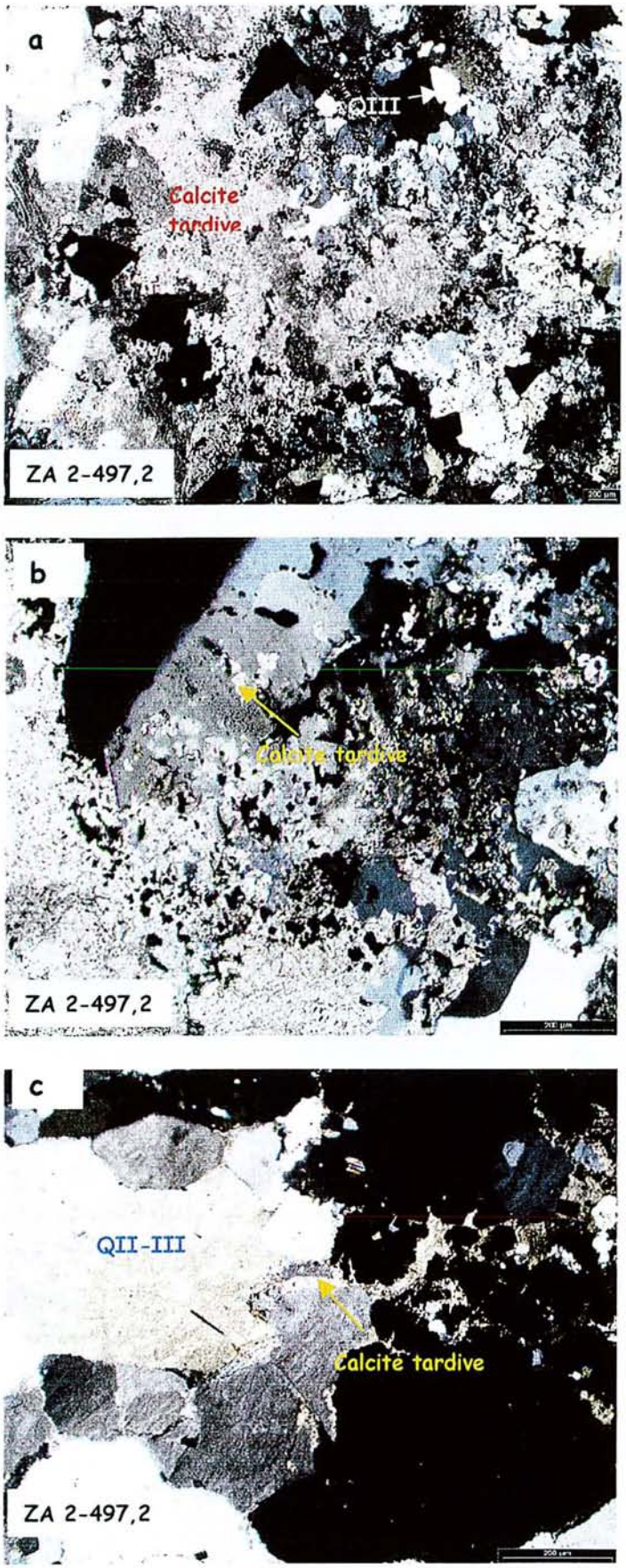


Planche III-23 : a et b) LP ; Calcite tardive envahissant le quartz Q III ; b) agrandissement de a). c) LP ; Calcite tardive infiltrée dans les joints des grains QII-III.

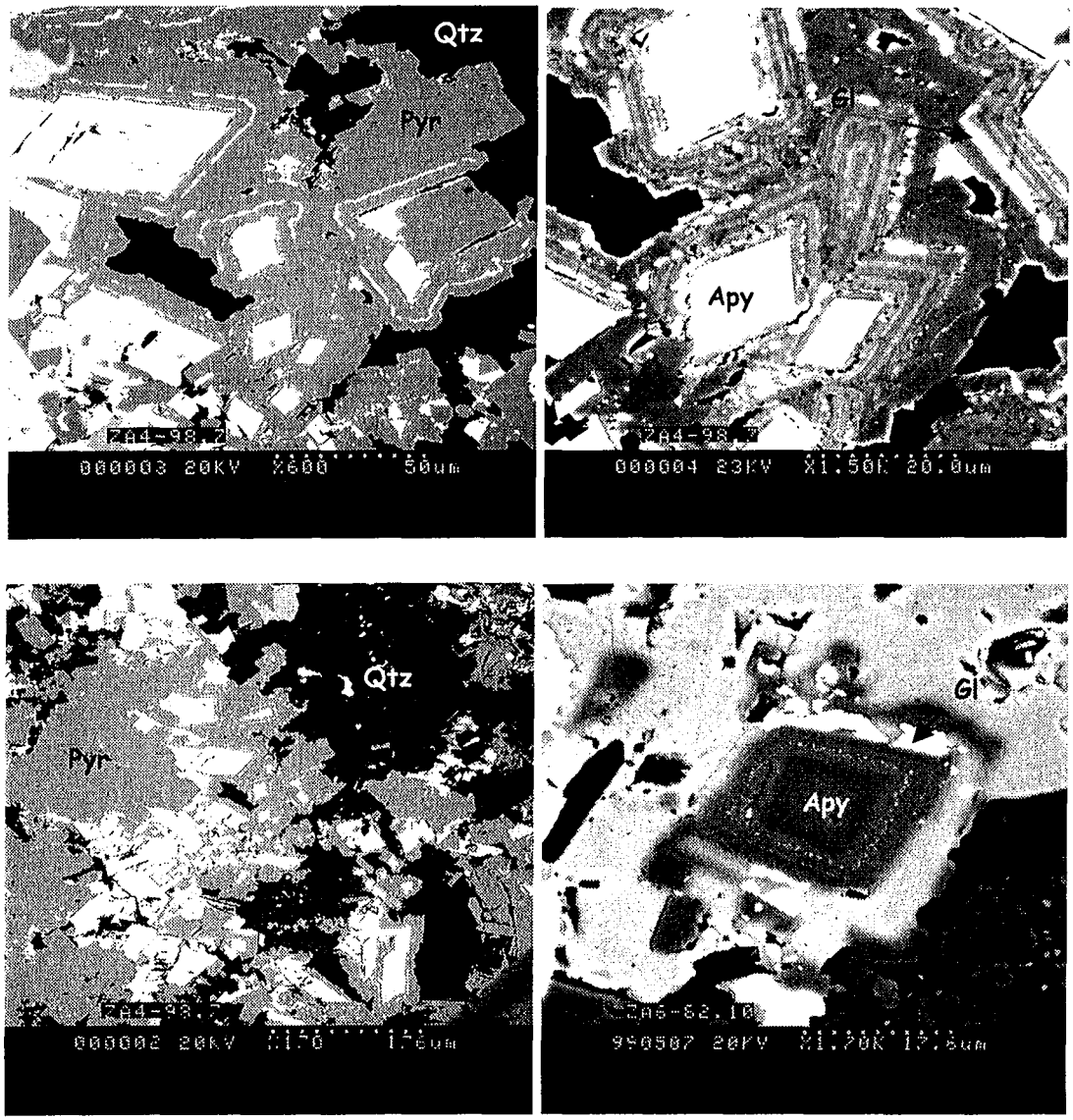


Planche III-24 : Arsénopyrite et pyrite tardives (stade post-cinématique) observées au MEB (échantillon ZA4-98,7et ZA6-82,10))

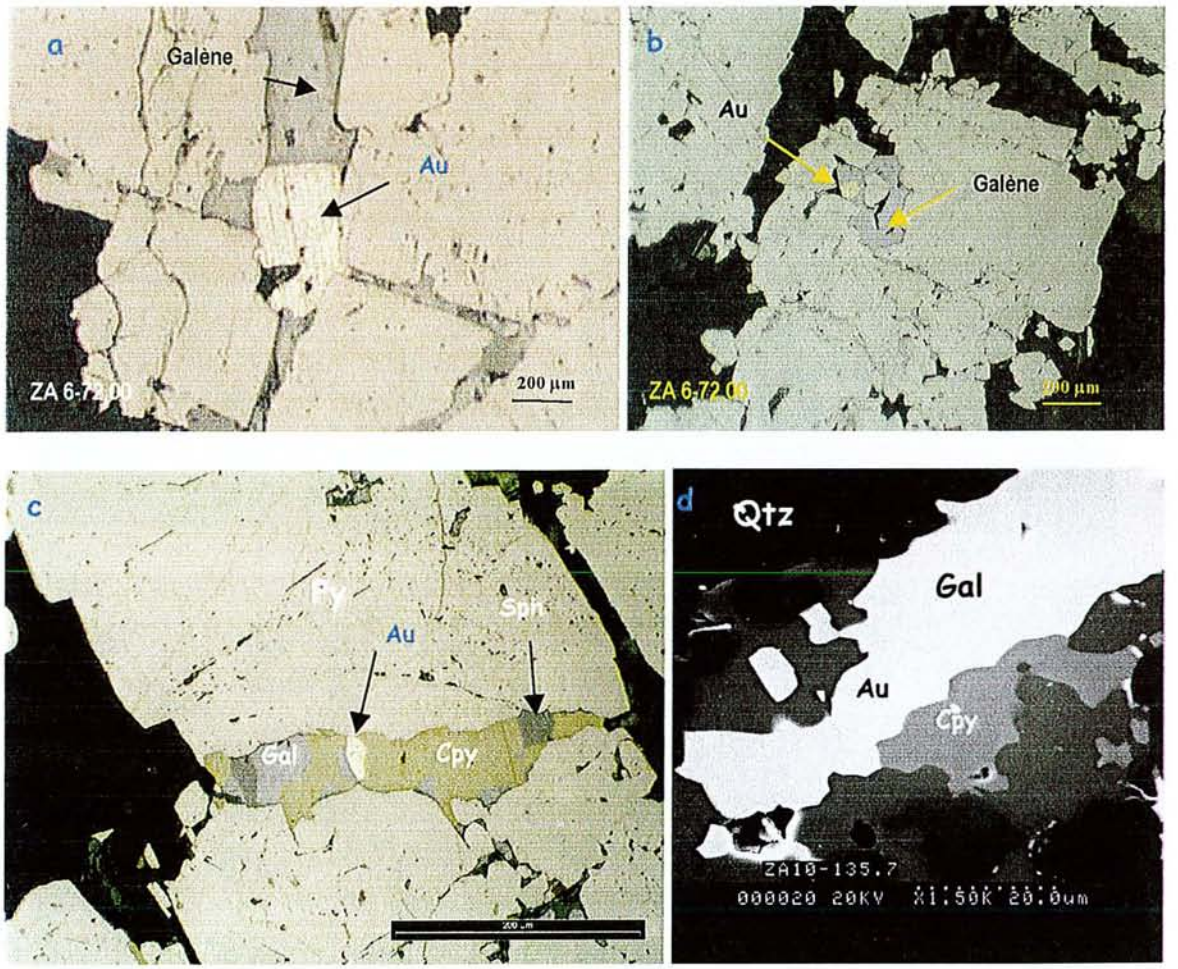


Planche III-25 : Relations entre or, galène et barytine observées dans les échantillons de La Zarza ; a et c (LR) Or associé à la galène et à la chalcopyrite dans une microfissure dans la pyrite ; b) LR, Or et galène dans un porphyroclaste de pyrite ; d) relation or galène observée au MEB-EDS.

4. Caractérisation des paragenèses minérales et des altérations hydrothermales

4.1. Les stades précoces : les stockwerk d'alimentation des amas massifs

Il n'y a pas de raison de ne pas considérer les assemblages précoces recensés en 3 comme les témoins du stockwerk d'alimentation des amas massifs, comme l'ont fait tous les auteurs antérieurs (eg, Marcoux & al ; 1998)

4.1.1 Tharsis

Sur la base de l'échantillonnage disponible, le stockwerk anté-schisteux de Tharsis se présentait sous trois formes :

- Des réseaux de veines de quartz stériles (QI), assez fréquentes ;
- Un réseau de veines et veinules à quartz I plus ou moins ankérite, dans un encaissant plus ou moins carbonaté, observé seulement dans les échantillons THA 12/111,40 et THA 12/143,85.
- Des réseaux de veinules de pyrite à épontes chloritisées postérieures aux veines de quartz QI, qu'elles recoupent et/ou le long desquelles elles s'insinuent, c'est la forme la plus fréquente ; on connaît aussi des pyrites dispersées dans les chloritites.

Par rapport aux études antérieures (Tornos et al., 1998), la principale différence tient à l'absence de tout assemblage polymétallique dans le stockwerk précoce, à la seule exception des cobaltites des échantillons à carbonates.

4.1.2 La Zarza

Les dispositifs précoces que l'on peut reconstituer sur la base de l'échantillonnage disponible sont de trois types suivant la nature de l'encaissant. :

a. Encaissant paléovolcanique silicifié

Anciennes rhyolites plus ou moins vacuolaires plus ou moins fluidales, remplacées par un assemblage à quartz-séricite avec conservation plus ou moins complète des textures, c'est le cas le plus fréquent.

Sur cette altération à quartz-séricite, étaient surimposés plusieurs types de dispositifs produisant des disséminations de pyrite

* réseaux à barytine ou à quartz

* veines et pseudo-veines à pyrite

Il semble que la barytine ait été relativement précoce : elle est silicifiée (quartz barré) dans l'échantillon ZA 10/133,7 et on peut voir qu'elle est oblitérée par la pyrite dans plusieurs cas (ZA 6/72 ; ZA 6/82,10 ; ZA 10/133,7). Les veines et pseudo-veines à pyrite sont systématiquement superposées aux veines de quartz QI. Mais dans l'échantillon ZA 4/62,1, des agrégats de pyrite et leur matrice silicifiée semblent avoir constitué des fragments dans une brèche cimentée par QI, ce qui suggére que des disséminations de pyrite aient pu être très précoces (altération à quartz-séricite-pyrite).

Le plus souvent, la minéralisation de ces stockwerks à quartz plus ou moins barytine se réduit à de la pyrite. Il s'agit souvent d'une pyrite colloforme plus ou moins zonée (Planche B ; Annexe V), largement recristallisée en pyrite massive (plus ou moins poreuse) avant la déformation, mais des cubes de pyrite précoce sont également connus. Plus rarement, d'autres sulfures sont présents : la sphalérite, le plus souvent. Cette sphalérite précoce se présentait soit en remplissage de fractures et microfractures dans la pyrite I (ZA 10/122,8), soit en plages xénomorphes dans la pyrite I (ZA 10/133,7). Elle était donc apparemment plus tardive. Dans l'échantillon ZA 10/133,7, cette sphalérite I est elle même affectée d'un intense « chalcopyrite disease » avant la déformation ductile.

Dans l'échantillon ZA 13/61, une texture particulière indique que les stockwerks précoces pouvaient présenter des traces de déformation tectonique : dans cet échantillon, des agrégats de pyrite microcristalline xénomorphe se disposent en couloirs qui s'interprètent bien comme des couloirs cataclastiques, mais qui sont affectés de « pull apart » syn-schisteux au même titre que les grosses pyrites I.

b. Encaissant silto-pélitique

Anciens schistes plus ou moins totalement chloritisés, en allant jusqu'aux chloritites avec des disséminations à pyrite et/ou des pseudo-veines à pyrite plus ou moins quartz et phengite. La pyrite était le plus souvent seule, mais l'échantillon ZA 3/398,4 montre que des associations plus complexes existaient : cet échantillon contient de l'arsénopyrite précoce en grands cristaux automorphes isolés au milieu de la pyrite. De plus, comme la sphalérite et la chalcopyrite y sont présents en tant que minéraux syn-schisteux, on peut penser que ces deux minéraux appartenaient aussi à la paragenèse primaire, et qu'ils ont été remobilisés .

c. Encaissant carbonaté

Cas unique de l'échantillon ZA 16/159,8 où les carbonates ont été recoupés successivement par des veines à quartz, puis des réseaux de veinules et microcavités à chlorite-pyrite. Une veine à chlorite-pyrite plus importante pourrait avoir présenté avant la déformation plastique (intense), une structure rubanée avec alternance (lits) de chlorite et de pyrite (« crack seals »).

4.1.3 Conclusion

Par rapport aux descriptions publiées tant sur Tharsis que sur La Zarza (Kase et al., 1990 ; Tornos et al ., 1998 ; Strauss et al., 1990), les reconstitutions des assemblages précoces auxquelles aboutit le présent travail présentent une importante différence : la part qu' y tiennent les minéraux polymétalliques est, en effet, très réduite. En fait, à l'exception d'une cobaltite à Tharsis, ou d'une arsénopyrite à La Zarza, toujours rares ; et de quelques occurrences à sphalérite-chalcopyrite-(galène) (La Zarza) ; le seul sulfure précoce que l'on trouve systématiquement reste la pyrite. L'assemblage silicifié particulier de La Zarza (« Silicatado ») est bien précoce, de même que les stockwercks barytique, mais ils ne semblent pas avoir non plus piégé précocement de minéraux polymétalliques, du moins pas de façon systématique.

4.2. Le stade syn-cinématique

Pendant la déformation ductile, les stockwerks des deux gisements se comportent de façon identique. En même temps qu'ils se déforment, ils sont le siège d'importantes recristallisations avec transfert de matière (« pull apart » et ombres de pression dans, et autour, des sulfures précoces). Cependant, ces transferts sont en règle générale de peu d'ampleur : quartz, barytine, phengite ou chlorite fibreuses correspondent à des matrices respectivement riches en quartz, barytine, phengite ou chlorite et les compositions des phyllosilicates de phase II sont en un point donné très voisines de celles des phyllosilicates de phase I. Sur cette base, il est légitime de supposer, comme on l'a fait en 3.2.2 que les sulfures syn-cinématiques résulteraient de la remobilisation de minéraux appartenant à la paragenèse précoce. Le développement de réseaux de fentes et veines à quartz fibreux (QII) restent localisées,

4.3. Les stades tardi-à post cinématique

A partir des derniers incréments de la déformation (stade tardi-cinématique), les stockwerks des deux gisements voient se développer des manifestations hydrothermales de plus en plus importantes selon des logiques similaires.

4.3.1 Stade tardi-cinématique

Au stade tardi-cinématique, se produisent des circulations hydrothermales dans des réseaux de veines et microfissure, où se déposent de façon pénécontemporaine, quartz, phengite, et surtout chlorite. A Tharsis, il est tentant de paralléliser ces circulations dans les stockwerks avec les réseaux de chlorite qui, dans le substratum à quartz-phyllite parautochtone accompagnent, selon Tornos et al., (1999), le chevauchement de l'amas minéralisé. On peut ainsi supposer que le début des circulations hydrothermales à grande échelle dans le stockwerk ait pu coïncider avec la transition vers les déformations fragiles marquées par la tectonique chevauchante. D'intenses recristallisations dans le stockwerk déformé affectent quartz, barytine (à La Zarza) et phyllosilicates. La pyrite I précoce est partiellement dissoute et donne naissance à une première génération de pyrite tardive, surtout à La Zarza. Comme le montre l'étude détaillée de ces pyrites II-III zonées de l'échantillon ZA 6/72 (voir plus loin), l'arsenic est également mobilisé à ce stade, provenant peut être de l'arsenic initialement contenu dans la pyrite I. Il n'est donc pas surprenant que la plupart de l'arsénopyrite que l'on trouve tant à Tharsis qu'à La Zarza soit également tardi-cinématique. Dans le détail, la cristallisation de l'arsénopyrite n'est pas en tout point synchrone, et elle apparaît un peu plus précoce à Tharsis, où elle subit clairement les derniers incréments de la déformation ductile et précède la pyrite II-III, qu'à La Zarza où sa cristallisation commence à la fin de la déformation ductile et semble se prolonger en conditions statiques.

4.3.2 Stade post-cinématique

Au stade post-cinématique, à la faveur d'une microfissuration intensive, se dépose partout dans le stockwerk une paragenèse polymétallique à métaux de base (Zn, Cu Bi, Pb,...).

- La sphalérite apparaît relativement précoce, souvent associée à la croissance des phyllosilicates tardifs (chlorite III et phengite III à Tharsis, phengite III à La Zarza).

- Chalcopyrite, bismuthinite, puis galène, sont plus tardifs, et systématiquement associés à l'épisode de silicification QIII.

- A La Zarza, une pyrite et une arsénopyrite très tardives oblitérent localement cette paragenèse polymétallique. Cette minéralisation polymétallique reste toutefois dispersée : il n'y a pas création d'un stockwerk post-cinématique distinct du précédent. En l'absence, dans la plupart des cas, de reliques de minéraux polymétalliques anté ou syn-cinématiques, il faut conclure que ces métaux ont réellement été apportés dans les stockwerk, depuis une source plus lointaine. Cette source est vraisemblablement, le stockmétal initialement contenu dans les amas sulfurés précoces, remobilisé par les circulations de fluides tardi à post cinématiques.

4.3.3 Le problème de l'or

D'après Leistel et al. (1998 b) les gisements de Tharsis et de La Zarza appartiendraient à deux types différents de minéralisations aurifères, caractérisées respectivement par les associations Au-Co-Bi-Cu et Au-Zn-Ag-As, toutes considérées comme précoces (syn-amas). Cette conception ne tient pas compte du caractère post-cinématique des associations à Cu-Bi de Tharsis et de La Zarza ni du fait que, dans les deux gisements, l'expression de l'or soit essentiellement tardive. Néanmoins, l'opposition As-Co précoce à Tharsis/As-Fe précoce à La Zarza reste une réalité. Peut-on en déduire que l'association statistique mise en évidence par les auteurs précités reflète quant même une répartition spécifique d'un or précoce qui aurait été ultérieurement remobilisé ? Pour s'en assurer, il conviendrait d'étudier la répartition de l'or en ultra-trace éventuellement présent dans les pyrites I, ce qui sortait du cadre du présent travail.

Il reste que l'expression de l'or dans les stockwerks de Tharsis et de La Zarza est liée aux circulations de fluide qui accompagnent et suivent les évènements tectono-métamorphiques varisques. Elle se fait d'ailleurs selon un schéma très classique dans les gisements d'or de la chaîne varisque (Boiron et al, 1992), dépôt précoce d'arsénopyrite et de pyrite en liaison avec la transition ductile-fragile, puis association polymétallique (Zn-Cu-Bi) et enfin, dépôt de l'or en liaison avec la galène.

5. Généralité sur les chlorites et les phengites

5.1. Introduction

La caractérisation des minéraux d'altération hydrothermale est d'intérêt majeur dans la compréhension des interactions entre les fluides et les roches. Elle est également utile pour comprendre les conditions de pression et de températures de piégeage des fluides, pour lesquels seuls les isochores peuvent déterminer le chemin P-T à densité constante.

Les phyllosilicates (argiles, micas, chlorites) sont les minéraux d'altération les plus abondants dans les environnements géologiques soumis à des températures de 50°C à 350°C. Plusieurs types d'études ont permis d'estimer la température de formation de ces minéraux :

- Les études des assemblages de phyllosilicates qui ont été réalisées sur des environnements de diagenèse ou de métamorphisme d'enfouissement (Weaver, 1959; Dunoyer, 1970; Perry et Hower, 1966, 1972; Velde, 1977), et de métamorphisme thermique dans des systèmes géothermiques (Schoen et White, 1966; Steiner, 1968; Tomason et Kristmannsdottir, 1972; McDowell et Elders, 1980; Cathelineau et Nieva, 1985; Cathelineau et Izquierdo, 1988 et Cathelineau, 1988) .
- Les études basées sur les caractéristiques cristallographiques des phyllosilicates déduites de la diffraction des rayons X (Reynolds et Hower, 1970), et sur l'indice de cristallinité de l'illite (Kubler, 1967, 1969; Frey et al., 1980) sont également utilisées en vue d'une estimation des températures de cristallisation de ces minéraux (Velde, 1977, 1985).
- La variation de la composition chimique des minéraux phylliteux peut aussi donner des indications sur les différences de stabilité thermique des différents pôles des solutions solides qui existent entre ces différents minéraux. La comparaison entre les mesures directes de températures dans les systèmes géothermiques actuels et les paragenèses d'altération des systèmes géothermiques fossiles sera également utilisée pour estimer les températures de cristallisation d'illites et de chlorites (McDowell et Elders, 1980, Bishop et Bird, 1987; Cathelineau et Nieva, 1985; Cathelineau et Izquierdo, 1988 et Cathelineau, 1988).

Ainsi, l'étude de systèmes naturels et expérimentaux a permis à Velde (1965) de mettre au point un géothermomètre basé sur la stabilité des phengites en fonction des conditions de température et de pression.

L'étude minéralogique des gisements de Tharsis et de La Zarza a permis d'identifier différentes paragenèses métalliques et de les relier aux différents stades cités précédemment. La présence de minéraux d'altération dans les roches encaissantes des veines étudiées a encouragé des études focalisées, essentiellement sur la cristallochimie de minéraux pouvant servir de géobaromètres. Des analyses à la microsonde électronique des minéraux phylliteux ont donc été réalisées dans les deux gisements. Les résultats seront donnés plus en avant dans le texte.

5.2. Les chlorites

Ce sont des phyllosillicates hydratés sans compensation de charge (pas de site interfoliaire). Les chlorites peuvent être schématiquement divisées en quatre groupes sur la base des principales substitutions. En lumière naturelle, les chlorites ont la même forme que les micas mais souvent aussi en sphérolite ou même cryptocristalline. Elles ont un clivage *P(001)* net et fin sur les variétés bien cristallisées, pouvant toute fois n'apparaître que de façon imparfaite. Elles sont incolores à vert ou vert jaunâtre plus ou moins foncé : pléochroïsme variable, avec maximum d'intensité des teintes suivant la trace *p(001)*.

5.3. Les phengites

Les micas blancs sont des phyllosilicates représentés par trois minéraux principaux (pôles) entre lesquels des substitutions peuvent avoir lieu. Ces minéraux sont la muscovite, la céladonite et la paragonite. Une solution solide continue existe entre la muscovite et la céladonite (série des phengites), la substitution entre la muscovite et la paragonite est par contre discontinue.

L'évolution cristallochimique de ces phyllites peut être représentée dans différents diagrammes (Hower et Mowatt, 1966; Weaver et Pollard, 1973; Velde, 1977; Shimoda et al., 1974 et Cathelineau, 1983, 1987).

Les diagrammes Si-3/charge interfoliaire et Si/cations divalents ainsi que le diagramme MR3-2R3-3R2 (Velde, 1977) et AIIV/AIVI sont les plus utilisés pour la caractérisation des différentes substitutions. Ils seront utilisés pour les différents sites d'étude.

Différents stades de cristallisation de phyllosilicates sont identifiés dans cette région.

Les analyses des micas réalisées à la microsonde électronique ont été projetées dans des diagrammes cristallochimiques afin de caractériser le chimisme des différentes phases appartenant à la série des micas. Les diagrammes utilisés sont :

5.4. Les diagrammes binaires

* SI-3/CI : il montre la relation entre le site tétraédrique (Si, Al_{IV}) et l'espace interfoliaire (compensation des charges en site interfoliaire CI des échanges en éléments chargés 4+ et 3+ en site IV). La série smectite-illite se place sur ou au dessus de la droite pyrophyllite-muscovite, avec successivement à partir du pôle pyrophyllite : les smectites, les interstratifiés et les illites. Les domaines à charge interfoliaire constante et à quantité de Si croissante, entre les muscovites et les céladonites, correspondent aux phengites.

* Si-3/R2+ (Leroy & al. 1982), permet de caractériser la substitution phengitique. Lorsque dans une structure muscovite, une partie de Al_{IV} est remplacée par des atomes tétravalents de Si, l'excès de charge ainsi produit est compensé par l'introduction des cations divalents (R^{2+} : Mg^{2+}, Fe^{2+}, Mn^{2+}...) dans les sites octaédriques à la place de AI_{VI}. Si les points représentatifs des phengites sont sur la droite Mg=Si-3, l'excès de charge est entièrement compensé par Mg^{2+}. S'ils sont situés au dessus de cette droite, une partie du fer est sous forme de Fe^{2+}, et contribue a cette compensation.

*Al_{IV}/Al_{V-1} ; permet de caractériser substitution phengétique et le déficit ou l'excès de charge dans le site tétraedrique.

5.5. Les diagrammes triangulaires

Les diagrammes triangulaires utilisés le plus souvent sont : 2R3 /MR3/3R2 d'après Velde (1977).

Les paramètres sont :

2R3+ = (Al-(K + Na + 2Ca))/2 (pôle pyrophyllite - kaolinite)

M+R3 = K + Na + 2Ca, (pôle feldspaths)

3R2 = (Fe + Mg + Mn)/3, (pôle talc-chlorite).

2-AI_{VI} Céladonite)/ AI_{IV} (Muscovite)/ 1-MR3 (pyrophyllite) (Hower et Mowatt, 1966) donne une représentation bien éclatée des série smectites illites.

6. Etude minéralogique

Dans ce paragraphe, sont rassemblés les résultats de l'analyse à la microsonde de quelques phases minérales (chlorite, phengite, pyrite).

6.1. Les chlorites

Des chlorites des différents stades ont été analysées tant à Tharsis qu'à La Zarza, mais de façon insuffisamment systématique, et les conclusions que l'on peut en tirer restent donc limitées.

6.1.1 Tharsis

a. Chlorite I

La chlorite précoce (syn-amas) n'a été étudiée que dans deux échantillons proches l'un de l'autre. Curieusement, si le rapport Fe/Fe + Mg (« Fe number » Fe #) y est constant, le contenu en Al^{IV} (indicateur thermique : Cathelineau, 1988) y est variable à l'intérieur d'un même échantillon, et d'un échantillon à l'autre (Figure III-4a).
Dans le cas de l'échantillon THA 15/23.15, il a été possible de comparer la chlorite hydrothermale des veines avec la chlorite de l'encaissant chloritisé : cette dernière semble un peu plus magnésienne et moins riche en Al^{IV}.

b. Chlorite II

Dans le seul cas où on puisse la comparer à la chlorite I, (THA 15/39, Figure III-4 a), la chlorite II a le même Fe # mais semble un peu plus siliceuse.
L'autre chlorite II prise dans le stockwerk, malgré une position très différente (THA 15/120), reste également très comparable aux chlorites I.
L'échantillon THA 3B montre une chlorite II un peu plus ferrifère : mais il provient de l'écaille supra-San Guillermo

c. Chlorites II - III et III

Il existe peu de possibilités de comparer les chlorites II-III aux chlorites I ou II. Quand c'est faisable (chl I : THA 15/23-15 ; ch II : THA 15/120), on constate la constance du Fe # ainsi que de Al^{IV}. Globalement, les chlorites II-III occupent le même intervalle de variation de Al^{IV} que les chlorites plus précoces (Figure III-4 b), tandis que les Fe # varient significativement d'un échantillon à l'autre.
La seule chlorite III analysée (THA 4) provient d'un encaissant spilitique, ce qui explique son caractère franchement magnésien (Figure III-4c). Elle est par ailleurs

beaucoup moins riche en Al^{IV} que l'ensemble des autres chlorites, y compris les chlorites II-III de l'échantillon THA 3c, qui proviennent pourtant du même bloc (l'écaille supra-San-Cuillermo) : on peut donc penser que cette donnée (malheureusement isolée) reflète une décroissance de température depuis la cristallisation des chlorites II-III.

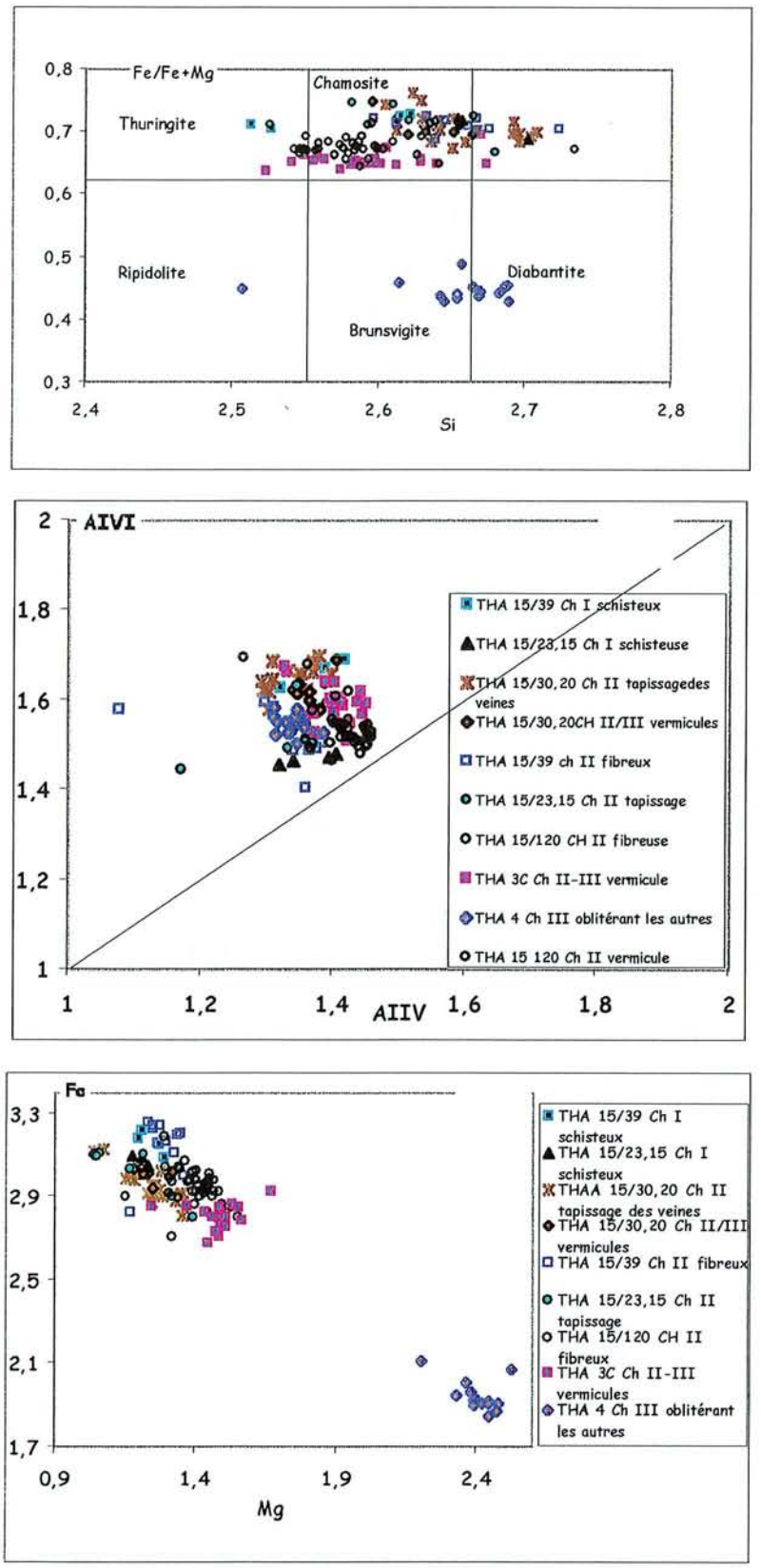


Figure III-4 : Différents types de diagrammes appliqués aux chlorites de Tharsis

6.1.2 La Zarza

a. Chlorites I

A la différence des chlorites précoces de Tharsis, celles de La Zarza (Figure III-5 b) montrent, d'un point à un autre, des variations significatives et concomitantes dans Fe # et dans la teneur en Al^{IV} : la tendance est à diminuer Fe # quand Al^{IV} diminue.
On observe cependant que Fe # est très constant à l'échelle de l'échantillon, tandis que Al^{IV} présente une plus grande variabilité.
Il n'y a pas assez de données pour apprécier la signification de ces co-variations en termes d'éventuelles zonalités hydrothermales.

b. Chlorites II

On ne peut pas les comparer aux chlorites I à l'échelle de l'échantillon. Il y a peu de points de mesures, mais on observe qu'elles s'insèrent dans la « tendance » dessinée par les chlorites I (Figure III-5 a).

c. Chlorites II-III

Elles n'ont été étudiées que dans un seul échantillon (ZA 4/62.1), au « toit » du faciès « silicatado», et ne diffèrent pas sensiblement des chlorites plus précoces (Figure III-5 a).

6.1.3 Interprétation en paléothermométrie

Les chlorites des deux gisements étudiés présentent, quel ques soit leur stade des caractéristiques relativement semblables avec des fortes recouvrements. Les données obtenues couvrent cependant des gammes relativement larges de valeur en Al_{IV} et Al_{VI} ce qui ne permet pas une utilisation aisée des géothermométres. Si on prend les couples Al_{IV} / Al_{VI} et que l'on compare ces données avec les données de Los Azufres (Cathelineau et Nieva, 1985) l'extrapolation des données aboutirait à des estimations de températures de l'ordre de 230 à 250 °C, pour les chlorites vermiculaires, et de 250 à 280 pour les chlorites fibreuses, (syn-métamorphique). Il est à noter que les températures estimées sur La Zarza sont légèrement supérieures (de l'ordre de 20 à 30 °C). Cependant, l'application des géothermométres basée sur le seul remplissage Al_{IV} du site tétraédrique amène à des estimations supérieures, en particulier pour les chlorites fibreuses : soit aussi bien pour Tharsis que pour La Zarza (Al_{IV} = 1,3 à 1,4) des températures de l'ordre de 300 °C à 325 °C.

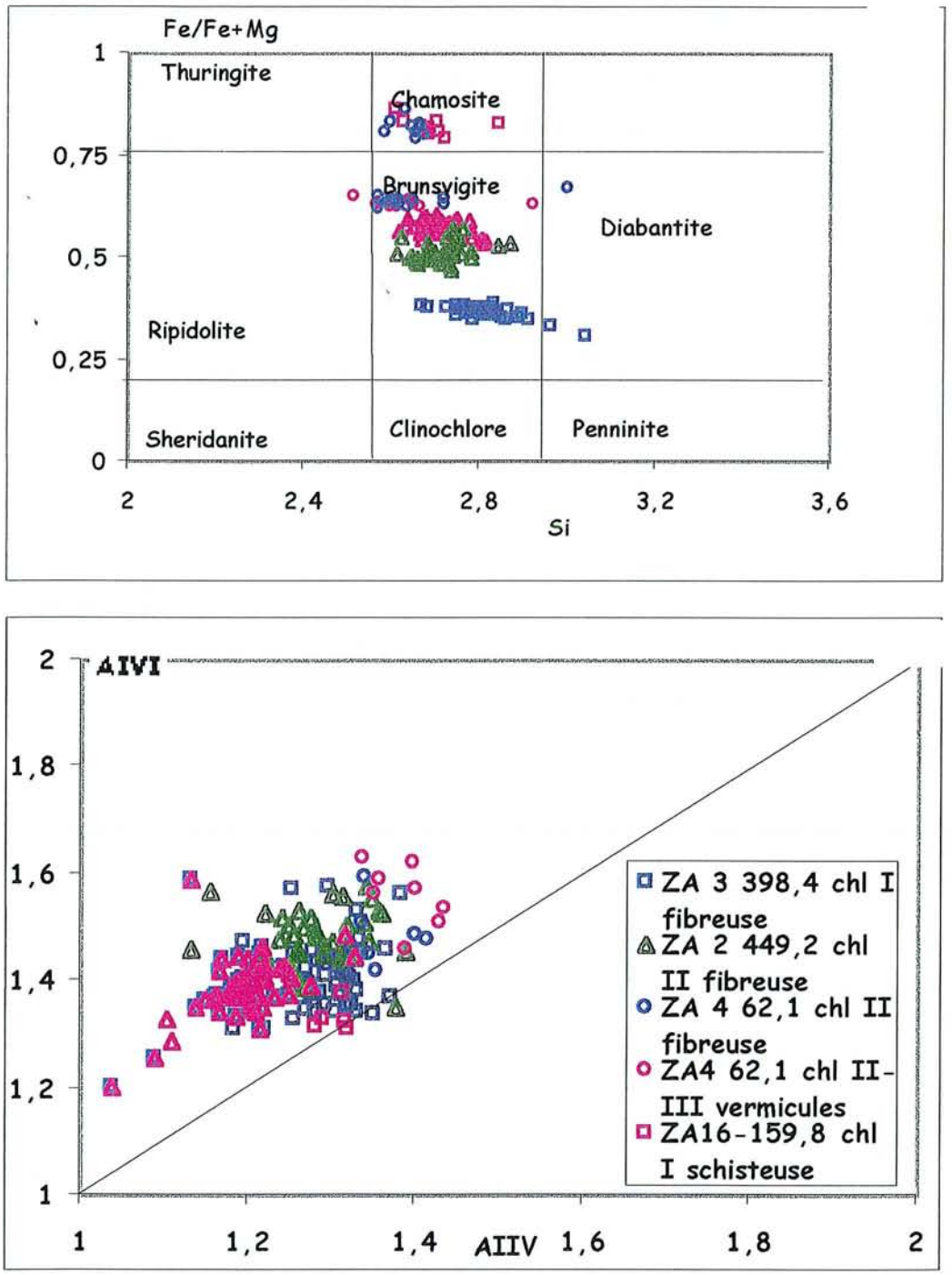


Figure III-5 : Différents types de diagrammes apppliqués aux chlorites de Zarza

6.2. Phengites

Très peu de phengites ont été analysées, et les conclusions que l'on peut en tirer sont donc très limitées.

6.2.1 Tharsis

On a analysé les phengites II (syn-cinématiques) dans le stockwerk à proximité du chevauchement de l'amas Filon Norte sur le PQ (THA 15/120) et les phengites II-III) (tardi-cinématiques) des réseaux quartzeux QII à QII-III dans l'écaille supra-San-Guillermo (THA 3c).

Les compositions de toutes ces phyllites (plus ou moins illitiques pour certaines (Figure III-7 a) sont très voisines en termes de substitution phengitique (Figure III-7 b), tandis que le taux de paragonite, toujours assez faible (≤ 0,12), varie plus sensiblement : il semble plus élevé dans les phengites II-III que dans les phengites II.

6.2.2 La Zarza

On a analysé des phengites I et des phengites II. Les compositions de ces micas (dont certains sont des illites phengitiques : Figure III-7 c) sont très constantes, avec, comme pour Tharsis, un taux de substitution phengitique modeste et un taux de paragonite assez faible (≤ 0,10).

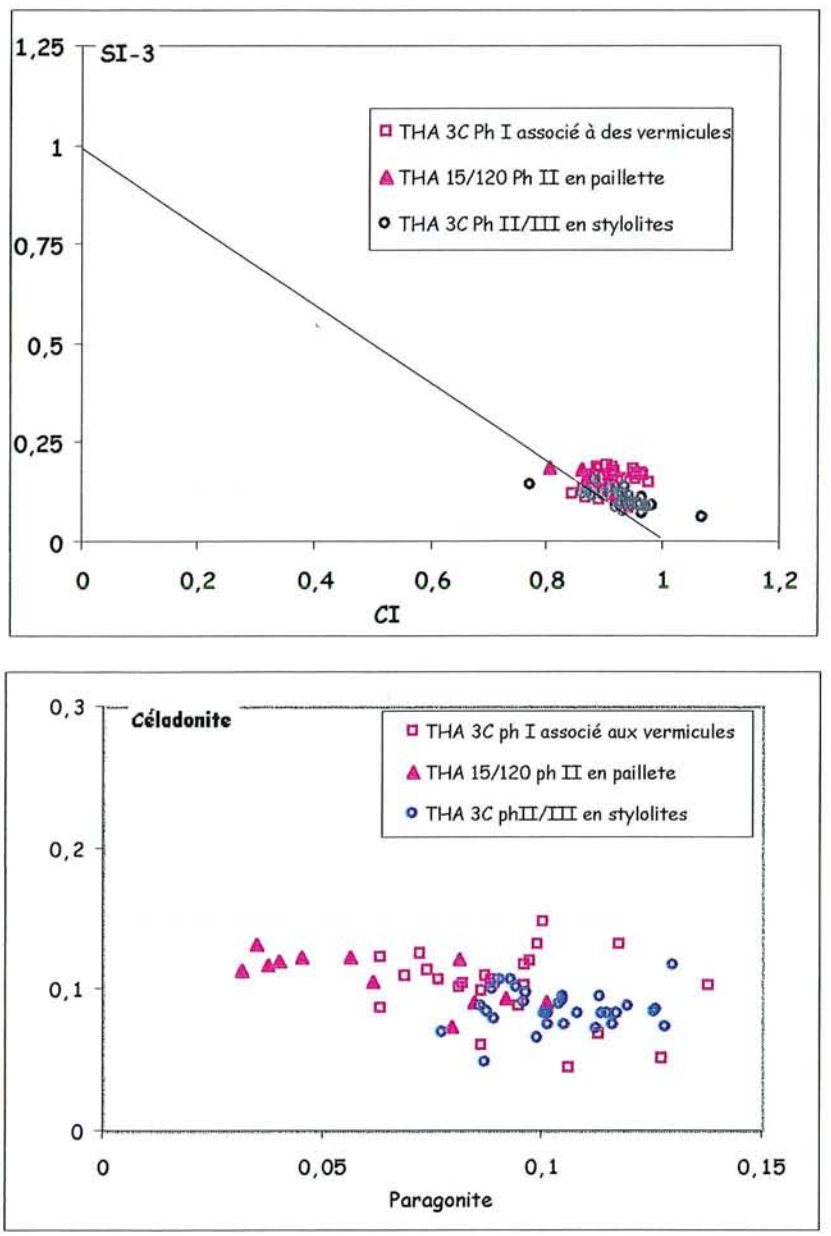


Figure III-6 : Diagrammes Si-3/CI et paragonite/céladonite appliqués aux Phengites de Tharsis

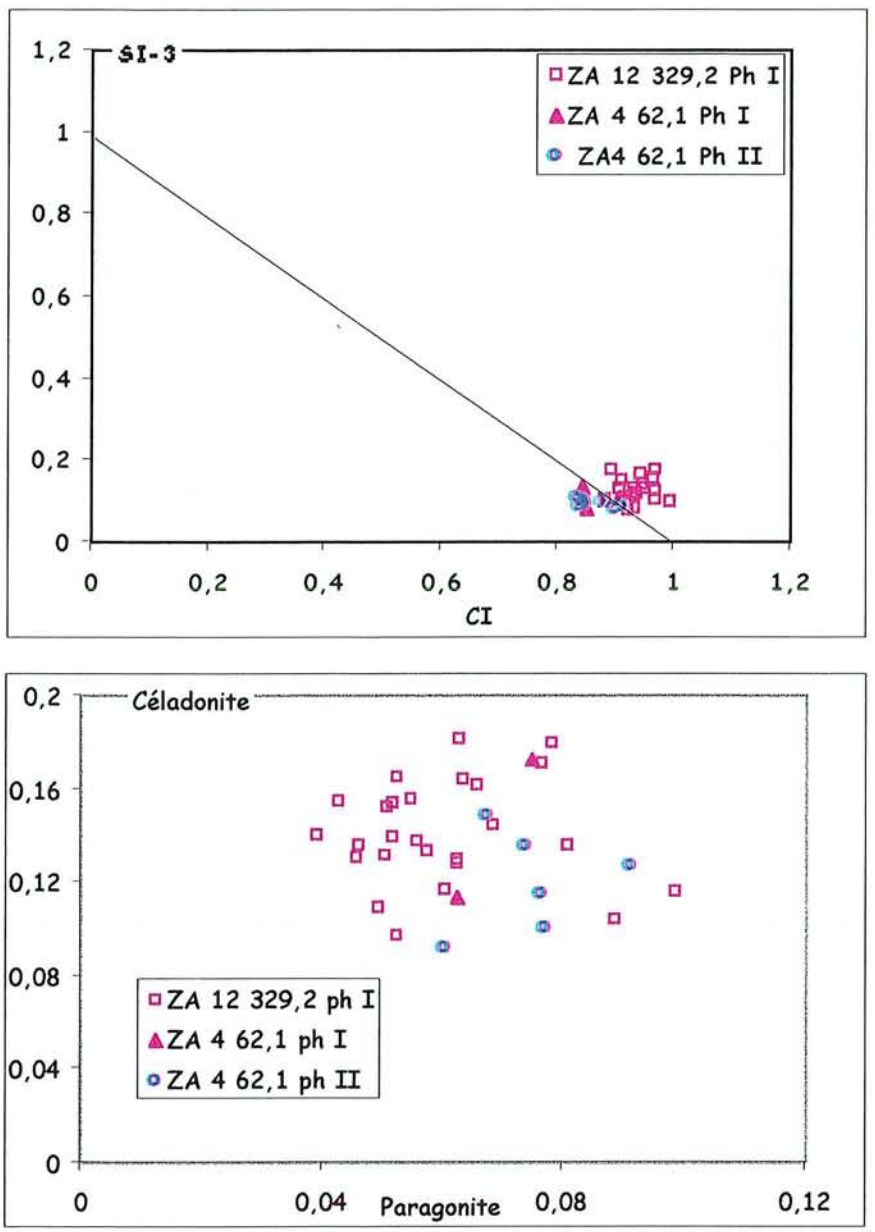


Figure III-7 : Diagrammes Si-3/CI et paragonite/céladonite appliqués aux Phengites de La Zarza.

7. Cristallochimie des pyrites zonées

Une étude détaillée des pyrites tardi-cinématiques a été effectuée sur les pyrites II-III de l'échantillon ZA6-72,00 de La Zarza, riche en barytine.

- L'image MEB, Figure III-8, montre que le développement des pyrites automorphes zonées s'est accompagné de surcroissances, également zonées, à la périphérie des pyrites I précoces (ces figures de surcroissances étant elles mêmes recoupées par des sulfures tardifs de la paragenèse post-cinématiques).

- Plùsieurs profils ont été réalisés à la microsonde électronique ; localisés sur la Figure III-8, ils montrent que la zonation est liée à la plus ou moins grande incorporation de l'arsenic dans les réseaux de la pyrite (Figure III-9),

- la pyrite I, et les derniers incréments de croissance des pyrites II-III, sont pauvres en arsenic (teneur inférieur à 0,05 at%).

- Dans les franges zonées, les teneurs en arsenic fluctuent entre 0,39 et 1,08 at %. On observe des anticorrélations nettes entre As et S et/ou As et Fe (Figure III-11) suggérant une double substitution $Fe_{-1} As_{+1}$ et $S_{-1} As_{+1}$

L'étude globale des corrélations montre que les analyses ne correspondent qu'imparfaitement à la formule $Fe_{1-y} As_{2x+y} S_{2-2x}$. Si, en effet , les ponts du profil P2 et (dans une moindre mesure) ceux du profil P1 s'alignent bien sur une droite de la pente attendue (-1) dans un diagramme Fe + As/S, il n'en va pas de même de la plupart des points du profil 3 (P3) (Figure III-10).

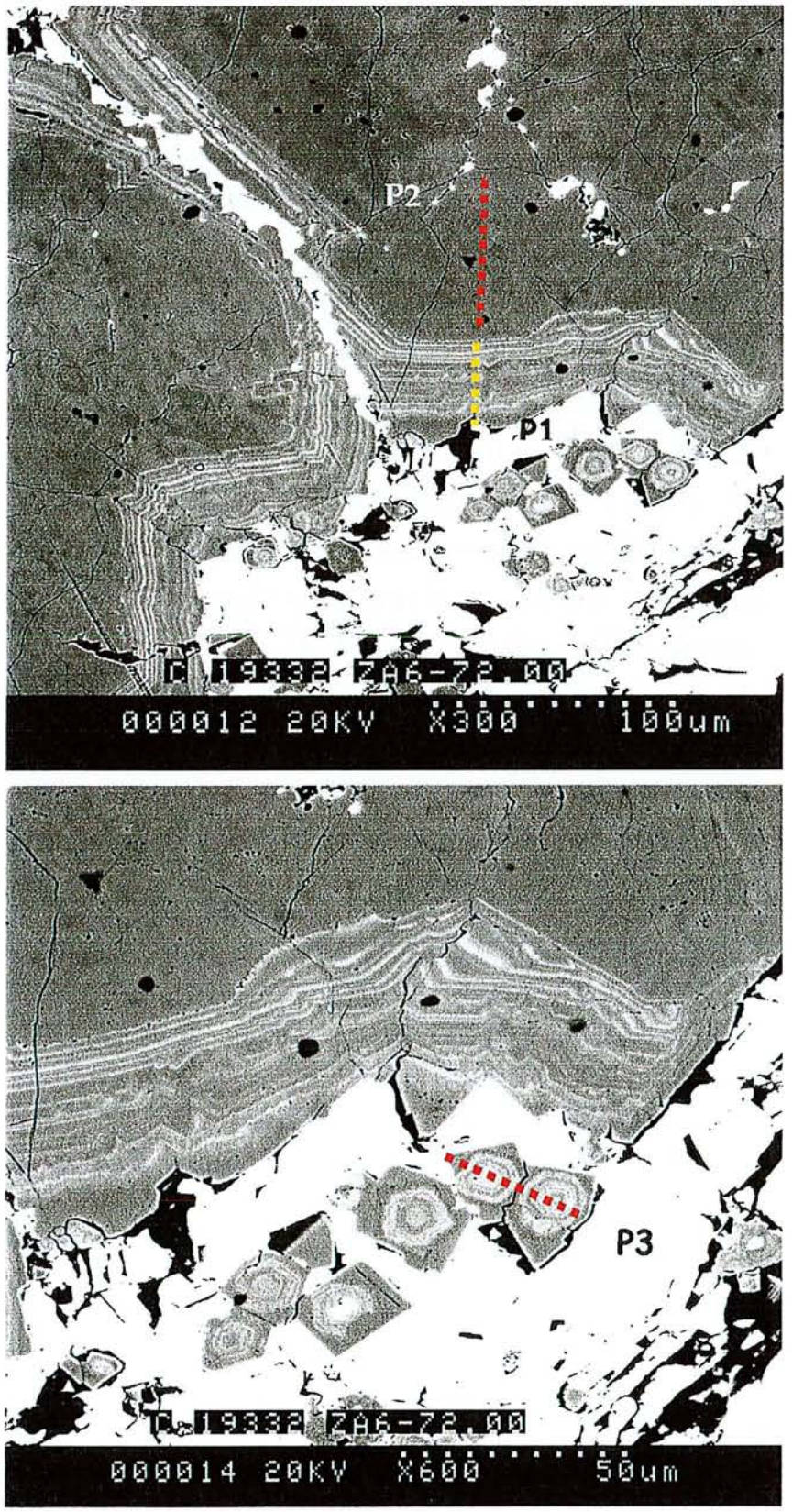


Figure III-8 : Localisation des différents profils faits sur la pyrite zonée de La Zarza (échantillon ZA6-72,00)

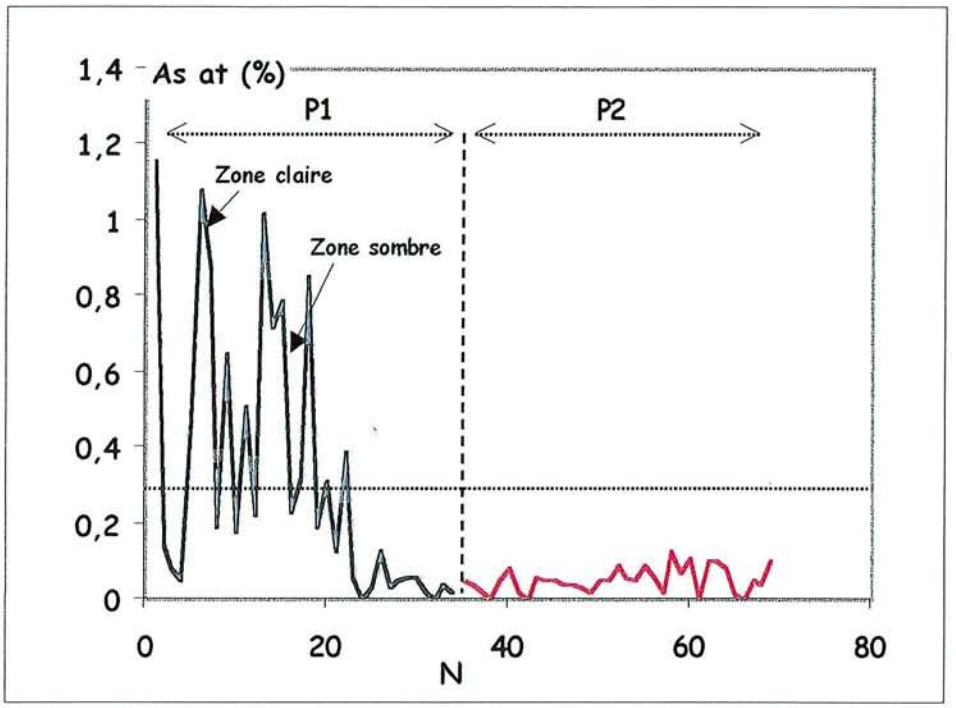


Figure III-9 : Contenu en As des profils P1 et P2 étudiés (échantillon ZA6-72,00)

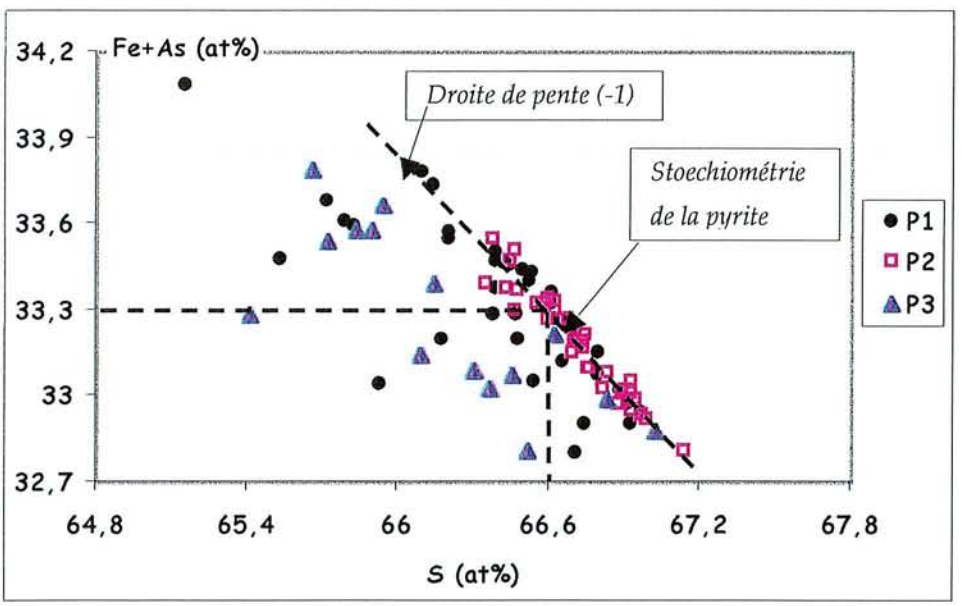


Figure III-10 : Comparaison des rapports Fe/S et Fe+As/S dans les trois profils (P1 à 3) de la Figure III-8.

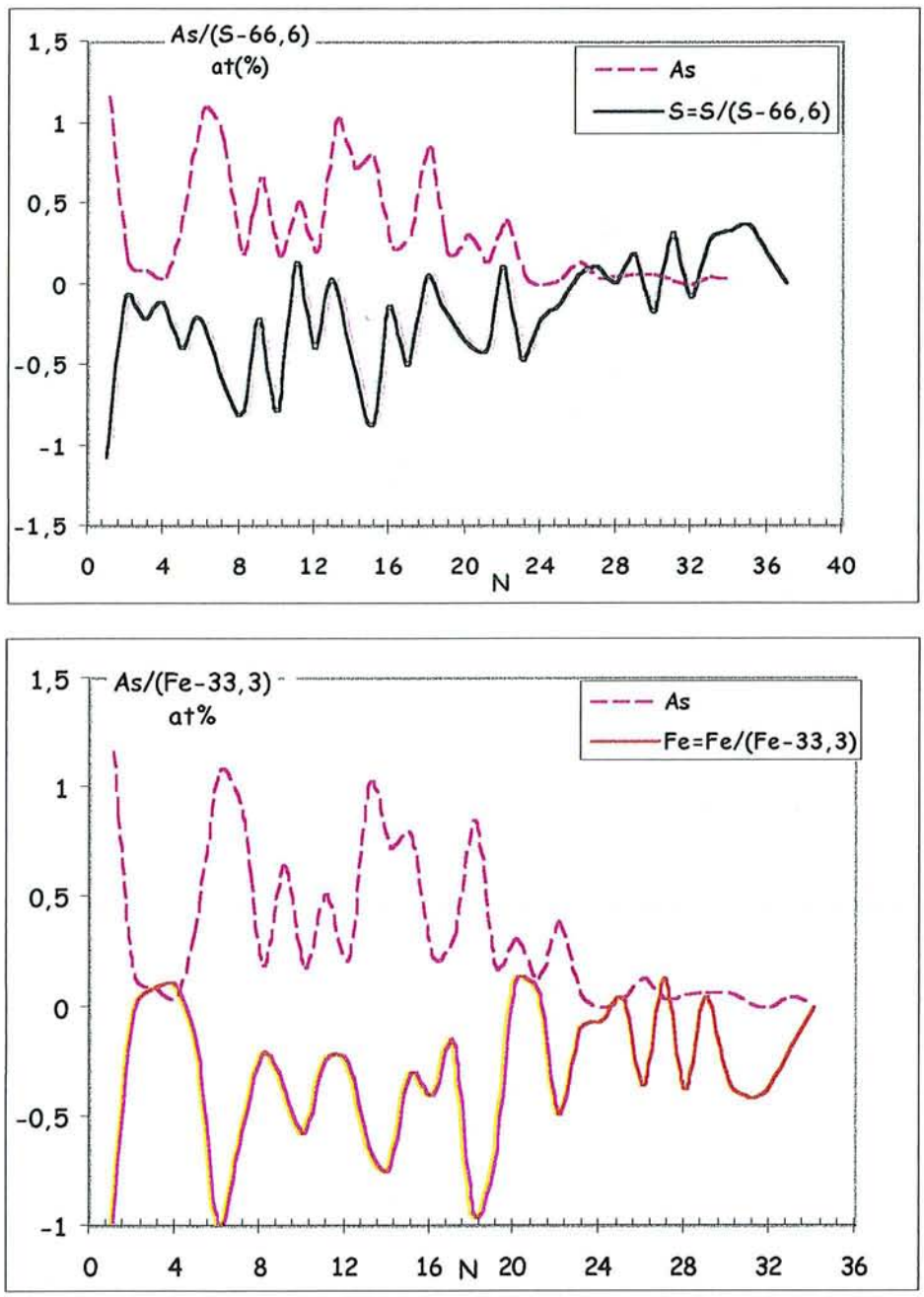


Figure III-11 a: Contenus en As comparés aux écarts par rapport à la stœchiométrie de la pyrite concernant le S et Fe sur le profil P1 sur de l'échantillon ZA6-72,00 ; (pas de 2 µm, temps de comptage 90 secondes).

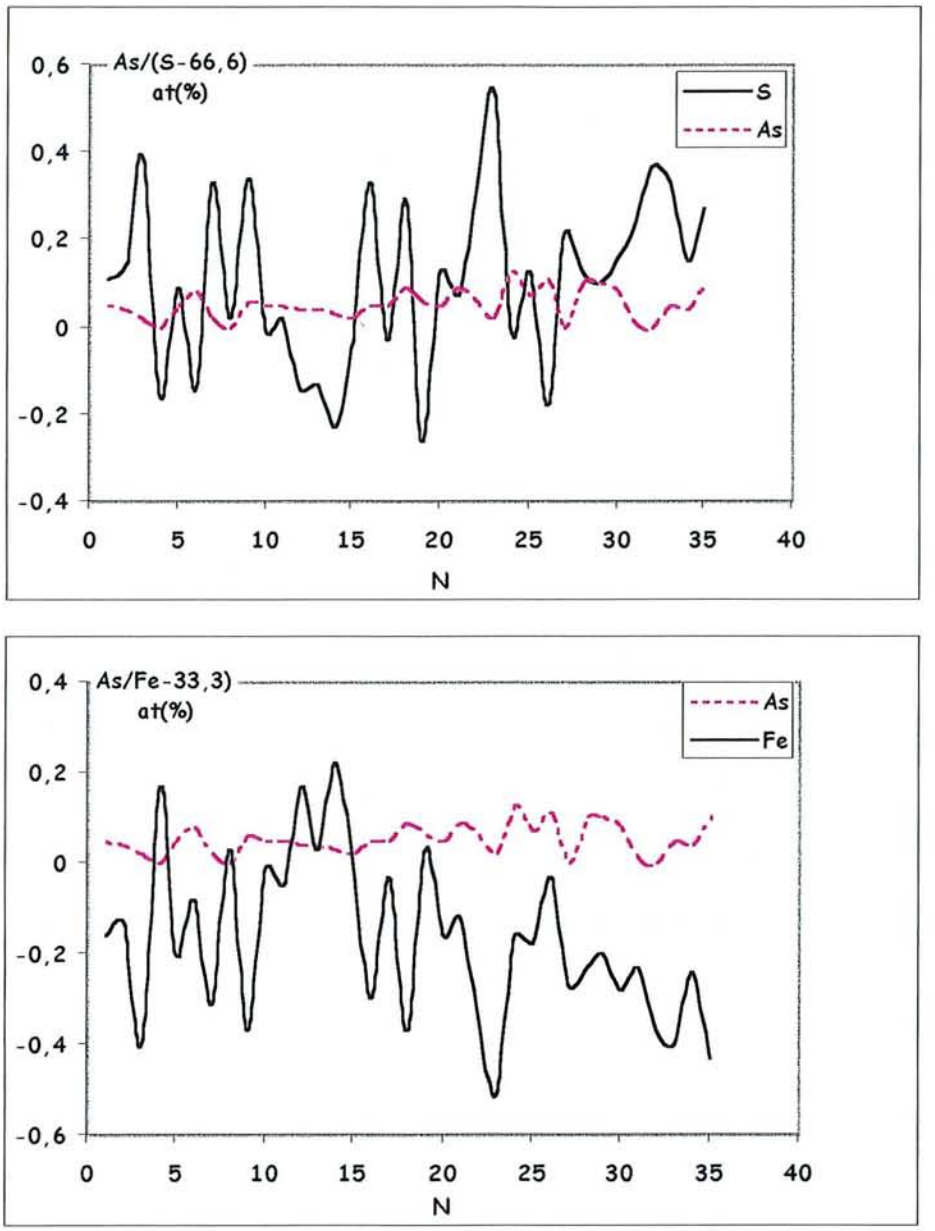


Figure III-5 b: Contenus en As comparés aux écarts par rapport à la stœchiométrie de la pyrite concernant le S et Fe sur le profil 2 réalisé suivant un pas de 5 µm et un temps de comptage de 90 secondes des échantillons de La Zarza.

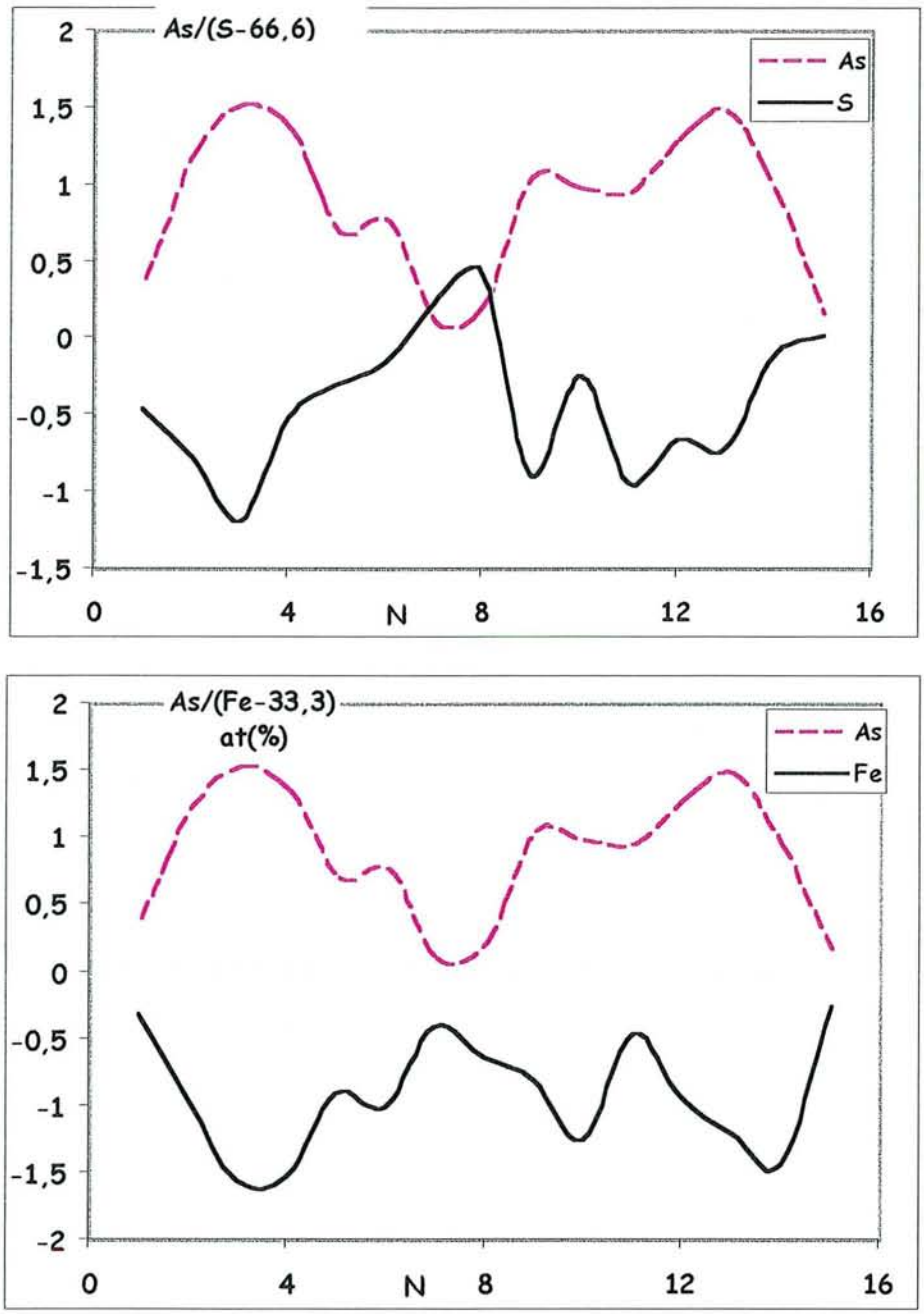


Figure III 5 c : Contenus en As comparés aux écarts par rapport à la stœchiométrie de la pyrite concernant le S et Fe sur le profil 3 réalisé suivant un pas de 2 µm et un temps de comptage de 90 secondes des échantillons de La Zarza.

8 .Conclusion : Importance de l'événement tectono-métamorphique varisque

Les observations reportées dans les sections précédentes montrent qu'en ce qui concerne les stockwerks, les gisements de Tharsis et de La Zarza sont beaucoup plus modifiés par les évènements tectono-métamorphiques varisques qu'il n'a été dit jusqu'à présent. A la faveur de la perméabilité créée par la déformation ductile et surtout ductile-fragile, des circulations de fluides pénétratives ont sensiblement modifié la minéralogie des stockwerks, par recristallisation et surtout, en apportant des métaux. C'est en effet le plus souvent au stade post-cinématique qu'apparaissent les sulfures polymétalliques (Cu-Pb-Zn-Bi), que s'exprime l'arsénopyite et que l'on voit l'or. Il ne s'agit pas d'une simple redistribution de ces éléments en fonction de la plus ou moins grande ductilité des minéraux porteurs (Tornos et al, 1998), car, quant ces minéraux étaient présents dans la paragenèse antécinématique (syn-amas), les preuves de leur existence sont parfaitement préservées (porphyroclastes et recristallisations syn-cinématiques). Les circulations hydrothermales qui ont accompagné la fin de la déformation et du métamorphisme varisque se sont donc traduites par l'importance des redistributions d'éléments polymétalliques dans les stockwerks. Initialement, seule une (faible) partie du stockwerk sulfuré (à quartz-pyrite) contenait des minéraux polymétalliques et avait donc valeur de zone d'alimentation. Les associations polymétalliques précoces semblent en fait restreintes à des faciès particuliers :

- « Silicatado » de La Zarza, zone silicifiée précoce à réseaux de barytine et pyrite, où la présence (d'ailleurs non systématique) de sphalérite (± chalcopyrite ± galène) est attestée.
- Faciès carbonatés de La Zarza et de Tharsis, où la présence précoce de minéraux d'arsenic (cobaltite à Tharsis, arsénopyrite à La Zarza) est également démontrée.

A la suite de la redistribution varisque, les minéraux polymétalliques sont présents partout, et on peut penser que (comme récemment décrit à Neves Corvo par Noronha et al, 2001), les concentrations en cuivre et bismuth observées vers la base des amas sont en fait le fruit de la circulation tardive et non le résultat des manifestations terminales de l'activité hydrothermales syn-sédimentaire, comme le présentaient Marcoux et al. (1996). On peut enfin remarquer que, malgré leurs positions structurales différentes, dans deux unités distinctes (Tharsis étant dans

l'unité inférieure et La Zarza dans l'unité supérieure), l'évolution tardi à post-cinématique des deux gisements est fondamentalement la même.

CHAPITRE IV

Les inclusions fluides

IV. GENERALITES SUR LES FLUIDES

1. Introduction

Les roches observées à la surface de la terre sont souvent le résultat d'une longue histoire polyphasée qui implique différents épisodes de déformations, magmatique, métamorphique et diagenèse, qui s'accompagnent de nombreux stades de migrations de fluides. Les caractéristiques géochimiques des paléofluides peuvent être obtenues de manière directe par l'étude thermodynamique des paragenèses minérales. La variance des systèmes géologiques est souvent élevée et les données thermodynamiques ne sont pas encore suffisamment connues, c'est pourquoi il est difficile d'obtenir les contraintes suffisantes pour reconstituer les équilibres fluides-minéraux à partir des seules informations obtenues par l'étude des paragenèses minérales.

2. Méthodes d'études des inclusions fluides

2.1. Les paléofuides par les inclusions fluides

Les seuls témoins de passage d'un fluide sont les perturbations éventuelles qu'il a créé lors de sa migration :

i) la présence de néoformations qui indiquent une sursaturation du fluide vis à vis d'une espèce minérale, les dissolutions étant souvent beaucoup plus difficiles à identifier; cette perturbation minéralogique n'est pas nécessairement observable du fait de la cinétique lente des réactions dans le cas des percolations à basse températures et/ou du faible déséquilibre thermodynamique entre solide et solution

(ii) les inclusions fluides dans les minéraux néoformés dans le remplissage des drains ou cicatrisés après fissurations.

Les fluides qui ont circulé dans les microfractures ou dans les espaces poreux entre les minéraux des roches de la croûte ou du manteau supérieur sont fréquemment piégés sous forme d'inclusions fluides dans les minéraux. Les inclusions fluides constituent des objets de choix pour la reconstitution des paléocirculations et la compréhension des interactions fluides-roches à l'origine d'une grande majorité de processus géologiques.

L'étude des inclusions fluides a connu un grand essor durant ces dernières décades, comme le montre le nombre important de publications et de chercheurs travaillant dans ce domaine. La caractérisation des fluides est actuellement possible par des techniques classiques telles que la microthermométrie, complétée par des techniques

plus pointues de microanalyses et des approches expérimentales et théoriques. La connaissance des paléofluides permet alors d'obtenir des données quantifiées pour modéliser des réactions entre fluides et minéraux et d'estimer les conditions de pression-température-profondeur de circulation des différents types de fluide.
Les champs d'applications sont divers et variés en sciences de la terre (Figure IV-1). Les inclusions fluides constituent des outils intéressants en pétrologie des roches magmatiques, métamorphiques ou sédimentaires. La compréhension de la formation des gisements de métaux ou d'hydrocarbures utilise fréquemment les données obtenues par l'étude des paléofluides. D'autre part, il est primordial de coupler les études structurales et la caractérisation des paléofluides afin de relier les événements de déformations avec les différents épisodes de percolations fluides.

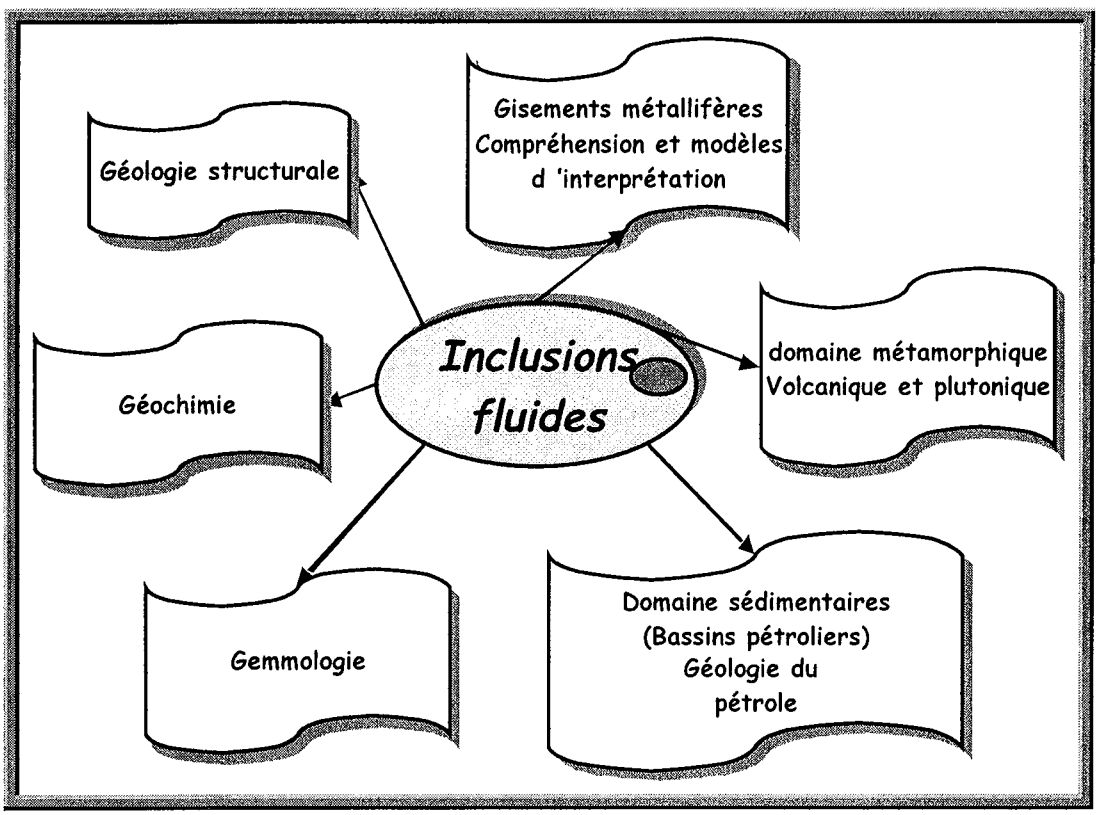


Figure IV-1 : Certains domaines d'application des inclusions fluides

La reconstitution des paléocirculations fluides orientées est possible grâce à l'étude combinée des propriétés microthermométriques des inclusions fluides et de la géométrie des réseaux de microfissures qui les portent (Lespinasse, 1984; Pécher et al., 1985 ; Bernard, 1988 ; Essarraj, 1989 ; Lespinasse et Cathelineau, 1990 ; De Alvarenga et al., 1990). Les inclusions fluides sont en effet d'excellents marqueurs du chimisme et des conditions de pression-température, pour un stade de circulation fluide donné (Roedder, 1962, 1984 ; Mullis, 1975, 1979, 1988 ; Roedder et Bodnar, 1980; Pécher, 1978, 1981; Pécher et Boullier, 1984; Gratier et Jenatton, 1984 ; Parry et Bruhn, 1990 ; Cathelineau et al.,1992).

Pour toute étude des inclusions fluides, la première étape consiste en l'identification du problème géologique à résoudre pour lequel des inclusions fluides en sont des témoins directs ou indirects. Dans notre cas, il s'agit des fluides responsables des paragenèses polymétalliques dans les gisements de Tharsis et de La Zarza.

Les veines et filons de quartz aurifères dans les roches cristallines (plutoniques, métamorphiques) se caractérisent par une succession complexe de stades de microfissuration et de générations de quartz. Dans les exemples étudiés de Tharsis, et de La Zarza, certains de ces quartz sont associés aux minéralisations à sulfures et sulfosels, et à l'or. Ils se sont mis en place sous différents régimes de contrainte et sont généralement portés par des réseaux de microfractures de directions différentes. Il est donc important de caractériser les propriétés physico-chimiques des fluides associés aux différentes générations de déformation, de dépôt de quartz et éventuellement aux différentes minéralisations, en relation avec la géométrie des drains. Cette étude est rendue possible grâce à :

- l'établissement d'une chronologie relative entre les différents stades de la déformation,
- l'étude microthermométrique des inclusions fluides piégées à ces stades,
- la détermination de la composition chimique des différents fluides,
- l'estimation des conditions température-pression de piégeage de chaque type de fluide dans chaque type de microstructure.

Les fluides de différents âge, composition chimique et densité sont piégés dans des cavités de tailles variables à l'intérieur des minéraux. La plupart des échantillons contiennent de nombreuses générations d'inclusions fluides (primaires et/ou secondaires). Cependant, un ou plusieurs types seront représentatifs du processus géologique étudié. Une étude pétrographique détaillée des roches doit être entreprise avant toute étude d'inclusions fluides, afin d'établir une chronologie des différents

épisodes de migration fluides et de replacer les stades de percolation fluide dans l'histoire géologique. Un maximum d'informations pour la caractérisation des paléofluides doit être obtenu sur inclusions fluides individuelles ou au moins sur chaque type d'inclusion fluide. Une telle approche est également conditionnée par l'abondance des inclusions fluides piégées dans les roches et leur état de préservation.

2.2. Qu'est ce qu'une inclusion fluide ?

Les inclusions fluides sont des cavités intracristallines qui renferment une ou plusieurs phases fluides (liquide, gaz) et parfois des phases solides à température ambiante. La taille des inclusions fluides est généralement comprise entre 2 et 20 µm et peut atteindre plusieurs dizaines voire exceptionnellement quelques centaines de micromètres.

Les inclusions fluides peuvent se former au cours de la croissance du minéral hôte, souvent à la faveur de défauts cristallins (inclusions fluides primaires). Elles sont le plus souvent disposées suivant les zones de croissance des cristaux. Elles peuvent également se former après la cristallisation du minéral dans des microfractures initiées sous contrainte mécanique ou thermique. Ces inclusions fluides sont dites secondaires.

Les études conventionnelles d'inclusions fluides peuvent être réalisées sur la plupart des minéraux transparents à la lumière visible dont le quartz, la fluorite, la calcite, la barytine, la halite, la sphalérite, la cassitérite... L'utilisation du microscope infrarouge permet depuis peu l'étude des minéraux opaques comme la wolframite, ou la pyrite.

L'utilisation des inclusions fluides en thermobarométrie est conditionnée par deux hypothèses fondamentales :

- les inclusions fluides sont des échantillons représentatifs du fluide présent lors de la croissance primaire ou de la cicatrisation du minéral hôte,
- l'inclusion fluide est supposée être un réservoir hermétiquement clos et inerte chimiquement ; ceci suggère une constance des caractéristiques physico-chimiques du fluide depuis son piégeage.

Le minéral de choix pour l'étude des inclusions fluides est le quartz, en effet sa résistance permet de préserver constant le volume de la cavité ainsi que la densité et la composition globale du fluide qu'elle contient. Cependant, il est possible qu'interviennent des phénomènes post-piégeage modifiant les caractéristiques des fluides. Les principaux phénomènes rencontrés sont l'étranglement (necking down),

la décrépitation et les fuites sous contraintes mécaniques ou thermiques. Ce dernier type de phénomène est fréquent dans le cas des minéraux fragiles, présentant un clivage facile comme les carbonates, les sulfates (barytine). Des précautions particulières doivent alors être prises pour la sélection des inclusions fluides, leur étude et leur interprétation.

2.3. Les différents types d'inclusions fluides

Les inclusions fluides sont divisées en trois classes selon le moment de leur piégeage.

* *les inclusions fluides primaires* (P) (Figure IV-2 a). Elles sont formées au cours de la croissance du minéral. Elles sont contemporaines de la cristallisation du minéral hôte. Elles peuvent se former par nucléation sur des surfaces d'imperfections ou par des taux de croissance différentiels du minéral hôte. Leur étude donnera des renseignements sur le fluide ayant circulé lors de la formation du cristal hôte.

* *Les inclusions fluides secondaires* (S) (Figure IV-2 b) sont piégées postérieurement à la fin de croissance minéral hôte. Elles correspondent au fluide piégé lors des phénomènes de microfissuration-cicatrisation affectant le minéral hôte. Elles se présentent le plus fréquemment sous forme de plans de microfissures. Le temps de recristallisation d'une microfracture dépend essentiellement de la température mais aussi de la pression du fluide, de la chimie et des dimensions de l'inclusion de la microfrature. A des températures d'au moins 200°C et pour une pression fluide égale à la pression de la cicatrisation, la cicatrisation d'une microfracture est quasi-instantanée à l'échelle géologique (Brantley et al., 1990 ; Brantley, 1992). Ainsi les inclusions fluides contenues dans les plans reflètent bien les caractéristiques physico-chimiques des fluides qui ont circulé dans la microfracture au moment de la formation. On doit donc s'attendre à une homogéneité de composition et de densité dans les IF formant un seul plan, qui, si elle n'est pas vérifiée, indique probablement des modifications post-piégeage des inclusions ou de la microfracture, des piégeages des fluides en état d'immiscibilité ou des chutes de pression quasi-instantanées des pressions lithostatiques vers des pressions hydrostatiques.

* *Les inclusions fluides pseudo-secondaires* (PS), sont formées dans les mêmes conditions que les inclusions secondaires, mais antérieurement à la fin de la croissance du cristal hôte. Elles donnent des renseignements sur la cristallisation du minéral.

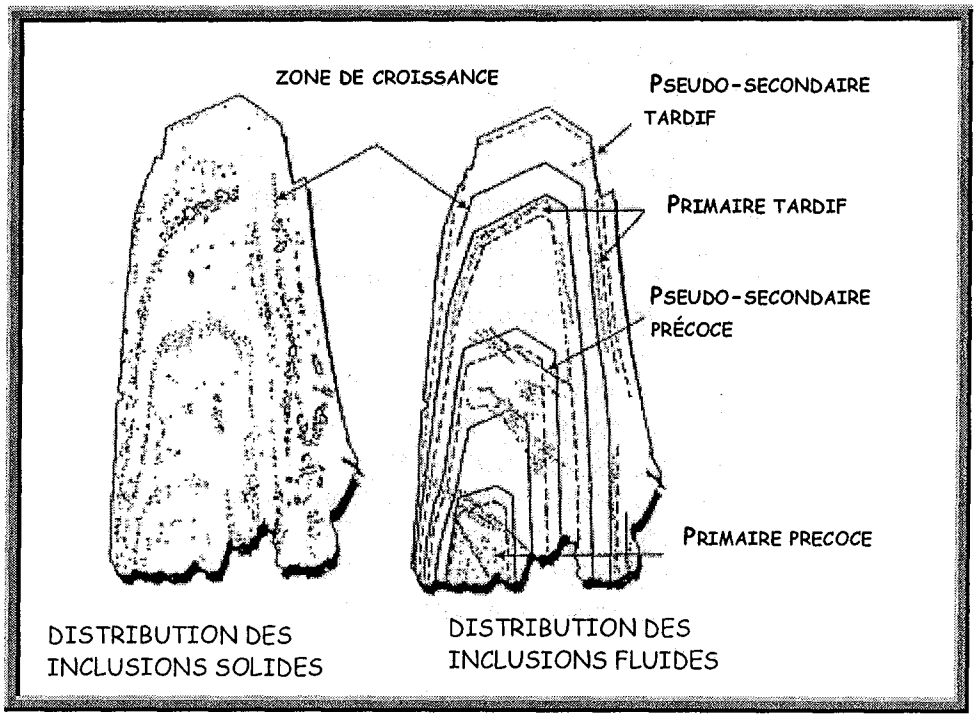
La distribution entre ces trois types est d'une importance capitale, car elle permet de situer chronologiquement la génération d'inclusions fluides en question dans le contexte géologique environnant (cristal hôte et paragenèse minérale) et par rapport

aux événements régionaux ou locaux, telles les déformations en régime ductile ou cassant (Pécher, 1984 ; Pécher et al., 1985 ; Lespinasse et Pécher, 1986). La détermination exacte du type d'inclusions fluides est fondamentale pour avoir à un repère des fluides qui ont circulés dans la roche. Bien qu'un ensemble de critères de reconnaissances des inclusions P, S, PS et d'établissement d'une chronologie relative entre elles ait été proposé par Roedder (1984), cette distinction peut parfois être difficile à établir.

2.4. Classification morphologique et chronologique

La classification basée sur la chronologie des inclusions fluides par rapport à la cristallisation du minéral hôte : primaire secondaire et pseudo secondaires est de loin la plus communément utilisée. Cependant, l'obtention des critères morphologiques requis pour appliquer cette classification est souvent difficile, si ce n'est impossible. Pourtant elle reste l'étape la plus fondamentale dans l'interprétation des données des inclusions en termes de processus géologique (Roedder, 1984).

La disposition des inclusions fluides se présente sous divers forme dans le minéral Figure IV-2 a et b) : (i) soit en traînées d'inclusions fluides, (ii) soit en petites lignes de différentes orientations mais étroitement espacées, ou en plage ou en groupe à distribution planaire ou tridimensionnelle, (iii) soit deux ou plusieurs cas interférent, ou en fin jalonnant les limites des grains. Cette disposition est variée est complexe et toutefois très commune pour les fluides aquo-carboniques liés aux gisements mésothermaux (Robert et Kelly, 1987 ; Lattanzi et al. , 1989 ; Shaw et Morton, 1990).
Les inclusions fluides en groupe ou orientées suivant des plans, strictement confinées dans les grains de quartz peuvent être considérées comme primaire à pseudo secondaires. Cependant, ces deux types d'inclusions fluides aquo-carbonique se distribuent à la fois en plusieurs séries de microfractures cicatrisées recoupant certaines figures de déformation plastique du cristal (extinction onduleuse) et les limites des grains (le cas le plus fréquent) et en groupe ne dépassant pas forcément les limites des grains. Une telle répartition pourrait s'expliquer par la migration d'inclusions secondaires loin des anciennes traînées formant ainsi un champ tridimensionnel ou planaire d'inclusions : c'est le phénomène de transposition (Rodder, 1984 ; Rodder et Kelly ; 1987).



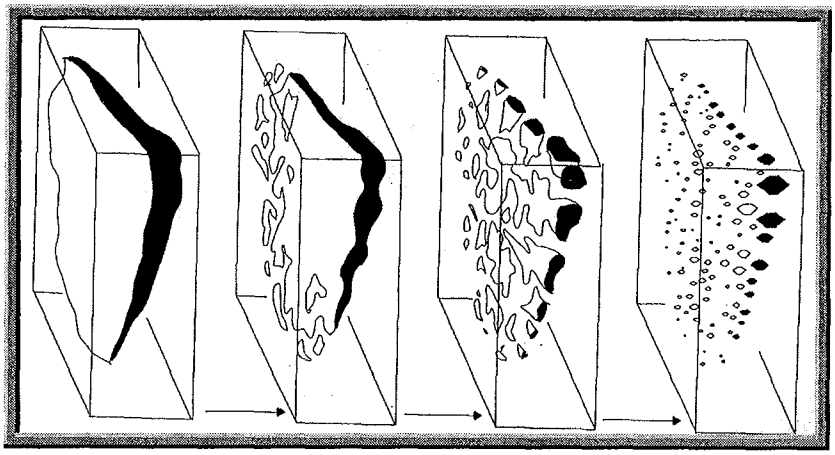


Figure IV-2 a et b : Les différents types d'inclusions fluides a : exemple d'inclusion fluide primaire ou pseudo-secondaires et leur répartition au sein d'un cristal. Leur relation spatiale avec les zones de croissance permet de définir une chronologie relative des IF (Diamond, 1990). b: mécanisme de formation des plans de IF secondaire par fracturation cristallisation d'après Rodder, 1962)

3. Principes fondamentaux et limites d'utilisation des inclusions fluides

L'étude des inclusions fluides repose sur deux principes fondamentaux :

- Les fluides fossiles piégés dans les inclusions fluides, sont représentatifs de la solution à partir de laquelle a cristallisé le minéral hôte.

- L'inclusion fluide est considérée comme un système fermé dont le rapport de la masse totale (M) et le volume molaire (Vm) qui correspond à la densité (D = M/Vm) est resté constant depuis son piégeage.

De nombreux exemples et études expérimentales confirment la validité de ces deux principes (Dubessy et al., 1984; Roedder, 1994 ; Weisbrod, 1984; Pécher, 1984). Certaines modifications syn ou post-piégeages peuvent affecter les propriétés P-T Vm-X des inclusions fluides (Figure IV-3). Certaines sont réversibles et peuvent offrir des indications supplémentaires sur la composition du fluide originel (exemple de précipitation des minéraux fils) alors que d'autres sont irréversibles.

3.1. Le phénomène d'étranglement (« necking down »)

Les phénomènes d'étranglement entraînent la séparation de l'inclusion en deux ou plusieurs petites inclusions fluides. Ce processus résulte en général d'une réduction spontanée de l'énergie interfaciale, d'une inclusion plate, originelle, par une dissolution sélective et un re-dépôt (Roedder, 1984) ou de la cicatrisation continue d'une microfracture au cours du refroidissement naturel (Weisbrod, 1984).

L'inclusion affectée par ce phénomène d'étranglement peut donner deux inclusions fluides de compositions et de densités totalement différentes de l'inclusion originale. On peut reconnaître ce processus par des caractéristiques morphologiques telles que des microcanaux aux extrémités des inclusions ou des formes souvent complexes avec des digitations.

Les densités (issues des températures d'homogénéisation, Th) des fluides piégés, produites par ce phénomène, seront significatives ou non par rapport au fluide originel selon que la division de l'inclusion initiale s'est effectuée avant ou après l'apparition de la bulle de vapeur (Darimon et Coipel, 1982).

3.2. La décrépitation

Le phénomène peut être naturel ou provoqué au laboratoire. Elle est caractérisée par une fuite partielle ou totale du contenu de l'inclusion fluide. Il peut se produire par microfissuration de l'inclusion fluide, quant la pression interne (Pi) dépasse d'une

valeur suffisante la pression de confinement (Pc) exercée sur la roche hôte. Cette différence de pression est de 850 bars dans le quartz (Leroy, 1979 ; Bodnar et al, 1989). Dans ce cas, la densité totale de l'inclusion devient plus basse (Pécher, 1981 Pécher et Boullier, 1984 ; Bodnar, 1989). Ce phénomène a été observé à Tharsis et la Zarza sur les inclusions fluides appartenant au quartz précoce. Ces inclusions décrépitées sont très foncées et possèdent souvent autour d'elles des halos de micro-inclusions.

3.3. Le phénomène d'implosion

Il se traduit par la formation de halos tridimensionnels de petites inclusions aux dépens d'une inclusion initiale de plus grande taille. Au cours des temps géologiques, ce phénomène devrait se manifester lorsque la différence de pression (Pc-Pi) atteint une certaine valeur pour une température donnée (Pc-Pi > 1.5 Kbar pour 700°C), (Sterner et Bodnar, 1989). Dans ce cas, la densité totale de l'inclusion augmente en raison des changements de volume.

3.4. La perte préférentielle de l'eau

Elle se réalise à partir d'une inclusion du système H_2O-CO_2 (± NaCl) entraînant la formation d'inclusion riche en CO_2 qui peut avoir été provoquée par :

- Soit une déformation plastique avec adaptation de la taille de l'inclusion à cette perte et réajustement de la densité totale à des valeurs plus hautes durant la contrainte ou la recristallisation ultérieure (Hollister, 1990).
- Soit une sur-pression ou sous-pression interne, induisant une diminution de la densité totale avec un changement non significatif du volume de l'inclusion fluide (<4 %). La diffusion de l'eau à travers la matrice du quartz se fait le long des lignes de dislocations mobiles et de défauts planaires. Celle-ci peut être facilité par la nucléation de petites inclusions fluides sur les lignes de dislocations (Bakker et Jasen, 1990, 1991, 1994).

Une diffusion totale de l'eau à travers la matrice du quartz est due à un gradient positif de f_{H2O} suffisamment important existant entre les inclusions fluides et leurs environnements (Cordier et al., 1994).

3.5. Le phénomène de contamination

Il est généralement dû à la réouverture par microfissuration de certaines inclusions fluides relativement précoces et à la contamination mutuelle entre les fluides piégés et les fluides secondaires.

3.6. Piégeage simultané

Il se produit simultanément entre deux fluides immiscibles en proportions variables dans les mêmes inclusions fluides (piégeage hétérogène). Celles-ci auront des compositions et des densités différentes des deux fluides initiaux. Les inclusions fluides suspectées d'avoir subies ces différents mécanismes, doivent être considérées avec beaucoup de précautions. De nombreuses informations utiles peuvent cependant en être déduites et il faut donc savoir les exploiter.

3.7. Minéraux fils et minéraux accidentels

Au cours du refroidissement à partir de la température de piégeage jusqu'à celle de surface, le fluide initialement homogène peut devenir sursaturé avec un ou plusieurs minéraux qui peuvent cristalliser au sein de l'inclusion fluide. Ces minéraux sont appelés des minéraux fils. Par opposition, les minéraux accidentels sont des petites particules piégées en même temps que le fluide.

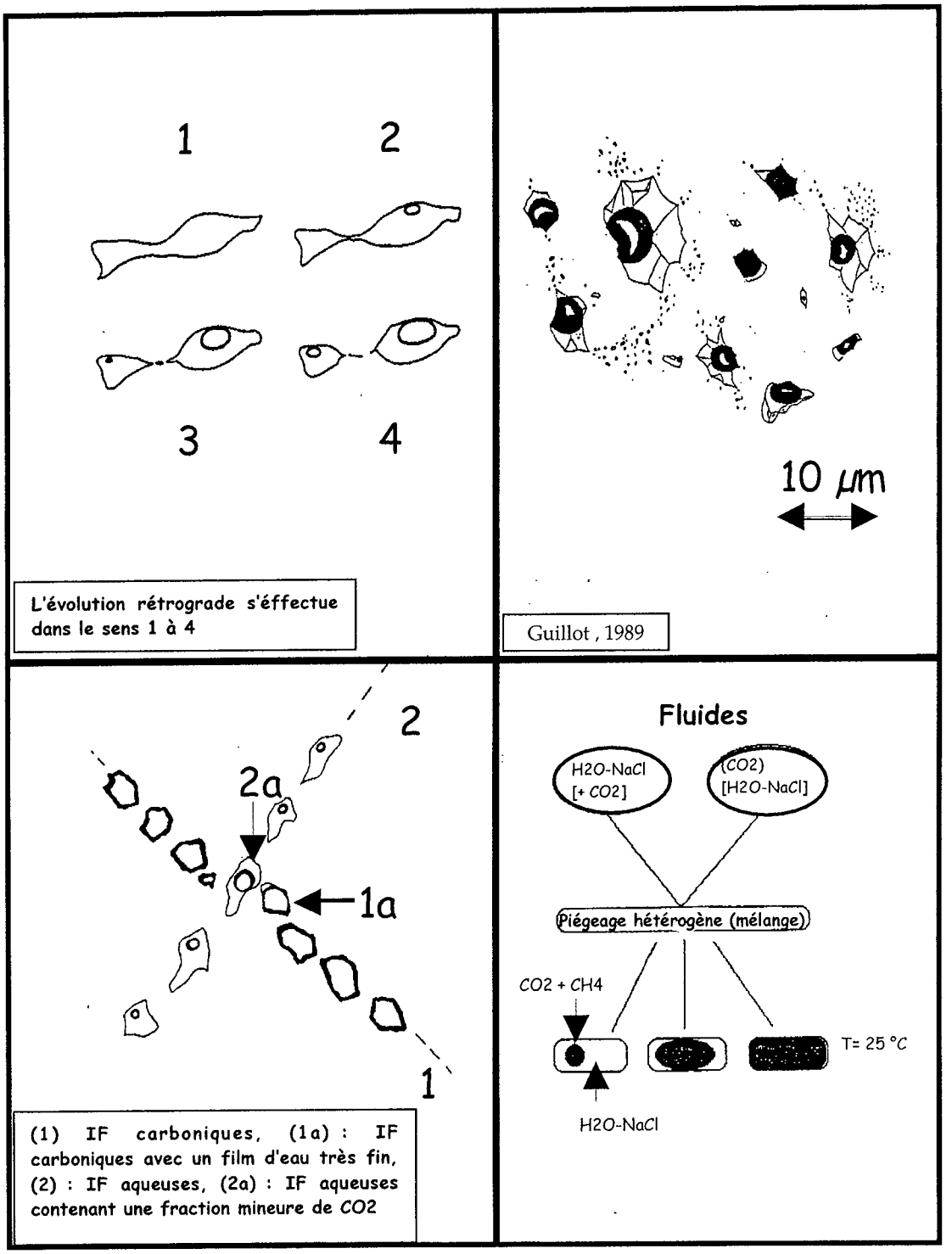


Figure IV-3 (a, b, c et d) : Modifications syn ou post piégeages pouvant affecter les propriétés P-T-X des inclusions fluides: (a) le phénomène d'étranglement; (b) phénomène d'implosion (Guillot, 1989); (c): phénomène de contamination; (d) piégeage simultané.

4. Les isochores

4.1. Généralités

Les fluides piégés dans les inclusions fluides sont le plus souvent homogènes (liquide, vapeur, ou fluides supercritiques). Les différentes phases observées à température ambiante apparaissent lors de l'évolution rétrograde de l'inclusion. Considérons par exemple un fluide homogène relativement dense (liquide) piégé à une température Tp et une pression Pp. Si l'inclusion fluide se comporte comme un système isochimique et isovolumique, son évolution au cours du refroidissement naturel sera représentée par une courbe univariante appelée isochore, dont la pente est caractéristique de la densité du fluide piégé. Lorsque ce trajet atteint la courbe d'équilibre liquide-vapeur (de même composition) à la température Th et à la pression Ph, une bulle de vapeur apparaît de telle manière qu'à la température ambiante l'inclusion fluide sera constituée de deux phases (L + V) (Figure IV-4). Au cours du réchauffement au laboratoire, le trajet de l'inclusion fluide sera exactement le même mais en sens inverse jusqu'à ce que le fluide piégé soit de nouveau homogène à Th. Celle-ci correspond à la température minimale de piégeage. L'isochore définit une relation entre T et P de piégeage. Des contraintes thermométriques additionnelles (par exemple la température d'assemblage minéralogique en équilibre avec le fluide en question) sont donc requises pour estimer la température et la pression de piégeage.

Dans le cas où deux phases immiscibles (liquide et vapeur) issues de l'ébullition d'un fluide homogène sont piégées séparément dans des inclusions distinctes (démixtion et piégeage homogène), Th et Ph seront respectivement égales à Tp et Pp. Au contraire, si deux fluides différents sont piégés simultanément en proportions variables dans les mêmes inclusions (piégeage hétérogène), les mesures de températures et de pression d'homogénéisation seront peu significatives (Th > Tp et Ph > Pp).

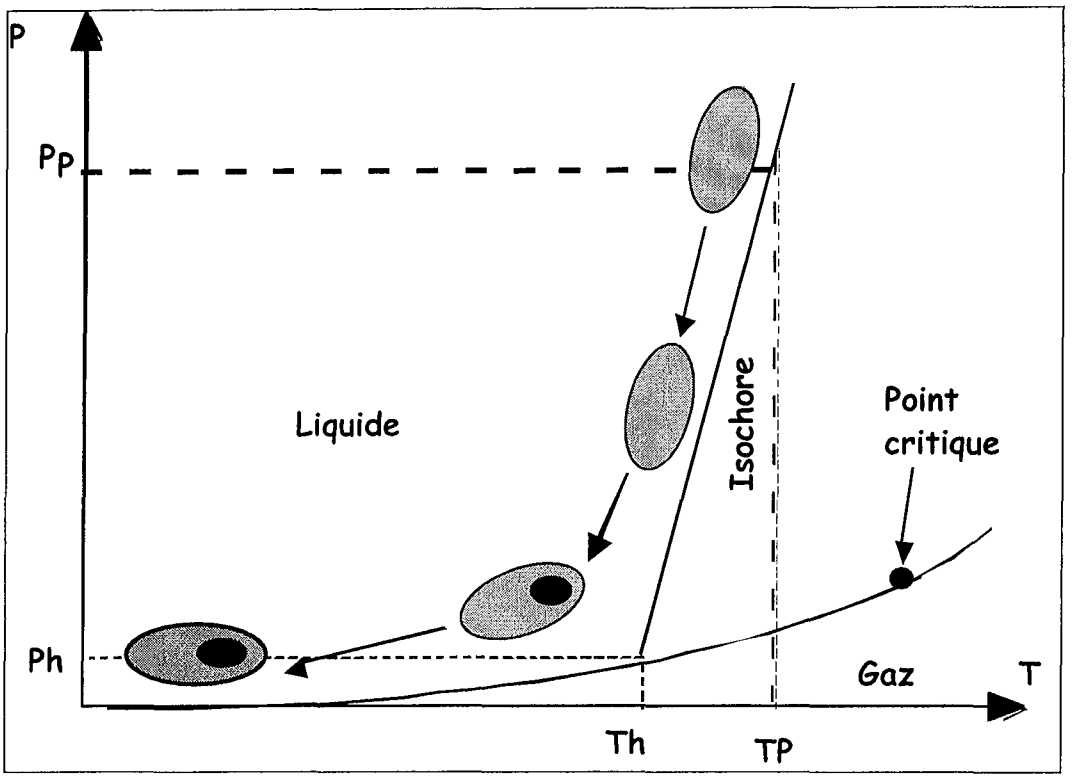


Figure IV-4 : Comportement d'une inclusion initialement homogène de densité D (D = constante) piégée en phase liquide à Tp et Pp. Les flèches représentent le refroidissement naturel de l'inclusion fluide jusqu'à la température ambiante. Au cours du réchauffement au laboratoire, l'inclusion fluide s'homogénéise à Th et Ph.

4.2. Détermination des relations P-T-Vm-X dans les systèmes H_2O-NaCl (± $CaCl_2$) et H_2O-NaCl-CO_2 (± CH_4)

4.2.1 Système H_2O-NaCl ± CaCl2 ,

Les inclusions fluides aqueuses rencontrées dans le cas étudié, appartiennent soit au système binaire H_2O-NaCl, soit au système ternaire H_2O-NaCl-$CaCl_2$. Ces inclusions sont biphasées à la température ambiante ; le pourcentage volumique de la bulle de vapeur a été estimé à partir de la charte visuelle de Roedder (1984).

a. Estimation de la salinité

La salinité des inclusions fluides du système H_2O-NaCl est estimée à partir de l'équation de Bodnar (1992).

$w_{NaCl} = 1{,}78*\theta - 4{,}42*10^{-2}\,\theta^2 + 5{,}57*10^{-4}\,\theta^3$

Avec : w_{NaCl} = % poids équivalent NaCl

θ: Température de fusion de la glace en °C

Dans le cas des inclusions aqueuses du système H_2O-NaCl-$CaCl_2$, l'estimation de la concentration en NaCl peut être effectuée à partir des mesures de températures de fusion de la glace et de fusion de l'hydrohalite, $NaCl_2H_2O$ (Haynes, 1985) en utilisant le diagramme ternaire (FigureIV-5 b).

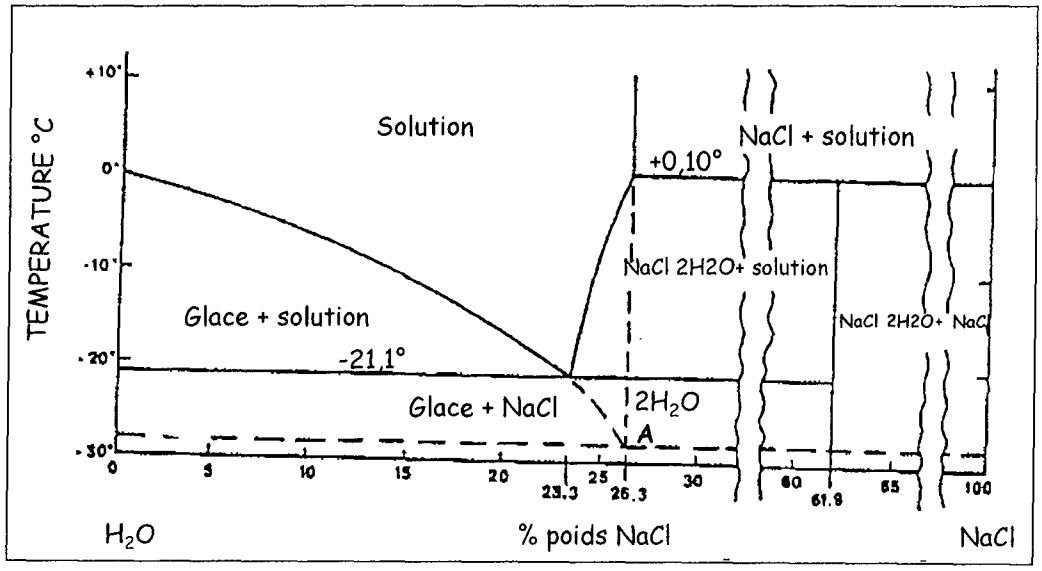
La salinité d'une inclusion fluide peut être exprimée également en molalité, en utilisant l'équation suivante

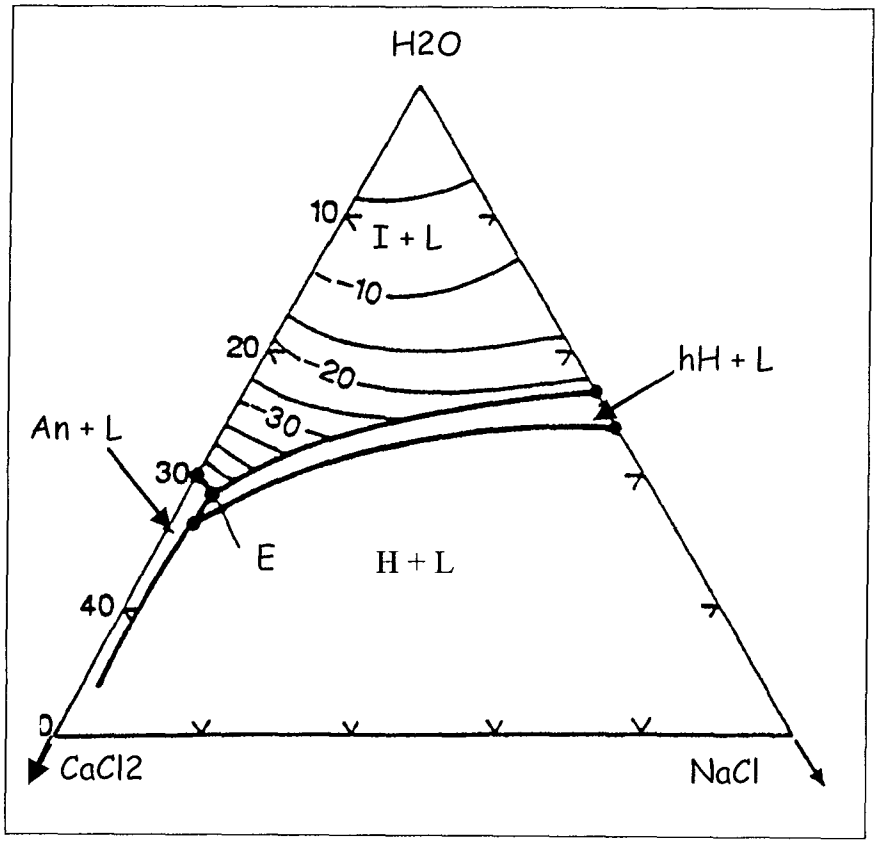
$m = 1000WS / MS (100 - WS)$

Avec m = nombre de mole de sel dissout / 1000 g d'eau)

WS : % poids du sel = poids du sel/poids de la solution

MS : Masse molaire du sel.





FigureIV-5 a et b : Diagrammes permettant l'estimation de la salinité des inclusions fluides aqueuses (a) du système H_2O-NaCl (d'après Roedder, 1984), (b) du système H_2O-NaCl-$CaCl_2$ (d'après Crawford, 1981). (I : glace, L : liquide, H : halite, hH : hydrohalite, An : antarticite ; E : point eutectique).

b. Calcul de la densité

La densité (D en g/cm3) d'une inclusion fluide est calculée à partir de la molalité (m) de l'inclusion aqueuse et de la valeur de la température d'homogénéisation (Th) en utilisant l'équation proposée par Zhang et Frantz (1987).

c. Tracé de l'isochore

L'évolution des inclusions aqueuse dans un diagramme P-T peut être déterminé à partir de l'équation de régression développée par Zhang et Frantz (1987) :

$P = A1 + A2\ T$

Avec

$A1 = 6.100\ 10^{-3} + (2.385\ 10^{-1}\text{-a1})Th - (2.885\ 10^{-3} + a2)\ Th2 - (a3\ Th + a4Th^2)\ m$

$A2 = a1\ a2\ Th + 9.888\ 10^{-6}\ Th^2 + (a3 + a4\ Th^2)\ m$

ai = constante caractéristique de chaque sel dissous dans la solution aqueuse (Tableau 6).

	a_1	a_2	a_3	a_4
H2O	$2{,}857\ 10^{1}$	$-6{,}509\ 10^{-2}$		
CaCl2	$2{,}848\ 10^{1}$	$-6{,}445\ 10^{-2}$	$-4{,}159\ 10^{-1}$	$7{,}438\ 10^{-3}$
KCl	$2{,}846\ 10^{1}$	$-6{,}403\ 10^{-2}$	$-2{,}306\ 10^{-1}$	$3{,}166\ 10^{-3}$
NaCl	$2{,}873\ 10^{1}$	$-6477\ 10^{-2}$	$-2{,}009\ 10^{-1}$	$3{,}186\ 10^{-3}$

Tableau 6 : Valeurs des paramètres a_i (d'après Zhang et Frantz, 1987)

4.2.2 Système H_2O-NaCl-CO_2

La majorité des fluides étudiés peut être considérée comme un système très voisin du type H_2O-NaCl-CO_2. Un aperçu général et succinct sur les méthodes et les équations utilisées pour déterminer les paramètres physiquo-chimiques et pour tracer les isochores de cette famille de fluide est présenté ci-après.

a. Estimation de la fraction volumique du CO_2 (V_{CO2})

L'estimation du (V_{CO2}) constitue une étape fondamentale et indispensable pour une approximation correcte de la composition et de la densité totale de l'inclusion. Elle est très délicate et souvent entachée d'erreur.

Le moyen classique communément utilisé pour estimer V_{CO2} est la charte visuelle de

Roedder (1984) ou celle de Shepherd et al. (1985). Les incertitudes de cette méthode découlent de l'accumulation d'erreurs dans la prise en compte :

* de la structure tridimensionnelle de l'inclusion (Bodnar, 1983).
* de la forme irrégulière et de la profondeur relative de l'inclusion (Brown et Lamb, 1986)
* des limites des observations microscopiques.

Parry (1986) propose une méthode mathématique qui permet de ne pas avoir besoin de cette estimation visuelle en calculant la proportion volumique du CO_2 à partir des densités. La procédure utilisée consiste à rechercher les valeurs de $P\text{-}X_{CO2}$ qui s'accordent à la fois avec l'équation d'état de Redlich-Kwong modifiée (Bowers et Helgeson, 1983a) et avec les données microthermométriques : Th_{CO2}, T_{fcl} et Th. Cependant il n'est pas toujours possible de mesurer ces trois points de transition de phase pour une même inclusion en raison des difficultés liées à la taille et la forme de l'inclusion, à la transparence du gaz, à la quantité d'eau liquide ou encore au phénomène de décrépitation.

Ainsi dans le but d'avoir un ensemble cohérent des données ; nous utilisons la charte visuelle de Shepherd et al (1985) pour estimer le pourcentage volumique de CO_2.

b. Estimation de la salinité

Dans les fluides naturels, NaCl est le sel le plus abondant, et la salinité de la fraction aqueuse est communément exprimée en pourcentage en poids équivalent de NaCl. L'estimation de la salinité se fait généralement à partir des mesures de température de fusion de la glace (Tfg). Cependant dans le cas des inclusions fluides aquo-carboniques, la formation des clathrates au cours du refroidissement à une incidence sur la concentration du sel (Collin, 1979). La mesure des Tfg ne permet que d'apprécier une valeur surestimée de la salinité réelle de la phase aqueuse, étant donné qu'une certaine quantité d'eau reste incorporée dans le clathrate qui fond après la fusion de la glace d'où l'utilisation de Tfcl pour estimer la salinité. Les températures de fusion des clathrates sont parfois mesurées facilement lorsque l'interface entre la phase aqueuse et la bulle de CO_2 est nettement irrégulière (dû à la présence de clathrate) ou lorsque des petits cristaux de clathrate sont observés (Collin ; 1979 ; Ramboz, 1980). Cependant dans la plupart des cas, l'évaluation du point de fusion du clathrate au cours d'une remonté régulière de la température est très délicate car le clathrate est un solide isotrope, et les indices de réfraction du clathrate et des solutions aqueuses sont souvent similaires (Roedder, 1972 ; Collin

1979). Cette difficulté s'accentue lorsque l'inclusion est de petite taille et/ou la fraction aqueuse n'est pas importante. Pour résoudre ce problème, Collin (1972) puis Ramboz (1980) proposent une méthode qui consiste à faire remonter la température par palier de 0,5 °C en refroidissant l'échantillon d'une dizaine de degrés entre chacun des paliers. Cette procédure, lors du refroidissement, favorise la croissance rapide du clathrate à partir des germes présents ce qui provoque une compression et une déformation nette de la bulle de vapeur. A chaque reprise, la morphologie de la bulle de gaz doit être vérifiée. La fusion du clathrate est considérée achevée lorsque aucune déformation visible de la bulle n'est mise en évidence par un nouvel abaissement de la température.

c. Calcul de la densité et de la composition globale

Pour le calcul de la composition et de la densité globale des inclusions fluides, il est nécessaire de connaître les fractions molaires des différents gaz, la densité ou le volume molaire de la phase carbonique, la salinité et la fraction volumique de la phase aqueuse.

Le volume molaire de la phase carbonique est déduit à partir des diagrammes de Thiery et al. (1994) relatifs au système CO_2-CH_4 utilisant les données microthermométriques et Raman. Les diagrammes utilisés pour le calcul du volume de la phase volatile dans les cas des fluides riches en CH_4 et/ou N_2 sont représentés dans la Figure IV-6. Les calculs ont été effectués pour la fraction volumique de la phase aqueuse avec une incertitude de ± 5% (parfois 10%). Dans le cas des inclusions d'apparence purement volatile (pas d'eau visible), Dubessy et al. (1992) ont montré l'existence de petites quantités d'eau par spectroscopie Raman. Des calculs avec des quantités différentes d'eau (0%, 5% et 10%) ont donc été réalisés pour tester l'influence de l'eau sur le volume molaire, la composition et les isochores. La détermination de la composition et de la densité globales de l'inclusion est réalisée grâce à un logiciel informatique (Dubessy, 1984) et l'équation d'état de Bowers et Helgeson (1983).

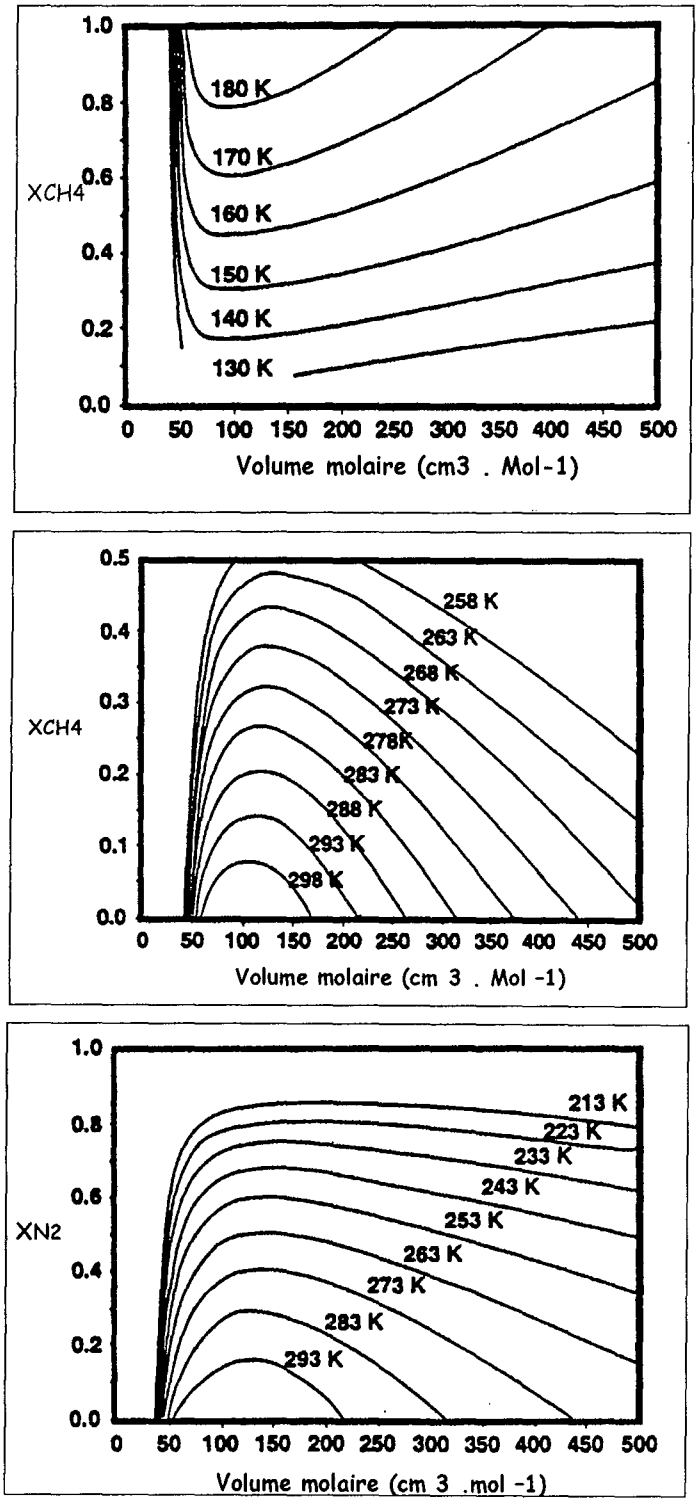


Figure IV-6 :Diagrammes utilisés pour le calcul du volume de la phase volatile dans le cas des fluides riches en CH_4 et/ou N_2 (Thiery et al. : 1994). (a) isothermes liquide vapeur du système CH_4-N_2 (b) isothermes liquide vapeur du système CH_4-CO_2 (c) isothermes liquide vapeur du système CO_2-N_2 .

d. Densité de la fraction carbonique

Le calcul de la densité de CO_2 se fait à partir de sa température d'homogénéisation et des densités suivant la courbe liquide-vapeur reportée par Angus et al. (1976).

Dans le cas d'une homogénéisation de la fraction carbonique en phase liquide par disparition progressive de la bulle de vapeur, la densité de CO_2 liquide (d_l) est donnée par l'équation (4)

L'équation (5) permet par contre de calculer la densité de CO_2 vapeur (d_v) dans le cas où l'homogénéisation s'effectue en phase vapeur.

$$\left[(d_v/d_c)-1\right]=C_0\left[1-(x/xc)\right]^{0,347}+\sum_{i=1}^{2}Ci\left[1-(x/xc)\right]^{(i+1)/3} \quad (4)$$

$$\left[(d_v/d_c)-1\right]=D_0\left[1-(x/xc)\right]^{0,347}+\sum_{i=1}^{2}Di\left[1-(x/xc)\right]^{(i+1)/3} \quad (5)$$

Avec

C0 = 1,9073793 D0 = -1,7988929

C1 = 0,38225012 D1 = - 0,71728276

C2 = 0,42897885 D2 = + 1,7739244

X = température d'homogénéisation de la fraction carbonique (Th (CO2°C)

X = température critique de CO2 = 31,1 °C.

d_c = densité critique de CO2 = 0,01059 mole/cm3.

Il est à noter que dans le cas où une certaine quantité de CH_4 est présente dans la phase volatile, la détermination de la fraction molaire relative de CH_4 par les analyses par spectroscopie Raman, devient nécessaire pour calculer correctement la densité de CO_2.

e. Densité de la fraction aqueuse

Le calcul de la densité de la fraction aqueuse dans le cas du système H_2O-CO_2-NaCl est estimé grâce au programme de Bakker (1997). Ce programme utilise des données microthermométriques ThCO2 ; Tfcl, Tfgl, ainsi que la composition de la phase volatile obtenue par spectroscopie Raman.

Il permet de calculer la salinité, la densité et la composition globale du fluide.

f. Densité globale de l'inclusion

Les densités de la fraction carbonique (dCO_2) et de la fraction aqueuse (dH_2O) étant déterminées et la proportion volumique de CO_2 (VCO_2) étant estimée, l'équation suivante donne alors la densité (D) globale de l'inclusion.

$$D = [dCO2.Vco2] + [dH2O.(1 - VCO2)]$$

g. Equation d'état et tracé de l'isochore

(i) Equation d'état

Les techniques communément utilisées pour déterminer les paramètres physico-chimiques et pour tracer les isochores des fluides dans le système H_2O-CO_2–CH_4 (±NaCl) sont les suivants :

L'équation d'état de Redlich-Kwong modifiée par Bowers et Helgeson (1983a) établie à partir des données expérimentales de Gehrig (1980) modélise les propriétés P-T-Vm-X des mélanges non idéaux des fluides dans le système H_2O-CO_2-NaCl. Le domaine expérimental de cette équation appartient à l'intervalle de température de 350 °C à 500 °C et des pressions inférieures à 1,5 Kbar, en dehors de ces conditions, des extrapolations sont effectuées. Cette équation, fréquemment utilisée pour tracer des isochores des inclusions aquo-carboniques, s'avère valable pour une large gamme de P-T-X_{CO2} à des pressions supérieures à 3 à 4 Kbar (Brown et Lamb, 1989).

L'équation d'état HSMRK (hard-sphere modified Redlich-Kwong) de Kerrick et Jacobs (1981) reproduit fidèlement les données thermodynamiques expérimentales disponibles sous les conditions de hautes températures (T > 400 °C) et de pression (P > 1Kbars). Elle est spécifique au fluide carbonique des systèmes CO_2 pur et H_2O-CO_2. Le modèle de Brown et Lamb (1989) se base sur une approche géométrique des mélanges idéaux de H_2O-NaCl et de CO_2 et sur l 'équation d'état de Kerrick et Jacobs (1981). Cette approche permet de calculer les isochores des fluides des systèmes H_2O-CO_2 et H_2O-CO_2-NaCl (spécialement les fluides de hautes densités ≥ 1.0 g/cm3, de XCO_2 faibles et pour des températures supérieures à l'intervalles 350-400 °C).
Dans le but d'avoir un ensemble de données cohérents, nous avons utilisé l'équation de Kerrick et Jacobs dans le système H_2O-CO_2-CH_4 sans sel.

4.2.3 Tracé de l'isochore

La fraction molaire de CO_2 et la salinité étant données, on fait varier la température, et l'application de l'équation d'état de Browers et Helgeson (1983a) donne les pressions correspondantes, soit le tracé de l'isochore, dans le plan P-T (programme Fortran établi par Nicolls et Crawford, 1985).

5. Objectifs et méthodes

5.1. Les objectifs de cette étude

L'objectif de cette étude est :

* d'identifier les différents familles (ou générations) des paléofluides hydrothermaux ayant percolé dans cette région de la Province Sud Iberique

* de définir les caractéristiques physico-chimiques et d'approcher les conditions thermobarométriques de piégeage de chaque fluide,

*de situer ces fluides par rapport aux événements tectoniques (régionaux et locaux) et surtout de préciser la nature des fluides responsables de la minéralisation aurifère afin de mettre en évidence les conditions de transport des métaux et de dépôt de ces minéralisations

5.2. Échantillonnage

Plusieurs campagnes d'échantillonnage ont été effectuées dans la région de Tharsis et de La Zarza par M. Cathelineau, et certaines de nos lames ont été fournis par E. Marcoux du BRGM.

La première partie de nos échantillons a été prélevée dans la minéralisation (Tharsis et La Zarza), et la seconde partie prvovient de l'encaissant (Rio Tinto et Virgen de la Pena et ces environs.), afin de pouvoir comparer les deux régions. Certains de nos échantillons sont orientés, ce qui nous permettra de mesurer la géométrie et l'orientation préférentielle des réseaux de microfissures.

Un certain nombre de lames minces polies taillées pour l'étude des inclusions fluides à partir des divers échantillons a été étudié exclusivement sur du quartz ayant une transparence variable selon le type. Notons que quelques inclusions isolées ont été observées dans la sphalérite à La Zarza. Des observations pétrographiques, des mesures microthermométriques ont été effectuées sur l'ensemble des lames. C'est sur une vingtaine d'échantillons, représentatifs de toute la province de Tharsis à Rio Tinto que porte cette étude.

Les autres lames n'ont toutefois pas été ignorées, elles ont permis de confirmer et d'apporter, dans certains cas, des compléments d'informations aux acquis.

5.3. Préparation des lames

Les différentes étapes de cette préparation des lames épaisses sont expliquées sur le schéma qui suit (Figure IV-7).

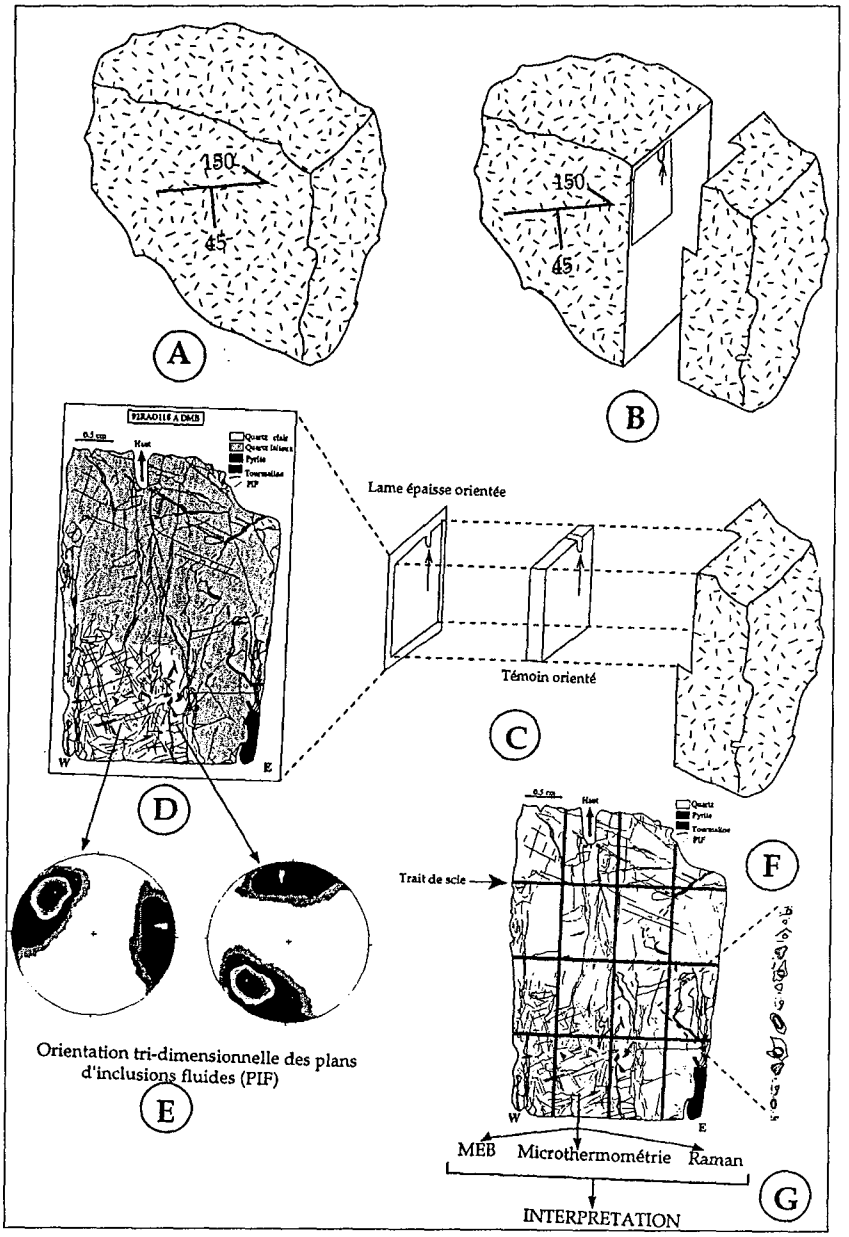


Figure IV-7 : Les différentes étapes de la préparation des échantillons pour une étude d'inclusions fluides, depuis l'échantillonnage jusqu'à l'interprétation.

A : échantillon orienté
B et C : Echantillons sciés au laboratoire et réorientés afin de reconstruire l'orientation des plans des coupes
D : Observations réalisées au microscope polarisant sur la lame épaisse et les principales microfractures cicatrisées
E : Stéréogramme, montrant les orientations préférentielles des microstructures.
F : lame coupée en petit morceau pour être étudier au microthermométrie
G : les différentes techniques d'études.

5.4. Techniques d'études

Deux techniques d'études non destructives ont été utilisées pour la caractérisation des fluides : la microthermométrie et la spectroscopie à effet Raman.

5.4.1 Microthermométrie

a. Généralité

La microthermométrie consiste en la mesure des températures des changements de phase qui interviennent dans une inclusion fluide lors du refroidissement ou de son chauffage. L'échantillon étudié est un fragment de lame épaisse polie sur les deux faces (épaisseur de l'ordre de 150 µm). Le matériel utilisé est un microscope optique à transmission équipé d'une platine qui permet classiquement de refroidir jusqu'à -190°C et de chauffer jusqu'à 600°C (voire jusqu'à des températures > à 1000°C, pour l'étude d'inclusions magmatiques). Selon le type de platine, le refroidissement est obtenu par la circulation directe d'azote liquide ou d'azote gaz refroidi, le chauffage étant assuré par à une résistance électrique. Plusieurs modèles de platines chauffantes et réfrigérantes sont commercialisés : i) la platine Chaix-Méca conçue à Nancy (B. Poty et al ; 1976), ii) la platine commercialisée par la société britanique Linkam, iii) la platine conçue par l'US Geological Survey et commercialisée par Fluid Inc (Figure IV-8). Ces trois platines permettent d'obtenir des mesures microthermométriques de qualité.

La quasi-totalité de l'étude microthermométrique a été réalisée sur une platine Chaix-Méca et une platine USGS, avec un objectif 80x (Olympus) et un oculaire x16 consécutivement à la petitesse de la plupart des inclusions fluides (taille entre 2 et 15 µm).

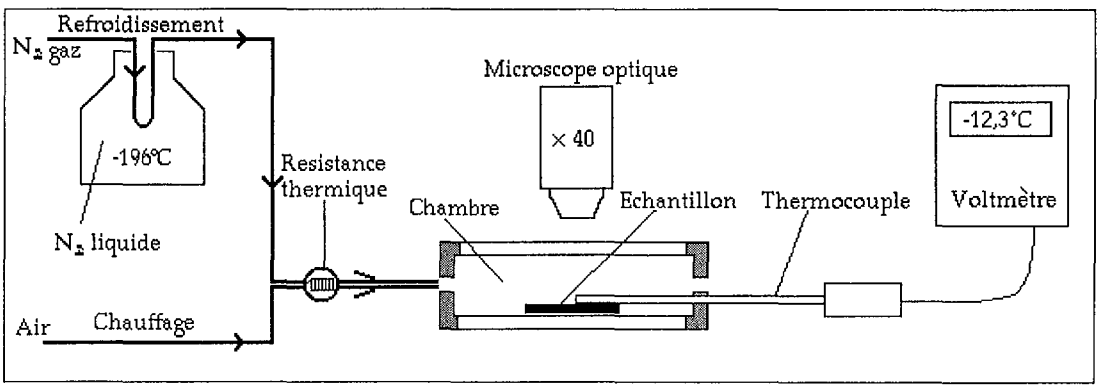


Figure IV-8 : Schéma de la platine USGS commercialisée par Fluid Inc

b. Le calibrage des platines microthermométriques

Le calibrage de la platine microthermométrique doit être réalisé régulièrement afin de contrôler la reproductibilité et la précision des mesures. Aux basses températures, elle est effectuée à l'aide d'inclusions fluides standards naturels à CO_2 pur (point triple de CO_2 = -56,6°C) et synthétiques à H_2O-NaOH dont la glace fond à -0,4°C. La précision aux basses températures (T< 20°C) est de 0,1°C, grâce à des vérifications de l'étalonnage tous les mois et éventuellement des vérifications au cours de cet intervalle.

Le calibrage à haute température (T> 100°C) est réalisé par la fusion de solides standards et l'utilisation d'inclusions synthétiques. L'incertitude pour les hautes températures est de ± 2°C ou plus (± 5°C) pour les très hautes températures (≥ 400°C).

Par ailleurs, il a été noté que l'alternance des manipulations de refroidissement et de chauffage sur la même platine accentue les erreurs sur les mesures de température en modifiant la courbe d'étalonnage. Pour remédier à ce problème, il est préférable d'utiliser deux platines, l'une pour le refroidissement, l'autre pour le chauffage.

c. Le contrôle des températures et les précisions estimées

Un contrôle de la température mesurée peut être réalisé par un refroidissement de l'échantillon de quelques degrés, aussitôt que l'observateur estime que la transition est atteinte. Ainsi la fusion d'un solide (ou l'homogénéisation de deux fluides) a été considérée comme achevée lorsque aucune transformation visible, au sein de l'inclusion n'a pu être mise en évidence par un abaissement de température. En effet, si lors de cette procédure on note :

* Une déformation de la bulle de CO_2 ($TfCO_2$)
* Une croissance rapide de la glace (Tfg) ou du clathrate (Tfcl) à partir des germes présents.
* Une réapparition du ménisque du CO_2 liquide autour de la bulle de vapeur ($ThCO_2$ (V)) ou du film d'eau liquide autour de la fraction carbonique (Th en phase CO_2)
* Un réapparition de la bulle de CO_2 Vapeur au sein de CO_2 liquide (Th<CO_2 (L)) ou de la bulle de CO_2 au sein de la fraction aqueuse (Th en phase liquide),

cela signifie que la température du point de transition n'a pas encore été atteinte. Cette procédure nous a permis d'obtenir une meilleure précision des mesures et de

réduire l'incertitude à des valeurs inférieures à 1 °C à basse température (T <40 °C) et à 4 ±2 à haute température (T ≥ 70).

d. Paramètres microthermométriques

Le refroidissement des inclusions fluides permet d'accéder à des paramètres importants concernant la nature des systèmes, et plus particulièrement l'estimation de la salinité globale du fluide par la mesure de la température de fusion de la glace, d'hydrates de sels, de gaz..., le cation majoritaire, et l'identification des espèces de la phase gazeuse. Le chauffage permet de déterminer la température minimale de piégeage du fluide (température d'homogénéisation) et la densité globale des fluides à H_2O-sels. Les différents paramètres microthermométriques qui peuvent être mesurés sont listés ci-après :

Te : la température de l'eutectique (début de première fusion) permet de connaître le ou les différents cations présents dans la phase liquide (mélanges NaCl ± KCl ± $MgCl_2$ ± $CaCl_2$). L'eutectique est typique de la nature des sels dissous dans la phase aqueuse. Elle a été difficile à observer pour la majorité des inclusions étudiées.

Tf H_2O : la température de fusion de la glace (fusion à l'équilibre (L+V+S) du dernier glaçon) permet d'estimer une salinité exprimée en % poids équivalent NaCl. La salinité est toutefois surestimée pour les inclusions fluides aquo-carboniques à cause de la présence de clathrates qui consomment de l'eau pour leur formation et concentrent les sels dissous dans la phase aqueuse résiduelle.

Tf CO_2 : donne des indications sur le degré de pureté du CO_2, une température inférieure au point triple du CO_2 (-56,6°C) (CO_2S + L+V -> CO_2 L+V) atteste de la présence d'autres gaz que le CO_2, dans la phase gazeuse tels que CH_4 ou N_2 par exemple.

Tf clath : la température de fusion du clathrate (hydrate de gaz) permet d'obtenir une information sur la salinité et sur la pureté du CO_2 de la phase volatile pour les fluides aquo-carboniques. Tf cl augmente avec la quantité de CH_4 et diminue avec la salinité de la phase aqueuse. Il existe plusieurs équilibres de phases, dont l'existence dépend du type de gaz et de sa densité qui permettent de déterminer à la fois la salinité de la phase aqueuse et le volume molaire de la phase gazeuse à condition de connaître la composition en gaz.

Th (L + V -> L ou V) : la température d'homogénéisation de CO_2, CH_4, N_2, ... est un paramètre important pour le calcul de la densité des constituants. Th et son mode (liquide, vapeur, critique), combinés avec la composition de la phase volatile déterminée par spectroscopie Raman permettent de calculer le volume molaire de la phase gazeuse en utilisant les modélisations des équilibres liquide-vapeur dans les systèmes eau-gaz-sels basés sur les équations d'état.

Th (L + V -> L ou V) : la température d'homogeneisation totale est la température de passage d'un état biphasique à un état monophasique, et correspond à la température minimale de piégeage du fluide. Elle permet de calculer la densité du fluide dans les systèmes à H_2O pur et H_2O-sels.

Td : température de décrépitation de l'inclusion fluide.

Nomenclature utilisée pour les inclusions fluides étudiées

Lc-w : inclusion fluide aquo-carbonique dont l'homogénéisation globale se fait en phase liquide (inclusions biphasées ou triphasées à température ambiante).

Vc-w : Inclusions fluides à phase carbonique dont l'homogénéisation globale se fait en phase vapeur (inclusions fluides biphasées et triphasées à température ambiante).

Lc : Inclusions fluides carboniques (à CO_2 dominant) sans eau visible et qui s'homogénéisent en phase liquide (monophasée ou biphasée à température ambiante).

Vc : Inclusions fluides carboniques (CO_2 dominant) sans eau visible et qui s'homogénéisent en phase vapeur (monophasées et biphasées à température ambiante).

Lw-(c) : Inclusions fluides très riches en eau (> 70 %) et où le CO_2 est détecté uniquement par spectroscopie raman ou par la présence des clathrates/ L'homogénéisation globale se fait en phase liquide (inclusion fluides biphasée à température ambiante).

Lw : Inclusion fluide à phase aqueuse dominante, et dépourvue de CO2 et dont l'homogénéisation globale se fait en phase liquide.

5.4.2 La spectroscopie Raman

L'analyse quantitative des gaz (CO_2, CH_4) contenus dans la phase volatile des inclusions fluides a été réalisée à l'aide d'un spectromètrie Raman Labram (DILOR) (

Figure IV-9) en collaboration avec M.C. Boiron et T. Lhomme. Les phases volatiles sont reconnues et quantifiées grâce aux longueurs d'onde des raies identifiées (Delhaye et Dhamelincourt (1975); Dhamelincourt (1979); Dubessy (1984) et Dubessy et al. (1989)).

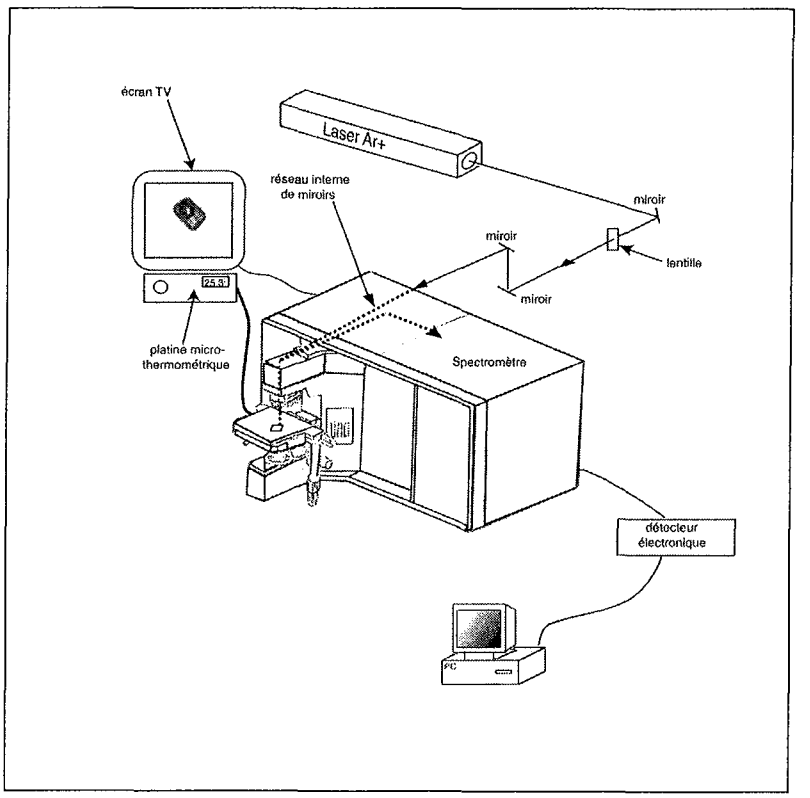


Figure IV-9: Schéma de la platine spectromètre Raman multicanal DILOR X-

5.5. Les fluides dans le gisement de Tharsis

Les échantilons étudiés proviennent de la carrière de Tharsis (Figure IV-10) et du sondage de SEIEMSA (Figure IV-11)

5.5.1 Les inclusions fluides décrépitées

Les inclusions fluides décrépitées sont observées dans le quartz précoce QI antérieur à la déformation. Ce quartz montre plusieurs séries de microfractures cicatrisées, soulignées par de nombreux plans d'inclusions fluides de très petites tailles et le plus souvent décrépitées (ce qui donne aux grains de quartz un aspect sombre caractéristique).

Les inclusions fluides exhibent des morphologies « étoilées » ou à tendances annulaires, et s'entourent plus ou moins de nuages de petites inclusions (Planche IV-1). Ces figures sont caractéristiques des inclusions fluides qui implosent par surpression externe (Vityk et Bodnar 1995). Quoiqu'aucune mesure n'ait pu être effectuée, on peut penser que ces inclusions fluides ont décrépité lors des événement varisques ce qui est naturel, s'il s'agit, comme il est probable, d'inclusions précoces liées au système hydrothermal de l'amas massif.

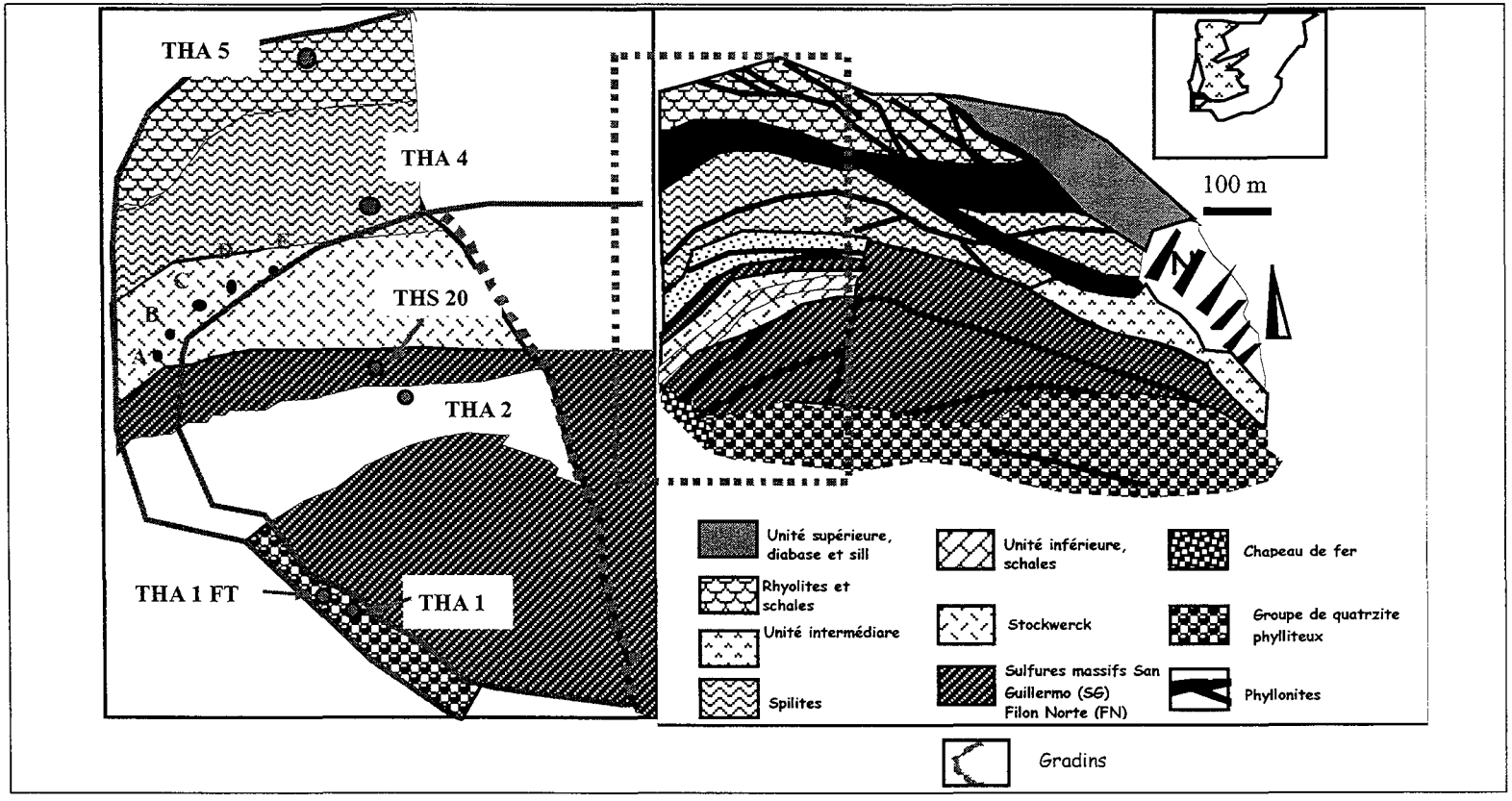


Figure IV-10 : Différents points d'échantillonnage dans le gisement de Tharsis

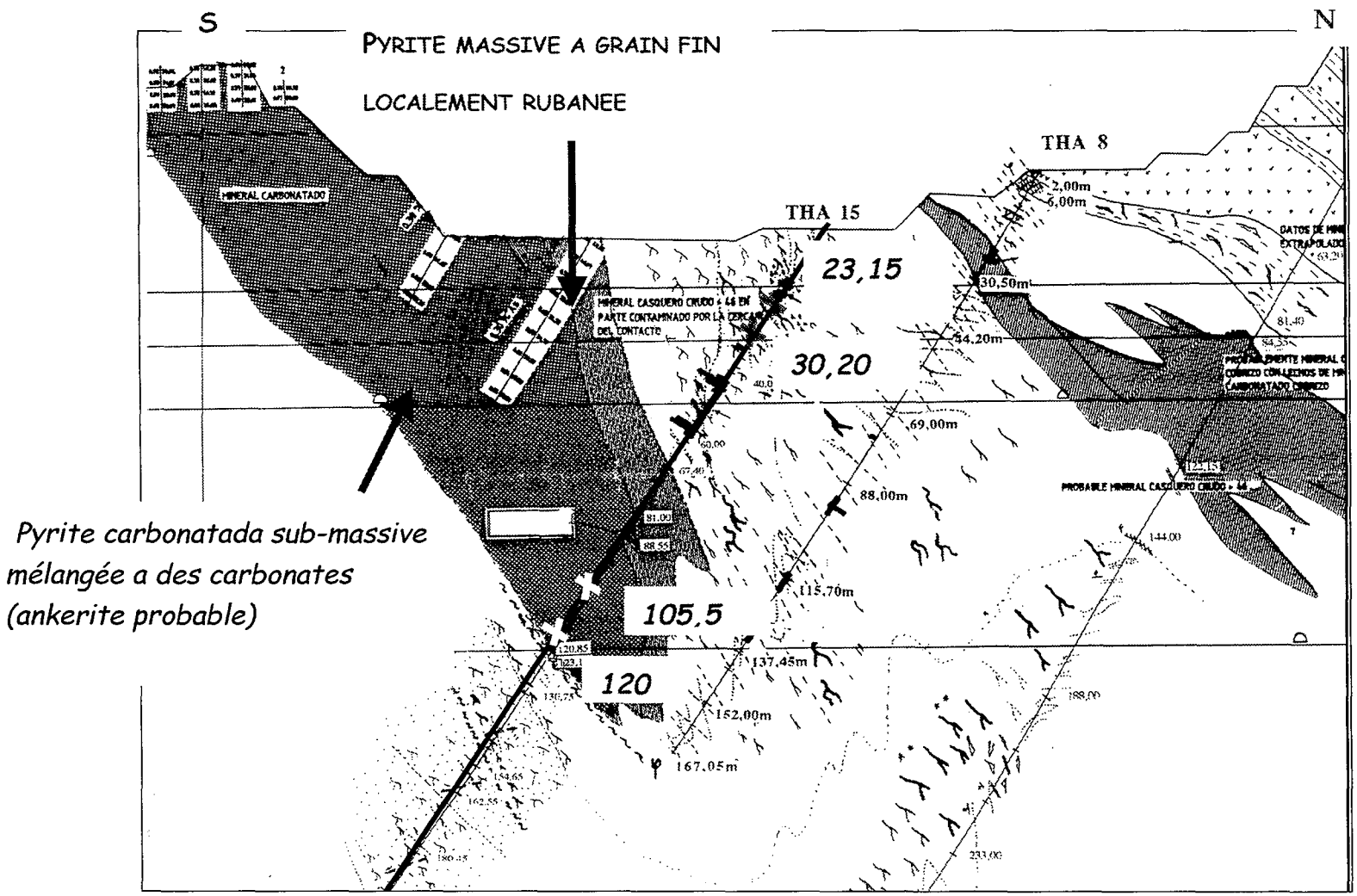


Figure IV-11 : Localisation des échantillons du sondage dans le gisement de Tharsis (THA 15).

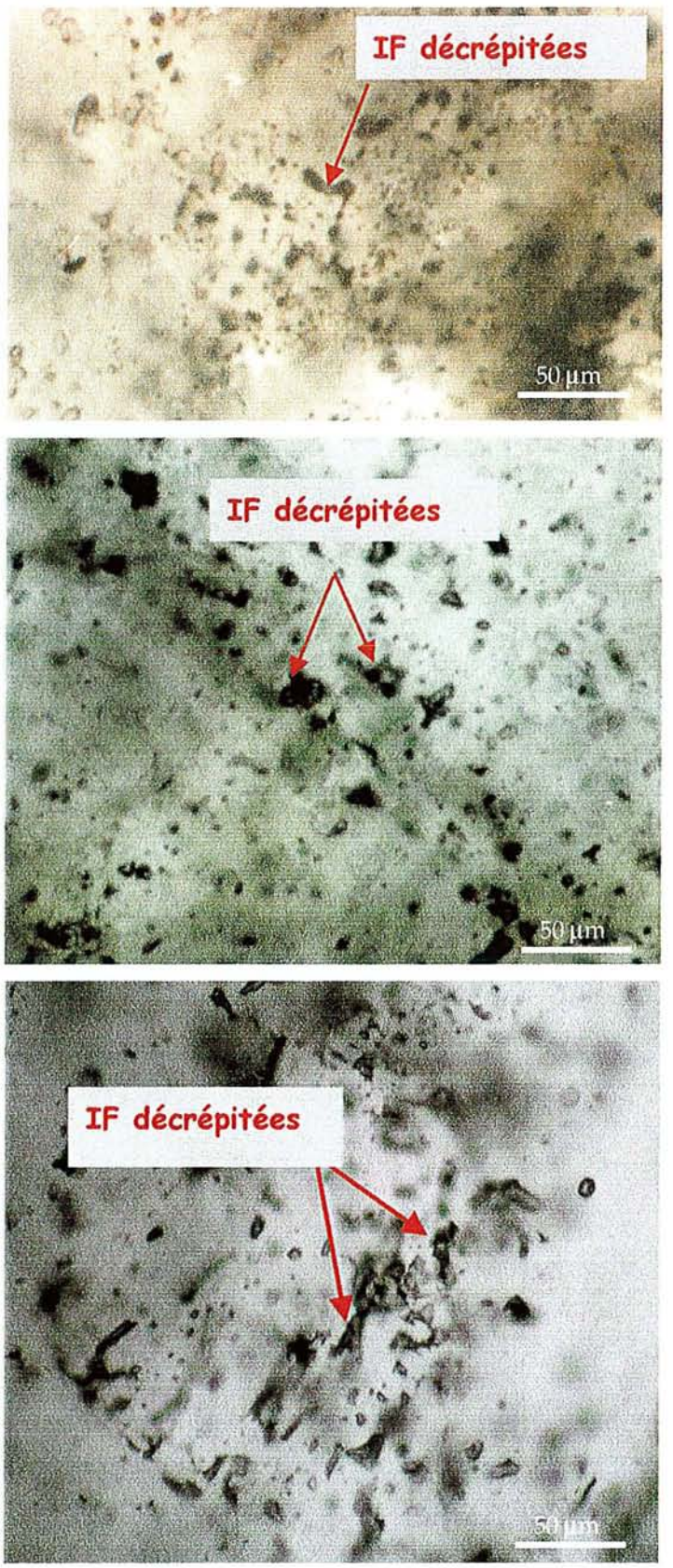


Planche IV-1: Exemple de morphologies d'inclusions fluides décrépitées par implosion observées dans le quartz anté-cinématique de Tharsis.

5.5.2 Les inclusions fluides aquo-carboniques à H_2O-NaCl-CO_2 (±CH_4)

Les inclusions fluides aquo-carboniques dans le gisement de Tharsis sont assez nombreuses mais moins fréquentes que les inclusions aqueuses. Un examen préliminaire de ces inclusions au microscope, basé sur leur appartenance et leur contenu à la température ambiante et sur l'observation des changements de phases qui s'y produisent lors d'un léger réchauffement (jusqu'à 31,1 °C, température critique du CO_2 pur, suivi d'un léger refroidissement jusqu'à quelques degrés en dessous de 0 °C) permet généralement de discerner les différents types d'inclusions présents dans l'échantillon. Cet examen a permis de reconnaître au moins trois types distincts d'inclusions aquo-carboniques. Les fluides aquo-carboniques dans le gisement de Tharsis, sont présents sous forme d'inclusions fluides à H_2O-CO_2-((CH_4-)N_2). Ils ont été subdivisés à leur tour en sous types en fonction de la quantité d'eau qu'ils contiennent et de leur mode d'homogénéisation globale.

Ces fluides aquo-carboniques ont été rencontrés dans des zones de croissance des quartz et se présentent sous forme d'inclusions primaires (QII) et secondaires (QI). Les différents sous-types décrits ci-après (Lc-w, Vc-w, Lw-(c), Lw-c) sont rencontrés en association étroite dans les mêmes cristaux de quartz et correspondent probablement à un même évènement de circulation fluide, bien qu'elles ne soient pas nécessairement synchrones.

5.5.3 Les inclusions fluides aquo-carbonique du type Lc-w

a. Sondage THA 15/39 m

Ces inclusions ont été observées dans le quartz QII-III associées aux stades syn à tardi-cinématique. Elles ont une taille qui varie entre 3 et 15 µm. Ce sont des inclusions fluides dispersées, avec une phase aqueuse dominante (le plus souvent supérieure à 50 %) (Planche IV-2). Elles sont caractérisées par une homogénéisation globale en phase liquide carbonique. Les $TfCO_2$ mesurées sur certaines inclusions (et pas sur d'autres à cause de leurs petites tailles ou de la glace qui rend impossible toute observation de changement de phase), varient entre -56,6° et -57,5 °C (Figure IV-12). Ces températures suggèrent la présence de CH4 ou N2 dans la phase carbonique. L'abondance de méthane influence à la fois la température de fusion des clathrates (Tf(cl)) et les températures de fusions du CO_2 (Tf (CO_2). La fusion de la glace varie entre -5 et - 5,8 °C (Figure IV-12). Les températures de fusion des clathrates varient entre 6 et 12 °C (Figure IV-12). Les températures

d'homogénéisation du CO2 ne sont pas visibles, probablement en raison d'une faible densité de la phase volatile (Th (CO_2) L+V V) à basse température. Les températures d'homogénéisation globale sont comprises entre 156,6 et 280,2 °C en phase liquide. Notons quand même, l'homgénéisation totale en phase vapeur de quelques inclusions fluides a fort remplissage vapeur dans cet échantillon.

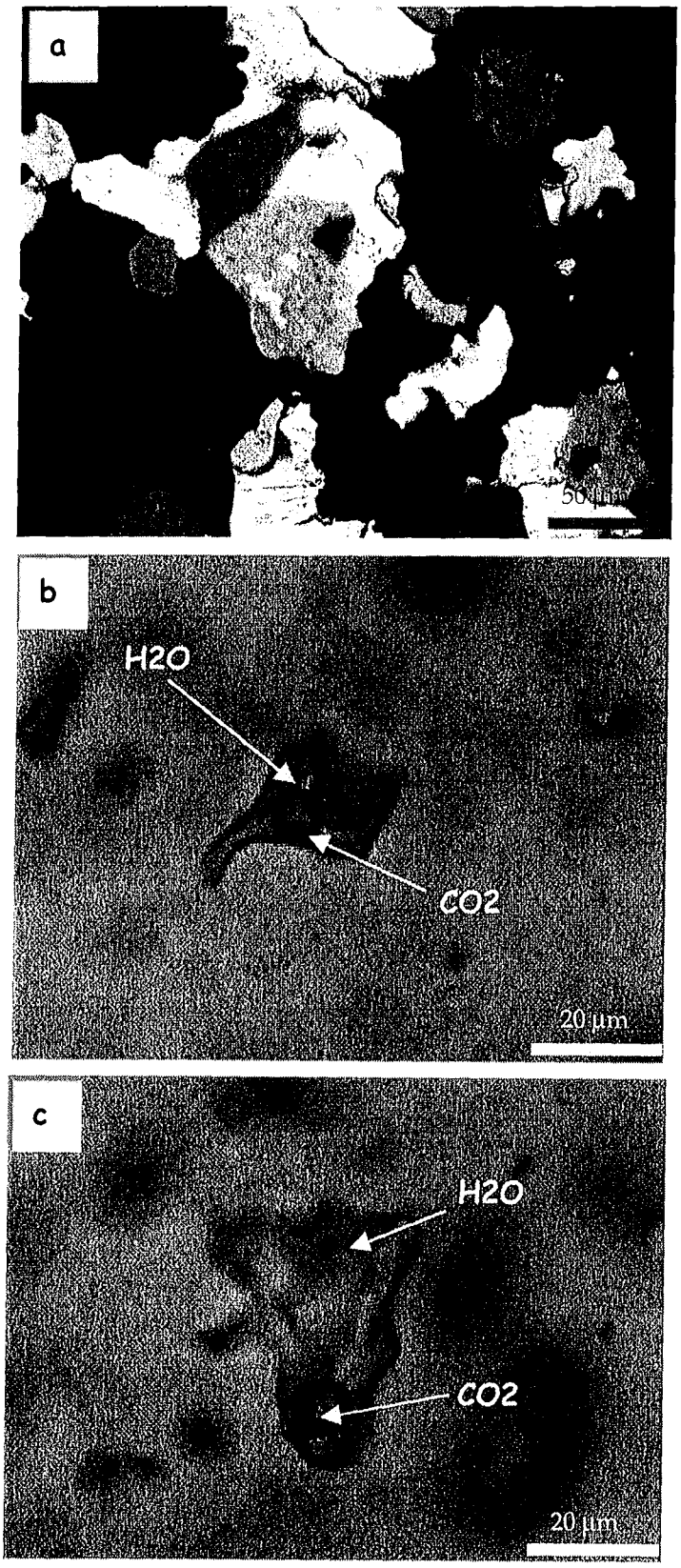


Planche IV-2 : Quartz Q II et III de Tharsis (échantillon THA 15/39) ; texture des quartz a) et types d' inclusions fluides Lc-w biphasées b) et c).

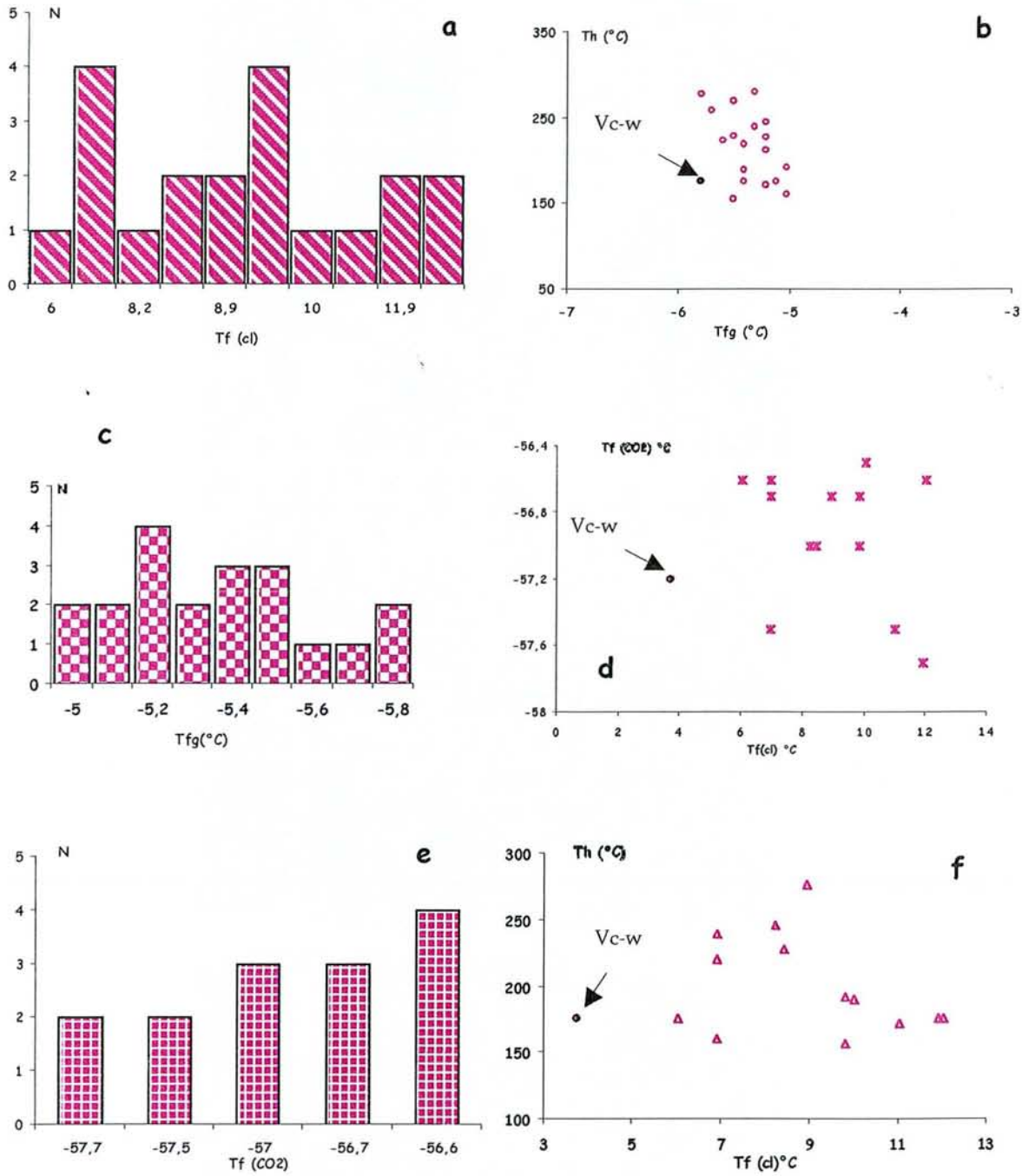


Figure IV-12 : Caractéristiques microthermométriques des inclusions fluides aquo-carboniques du type Lc-w observées à Tharsis (échantillon THA 15/39). Une inclusion Vc-w a été observée et est signalée dans les diagrammes.

b. Echantillon THA 1 FT

Elles ont été observées dans un quartz QII (fente de tension horizontale dans l'amas de Tharsis). Elles sont dispersées dans la lame. Elles se caractérisent par une homogénéisation globale en phase liquide. Le pourcentage de phase aqueuse varie entre 30 à 40% en moyenne. Leurs tailles varient entre 5 et 14 µm. Les études microthermométriques faites sur ces inclusions fluides, montrent que la fusion du CO_2 varie entre -56,8 et -58,7 °C (Figure **IV-13**). La température de fusion de la glace varie entre -2,2 et -2,9 °C celle des clathrates se situe entre 5 et 9 °C (Figure **IV-13**). La température d'homogénéisation totale varie entre 130,5 et 284,9 °C en phase liquide. Signalons tout de même la présence de quelques inclusions isolées qui s'homogénéisent en phase vapeur. (Figure **IV-13**).

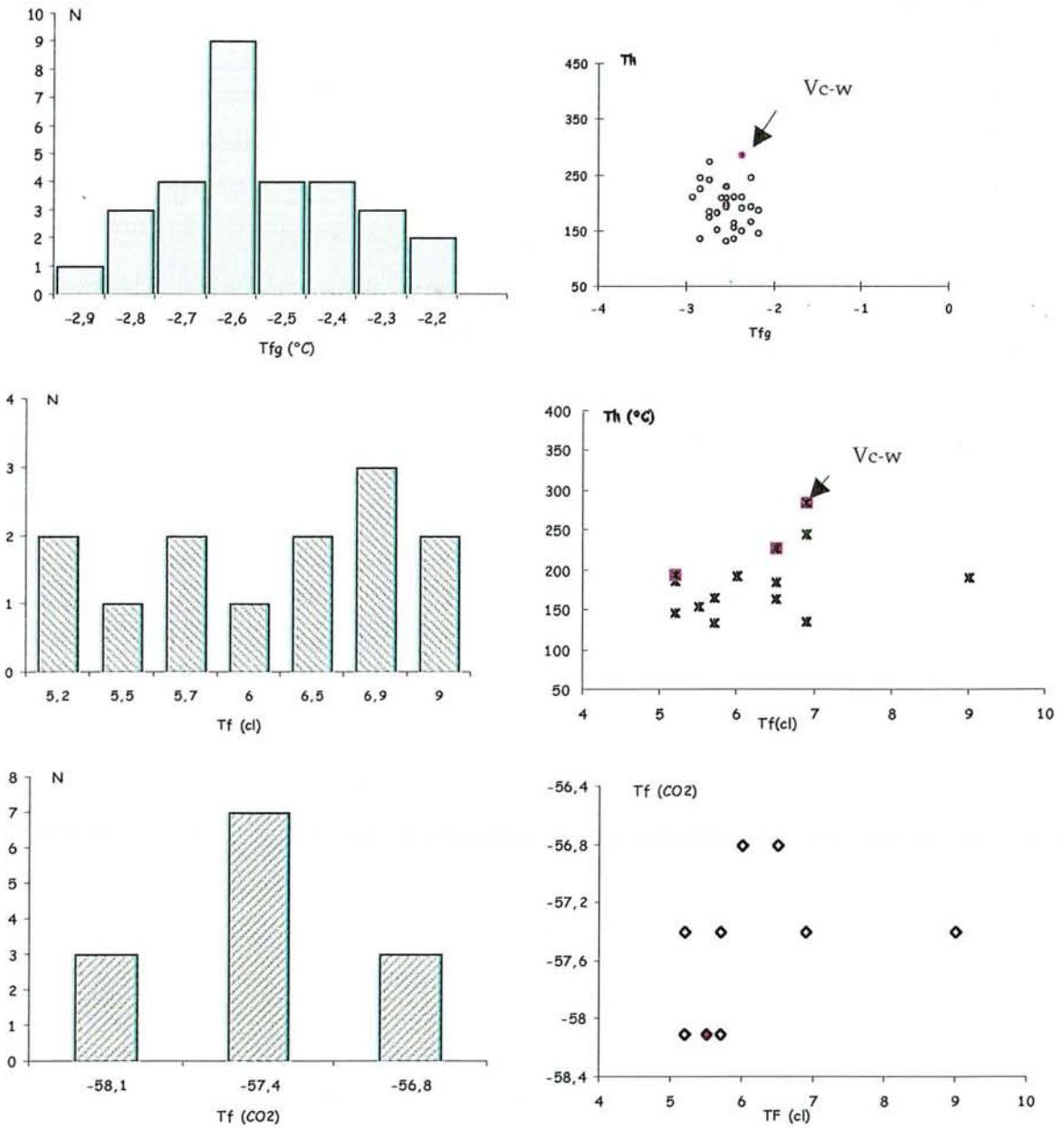


Figure IV-13: Caractéristiques microthermométriques des inclusions fluides aquo-carboniques du type Lc-w observées à Tharsis (échantillon THA 1 FT).

5.5.4 Les fluides aquo-carbonique du type Lw-c

a. Sondage THA 15/120

Ce sont des inclusions fluides à phase aqueuse prédominante et à phase volatile à CO_2-CH_4. L'homogénéisation globale se fait en phase liquide. Ces fluides ont été rencontrés dans l' échantillon THA 15/120. Ils ont été observés dans un quartz à aspect clair et laiteux. La taille de ces inclusions fluides varie entre 8 et 20 µm, et le pourcentage de la phase vapeur varie entre 10 et 30 %. Les analyses microthermométriques faites sur ces inclusions fluides, montrent une température de fusion de la glace comprise entre -1,2 et -3,7 °C, tandis que la fusion des clathrates varie entre 8 et 12 °C (Figure **IV-14**). La température d'homogénéisation totale varie entre 210 et 300 °C en phase liquide. Aucune fusion du CO2 n'a été observée sur ces inclusions fluides.

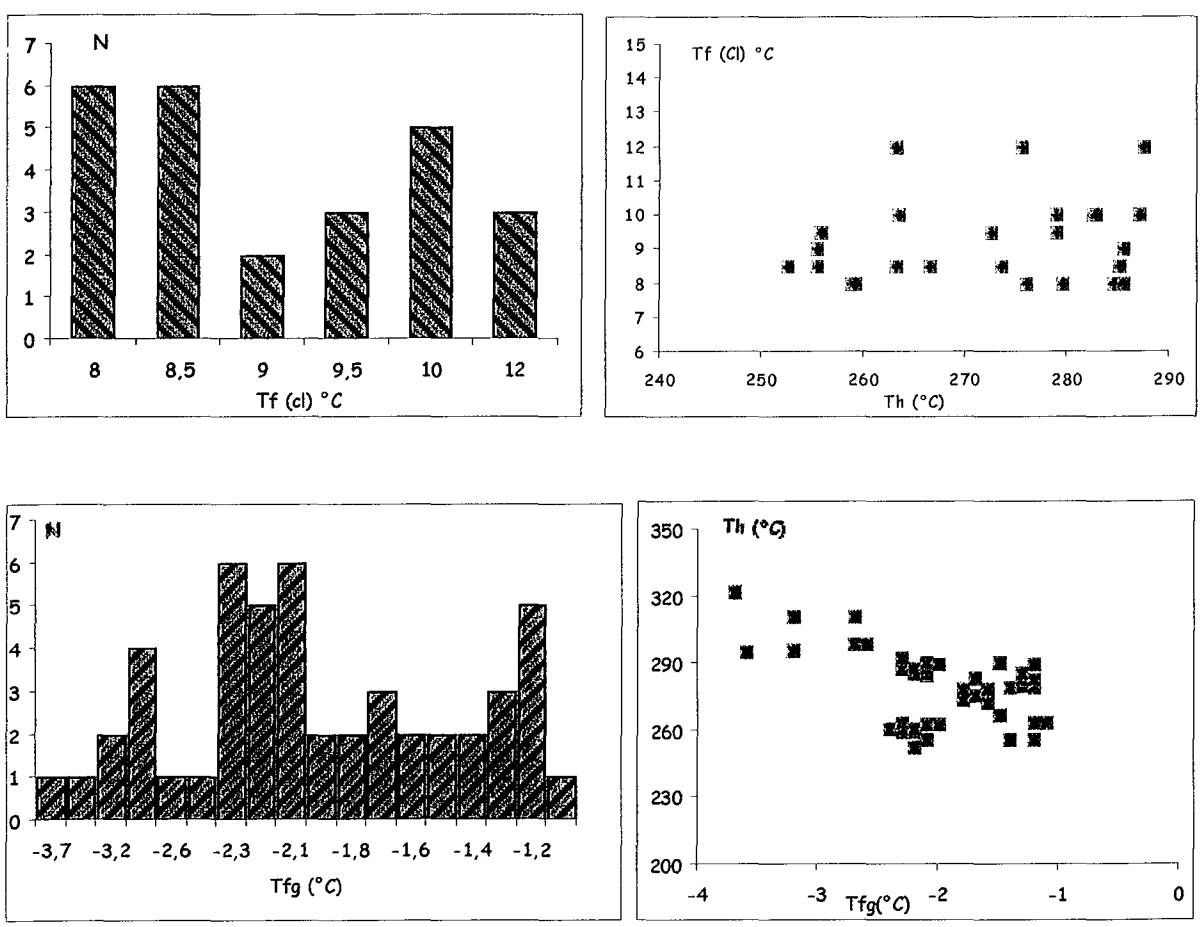


Figure IV-14 ; Différents diagrammes caractéristiques des fluides du type Lw-c de l'échantillon THA 15/120 de Tharsis.

b. Echantillon THS-20 et THA-3A

Les inclusions fluides sont souvent disposées en plan dans l'échantillon THS/20. On les observe dans un quartz QIII automorphe et limpide. La taille de ces inclusions fluides est variable et peut parfois atteindre 18 à 20 µm. Elles sont biphasées. Le remplissage de la phase vapeur varie entre 10 et 30 % (Planche IV-3). Les études microthermométriques effectuées sur ces inclusions fluides montrent des températures de fusion de la glace comprises entre -1 et -2,7 °C (Figure **IV-15**), ce qui correspond à une salinité 1 à 3 % éq poids NaCl (Bodnar, 1993) si l'on retient pas compte de l'effet de la présence de CO_2 sur la fusion de la glace ce qui est acceptable dans la mesure où aucun clathrate n'a été observé. La température d'homogénéisation varie entre 142,6 et 360,4 °C en phase liquide. Cette grande variabilité de la température d'homogénéisation est probablement due au fait que toutes les inclusions de ce groupe ne semblent pas appartenir à une même génération. Le CO_2 dans ces inclusions fluides n'a été observé qu'en spectroscopie Raman. Il a également été noté une grande abondance de phénomènes d'étranglement dans ce type de quartz. Ces phénomènes seraient probablement à l'origine de la dispersion des Th. Les inclusions à phase vapeur importante décrépitent toujours. La température de décrépitation varie entre 350 et 380 °C.

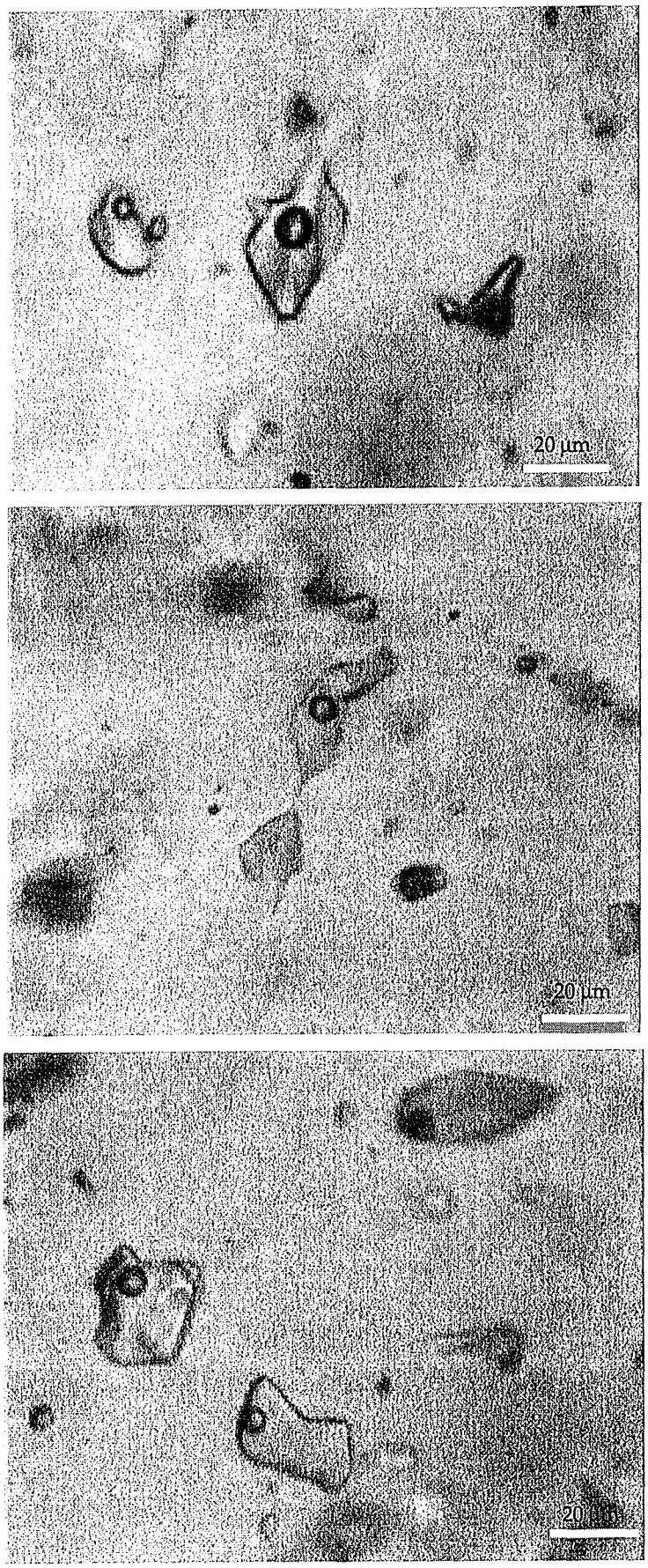


Planche IV-3 : Les inclusions fluides Lw-c observées à Tharsis (échantillon THS 20)

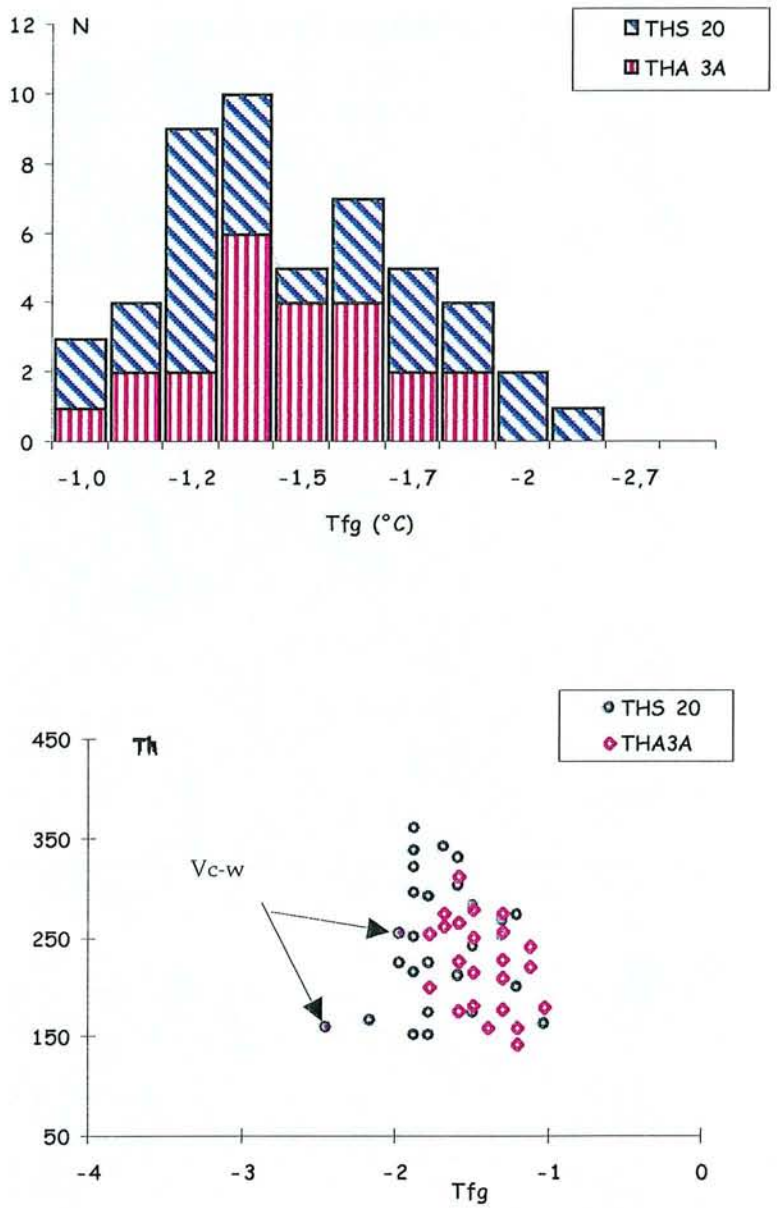


Figure IV-15 : Caractéristiques microthermométriques des inclusions fluides du type Lw-c observées à Tharsis (Echantillon THS 20 et THA-3A).

5.5.5 *Les inclusions fluides du type Vc-w*

a. Echantillon (THA 3C)

On les observe dans des zones recristallisées du quartz QII. Elles sont souvent dispersées. Ce sont des inclusions fluides aquo-carboniques avec peu d'eau (20 à 30% et dans quelques rares cas dépourvues d'eau visible (Planche IV-4) et un fort remplissage à CO_2 (> 50 %). Elles sont biphasées à température ambiante. Leur taille varie entre 3 et 15 µm (Planche IV-4). Les températures de fusion de la glace sont comprises entre -2,2 et -2,8° C. La température de fusion du CO_2 ($TfCO_2$) varie entre -56,6 -56,8 et °C (Figure IV-16). Les températures de fusion des clathrates varient entre 8 et 12 °C (Figure IV-16). La température d'homogénéisation globale varie entre 205 et 380 °C en phase vapeur (Figure IV-16). Notons tout de même la présence de quelques inclusions isolées dans cet échantillon qui s'homogénéisent en phase liquide. Ces inclusions sont moins fréquentes, elles sont représentées sur la figure 5. L'étude par microspectroscopie Raman de ces inclusions fluides a révélé que les principaux composants sont du CO_2, CH_4 et N_2. La phase carbonique est principalement formée de CO_2 avec des quantités qui varient entre 80 et 95 mol %; l'azote vient en seconde position avec des quantités parfois importantes entre 0 et 5 mol %. Le méthane est présent sous forme de trace dans ces inclusions fluides.

Les densités des fluides aquo-carboniques sont variables suivant les types d'inclusions considérées. Ainsi, les fluides Vc-w sont peu denses, avec des densités qui oscillent entre 0,17 et 0,39 g/cm3.

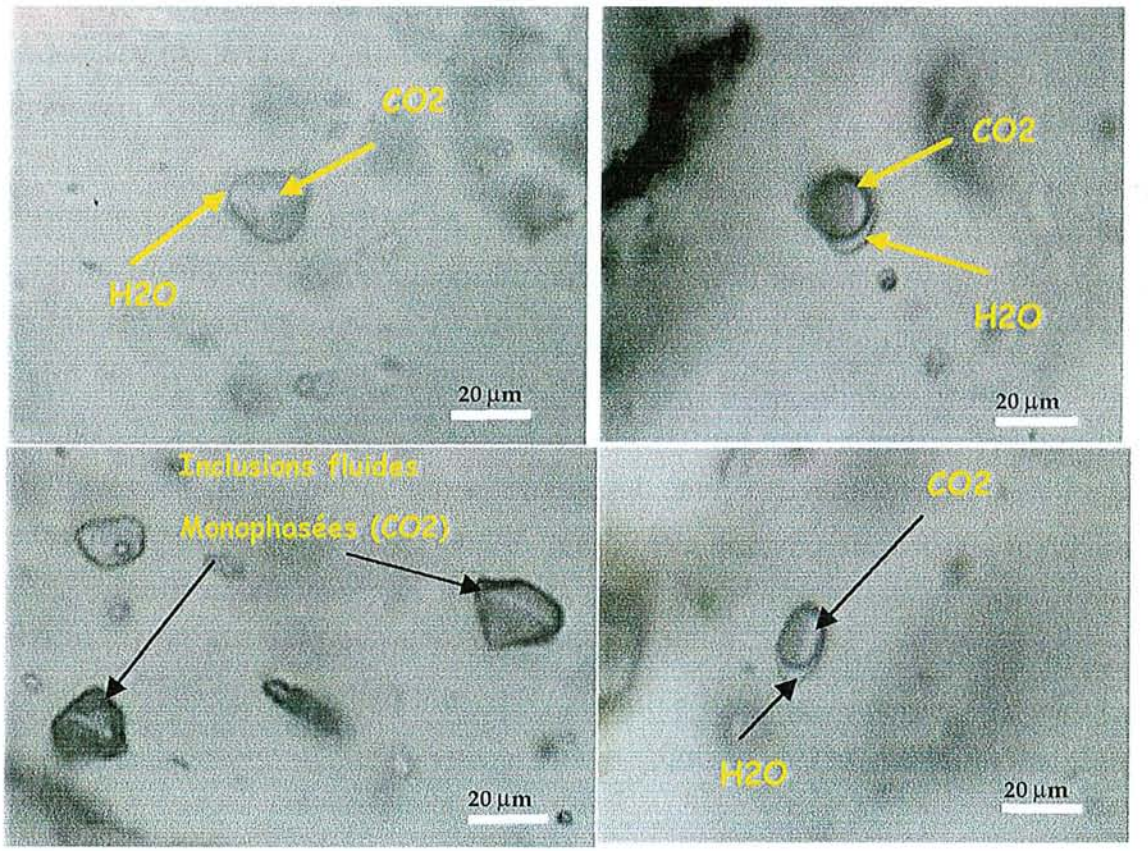


Planche IV-4 : Les inclusions fluides de type Vc-w et Vc, rencontrées à Tharsis (échantillon THA 3C).

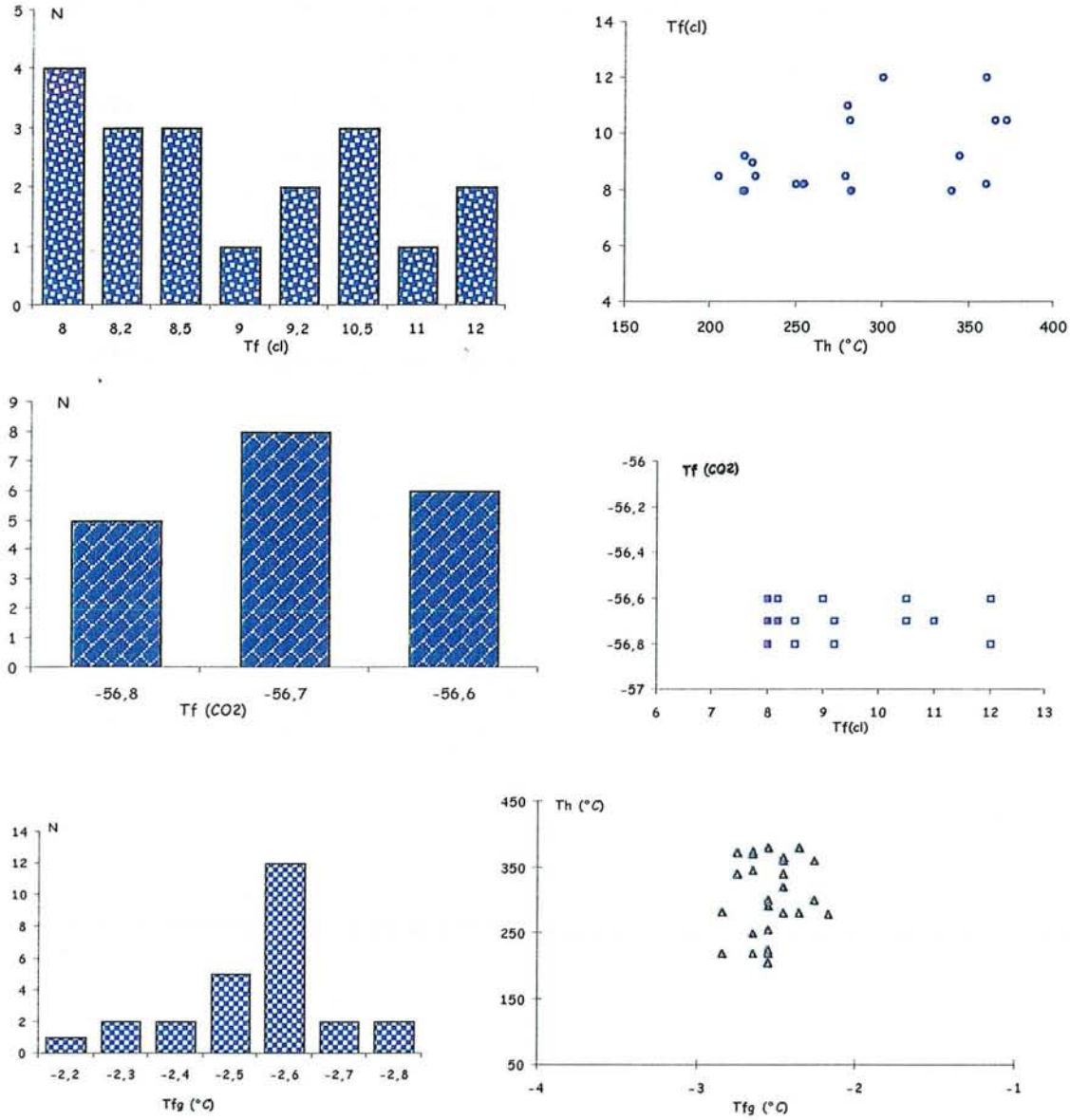


Figure IV-16 : Caractéristiques microthermométriques des inclusions fluides aquo-carboniques du type Vc-w et Lc-w observées à Tharsis (échantillon THA 3C).

b. L'échantillon Sp110 (Tharsis)

C'est un échantillon qui provient des environs de Tharsis (échantillons Onézime, 1998). Il est constitué essentiellement de quartz associé par endroit à des chlorites. Les inclusions fluides de type Vc-w observées dans cette lame ont un fort remplissage de la phase vapeur pouvant atteindre jusqu'à 80 %. Elles sont dispersées (Planche IV-5) , leur taille varie entre 10 et 15 µm. Les études microthermométriques faites sur ces inclusions fluides, montrent qu'elles ont une température de fusion de la glace qui varie entre -4,5 et -5,6 °C. La température d'homogénéisation totale varie entre 370,5 et 380,9 en phase vapeur. La température de fusion du CO_2 varie entre -58,2 et -57,5 °C (Figure IV-17), tandis que la fusion des clathrates varie entre 8 et 12 °C. (Figure IV-17).

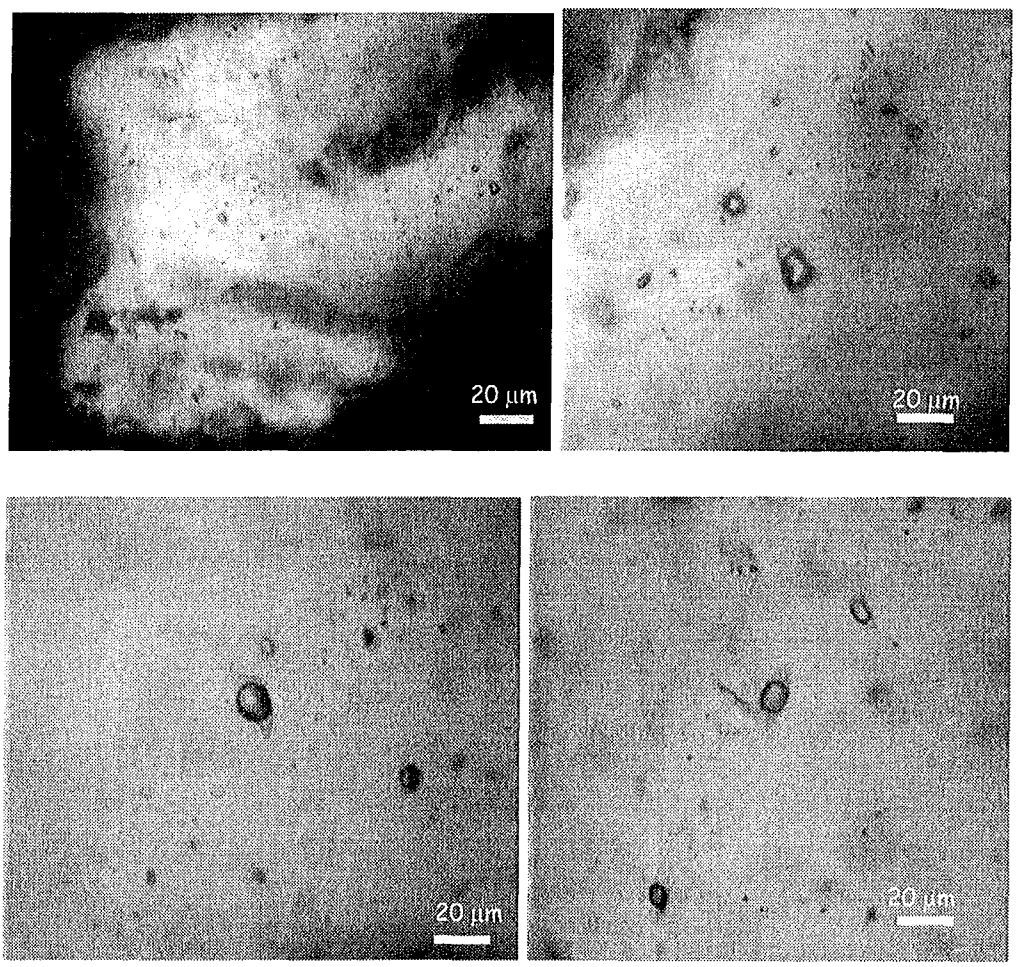


Planche IV-5: Caractéristiques micrométriques des inclusions fluides observées dans l'échantillon Sp110

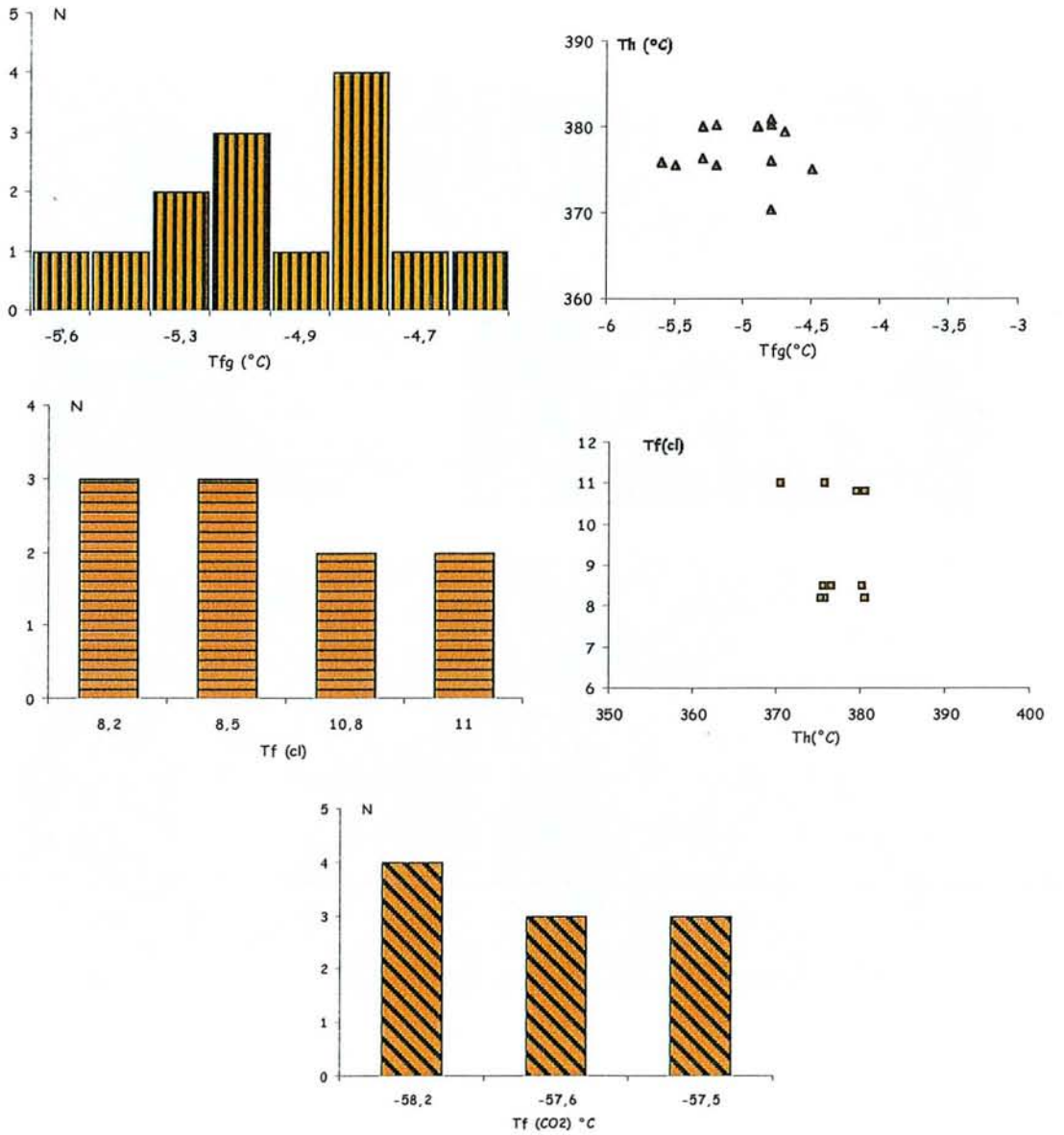


Figure IV-17 : Diagrammes caractéristiques des inclusions fluides du type Vc-w observées dans l' échantillon SP 110 de Tharsis.

5.5.6 *Les fluides aqueux du type Lw (Echantillon THA 15/105,5)*

Ces fluides ont été observés dans l'échantillon THA 15/105,5. Les inclusions fluides qui les caractérisent ont été observées dans un quartz recristallisé, probablement du QIII. Les études microthermométriques faites sur ces inclusions fluides, montrent une température de fusion de la glace qui varie entre -1 et -4,5 °C. Tous ces fluides aqueux se caractérisent par des salinités variant entre 1 et 7,17 % poids eq. NaCl (Bodnar et al., 1993). Les températures d'homogénéisation globale sont comprises entre 152,9 et 279,3 °C en phase liquide (Figure IV-18), exclusivement en phase liquide. Il n'y a pas de différences remarquables dans les caractéristiques microthermométriques entre les fluides des différentes traînées. On note simplement une évolution de ces fluides qui peut être interprétée comme une dilution accompagnée d'un refroidissement.

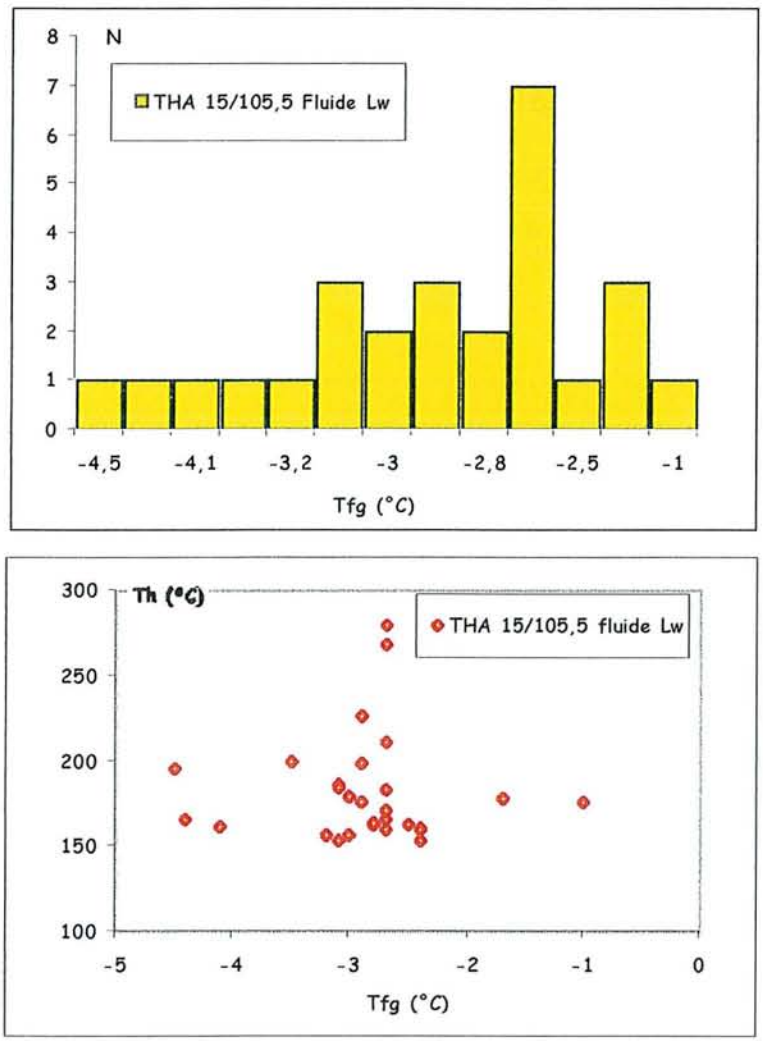


Figure IV-18 : Caractéristique microthermométrique des inclusions fluides du type Lw de Tharsis. Echantillon THA 15/105,5.

5.5.7 L'analyse des gaz des inclusions fluides de Tharsis par spectroscopie Raman.

L'analyse des gaz des inclusions fluides du type Lc-w montre des pourcentages de CO_2 qui varient entre 49 et 94 % mol. La teneur du CH_4 varie entre 5 et 44 % mol. Tandis que celle de l'azote (N_2) varie entre 0 et 35,1 % mol. Le calcul de la composition globale de ces inclusions fluides montre qu'elles ont une teneur en eau qui varie entre 88 et 96 %.

Les densités des inclusions fluides Lc-w varient peu et sont comprises entre 0,81 g/cm^3 et 0,92 g/cm^3.

Les inclusions fluides de type Vc-w, montrent aussi une prédominance du CO_2 au Raman, avec des pourcentages molaires qui varient entre 88 et 95 mol%. Les quantités de CH_4 varient entre 0 et 6 %, celles de N2 varient entre 0 et 20 %. Le calcul de la composition globale de ces inclusions fluides (Vc-w) montre qu'elles contiennent une grande quantité d'eau qui varie entre 88 et 96,5 % mol. Toutes ces données sont regroupées dans le Tableau 7.

							Microthermométrie				Données Raman				Composition globale				
Echantillons	N° IF	Types IF	%V	Tf(CO2)	Th-CO2	mode	Tfg(°C)	Tf(Cl)	Th	mode	CO2	CH4	N2	HS2	H2O	CO2	CH4	N2	NaCl
TH1/1ft	11	Vc-w	40	-58,1	nd	-	-2,4	5,2	285	V	74,3	25,7	nd	nd	95,9	3,1	0,5	nd	0,5
TH1/1ft	23	Vc-w	50	-58,1	nd	-	-2,6	5*	152	V	57,4	42,6	nd	nd	95,1	3,0	1,2	nd	0,6
TH1/1ft	b	Vc-w	70	-58,1	nd	-	-2,5*	5,2	273	V	82,6	17,4	nd	nd	92,1	6,5	1	nd	0,4
TH1/1ft	12	Lc-w	30	-57,4	nd	-	-2,3	5*	193	L	76,6	23,4	nd	nd	96,5	2,7	0,3	0,0	0,5
TH1/1ft	21	Lc-w	30	nd	nd	-	-2,4	5,1*	131	L	49,7	44,0	6,4	nd	88,3	6,3	4,5	0,6	0,3
TH1/1ft	13	Lc-w	20	nd	nd	-	-2,3	5,7	146	L	83,3	16,7	nd	nd	96,8	2,6	0,1	nd	0,5
THA 15/39	12b	Lc-w	20	-56,6	nd	-	-2,6	3,4*	276,5	L	95,1	3,2	1,7	nd	97	2,4	0,02	0,01	0,6
THA 15/39	11	Lc-w	20	-56,6	nd	-	-5,8	3,7	176,2	L	94,3	5,7	nd	nd	95,15	2,8	0,05	nd	2,0
THA 15/39	10b	Vc-w	40	-57,2	nd	-	-5,8	3,7	176	V	90,2	7,4	2,5	nd	94,2	3,7	0,1	0,05	1,9
THA 15/120	17	Lw-c	20	nd	nd	-	-1,3	8,5	221,5	L	24,5	18,5	57	nd	96,3	1,3	0,5	1,6	0,3
THA 15/120	24	Lw-c	30	nd	nd	-	-1,6	8	198,2	L	16,3	18,2	65,5	nd	96,4	1,7	0,4	1,2	0,3
THA 3C	1	Lc-w	20	-56,7	nd	-	-2,6	8,2	254,8	L	87	4	9	nd	95,7	3,6	0,05	0,1	0,5
THA 3C	12	Lc-w	30	-56,8	nd	-	-2,6	8	219,6	L	88,4	2,3	9,3	nd	95	4,3	0,05	0,2	0,45
THA 3C	9	Lc-w	30	-56,6	nd	-	-2,8	8	220,2	L	93,8	6,2	nd	nd	95,1	4,2	0,1	nd	0,6
THA 3C	13	Lc-w	20	-56,7	nd	-	-2,8	8	282,3	L	86	5,6	8,4	nd	95	4,3	0,05	0,2	0,45
THA 3C	3	Vc-w	70	-56,7	nd	-	-2,6	9,2	345,2	V	92,8	3,1	4,1	nd	85,9	12,9	0,4	0,5	0,4
THA 3C	22	Vc-w	80	-56,8	nd	-	-2,6	8,2	250,3	V	73,1	6,2	20,7	nd	82,3	13,4	1	3,2	0,1
THA 3C	7	Vc-w	80	nd	nd	-	-2,4	4,9	380	L	95,0	0,0	5,0	nd	89,5	9,8	nd	0,4	0,3
SP 110	1	Vc-w	40	-58,2	nd	-	-5,5	8,2	375,7	V	85,8	3,5	10,7	nd	92,1	6	0,2	0,4	1,3
SP 110	2	Vc-w	40	-57,5	nd	-	-4,9	8,5	380,2	V	87,5	5	7,5	nd	92,4	6	0,2	0,3	1,1
SP 110	3	Vc-w	50	-57,6	nd	-	-5,2	8,5	375,6	V	88,3	5,2	6,5	nd	91,1	7,3	0,3	0,4	1
THA 3A	24	Vw-c	50	nd	nd	-	-1,8	4*	180,2	V	92,6	7,4	Nd	nd	96,0	3,6	0,2	nd	0,2
THS 20	HS5	Vw-(c)	80	nd	nd	-	-2,5	4,5*	159,2	V	nd	100	nd	nd	-	-	-	-	-
THS 20	HS1	Vw-c	80	nd	nd	-	-2	4,4	254,3	V	91,2	8,8	nd	nd	90,3	8,9	0,7	nd	0,1
THS 20	HS2	Lw-c	30	nd	nd	-	-1,8	4*	167,6	L	71,5	28,5	nd	nd	97,2	2,2	0,3	nd	0,3
THS 20	HS13	Lw-c	20	nd	nd	-	-1,7	nd	152,5	L	78,4	21,6	nd	nd	97,5	2,3	0,1	nd	0,1
THS 20	HS3	Lw-(c)	30	nd	nd	-	-1,2	-	174,3	L	nd	100,0	nd	nd	-	-	-	-	-
Vir Pe	4	Lc-w	80	58,2	nd	-	-3,4	5,6	368,7	L	100	Nd	nd	nd	88,6	11	nd	nd	0,4

Sp2	a	Lc-w	30	-58,1	22,7	L	-4,3	7,7	302,2	L	96,2	1,6	2,2	nd	84,6	13	0,2	0,2	2
Sp2	b	Lc-w	50	-57,2	22,8	L	-4,4	7,6	285,5	L	93,1	nd	6,9	nd	77,2	19,6	nd	1,3	1,9
Sp2	c	Lc-w	40	-57,2	24	L	-5,1	7,7	285,2	L	96,8	1,5	1,7	nd	80,1	17,7	0,2	0,3	1,8
Sp2	h	Lc-w	50	-57,2	22,8	L	-4,8	7,7	285,4	L	98,4	1	0,6	nd	73	25,2	0,2	0,1	1,5
Sp2	s	Lc-w	30	-57,3	24	L	-4,2	8,4	285,1	L	98,3	1,1	0,6	nd	83,9	13,7	0,1	0,1	2,1
Sp2	q	Lc-w	40	-56,8	24	L	-4,7	8,4	283,5	L	97,9	1,5	0,6	nd	86,3	11,4	0,1	0,1	2,1
Sp2	1	Lc-w	40	-57,2	26,3	V	-	8,5	286,5	L	98,4	1,6	Nd	nd	87	9,8	0,1	0	3,1
Sp2	11	Lc-w	20	-57,2	-	-	-4,1	8,4	283,9	L	96,9	nd	3,1	nd	94,7	4,2	nd	0,05	1,05
Calana	2	Lc-w	20	-57,2	24,2	L	-5,3	9,5*	230,5	L	99,6	0,3	Nd	<0,1	89,6	10	0,03	nd	0,4
Calana	5	Lc-w	20	-56,8	22,3	L	-5,2	9,5*	231,2	L	99	0,7	0,2	0,1	89,4	10,1	0,05	0,02	0,4
Calana	4	Lc-w	20	-57,6	25,3	L	-4,4	9,5*	250,5	L	99,3	0,7	Nd	<0,1	89,8	9,8	0,05	nd	0,4
Calana	12	Lc-w	20	-57,6	24,9	L	-5,3	9*	229,8	L	99,7	0,3	nd	nd	89,3	10	0,02	nd	0,7
Calana	6	Lc-w	20	-57,8	24,2	L	-4,3	9*	229,6	L	99,5	0,4	nd	nd	89,3	9,85	0,05	nd	0,7
Calana	10	Lc-w	30	-57,8	25,5	L	-5,2	9*	230,5	L	99,2	0,7	nd	0,1	85,2	14	0,1	nd	0,7
Calana	8	Lc-w	30	-57,2	25,2	L	-3,9	9*	230,4	L	99,5	0,4	nd	0,1	85,1	14,2	0,1	nd	0,6
Elmouranti	8	Lc-w	20	-56,7	22,5	V	-5,3	9,5	230,5	L	99,2	0,8	nd	nd	94,3	5,3	0,02	nd	0,4
Elmouranti	5	Lc-w	20	-57,2	24	V	-4,3	8	250	L	99,7	0,3	nd	nd	95,3	5,4	0	nd	1,3
Elmouranti	17	Lc-w	20	-57,5	20,5	V	-5,5	10*	240,3	L	99,2	0,5	0,1	nd	94,8	5,1	0,02	nd	0,1
Elmouranti	7	Lc-w	20	-56,7	24	V	-5,4	9	254,6	L	100	Nd	nd	0,1	94,1	5,3	0	nd	0,6
Elmouranti	14	Lc-w	20	-57,2	22	V	-5,5	9,5	265	L	100	Nd	nd	nd	94,6	5,1	nd	nd	0,3
Elmouranti	15	Lc-w	30	-57,5	24	V	-5,3	9,5	250,6	L	99	0,6	0,4	nd	92,4	7,1	0,03	0,01	0,4
Elmouranti	21	Lc-w	30	-57,2	20	V	-4,9	8,5	200,6	L	100	Nd	nd	nd	92,8	6,3	nd	nd	0,9
Elmouranti	20	Lc-w	30	-57,5	22,5	V	-5,6	10*	250,6	L	99,2	0,6	0,1	0,1	93	6,9	0,02	nd	0,1

Tableau 7 : Tableau récapitulatif des données microthermométriques et Raman des IF de Tharsis

** valeurs estimées.*

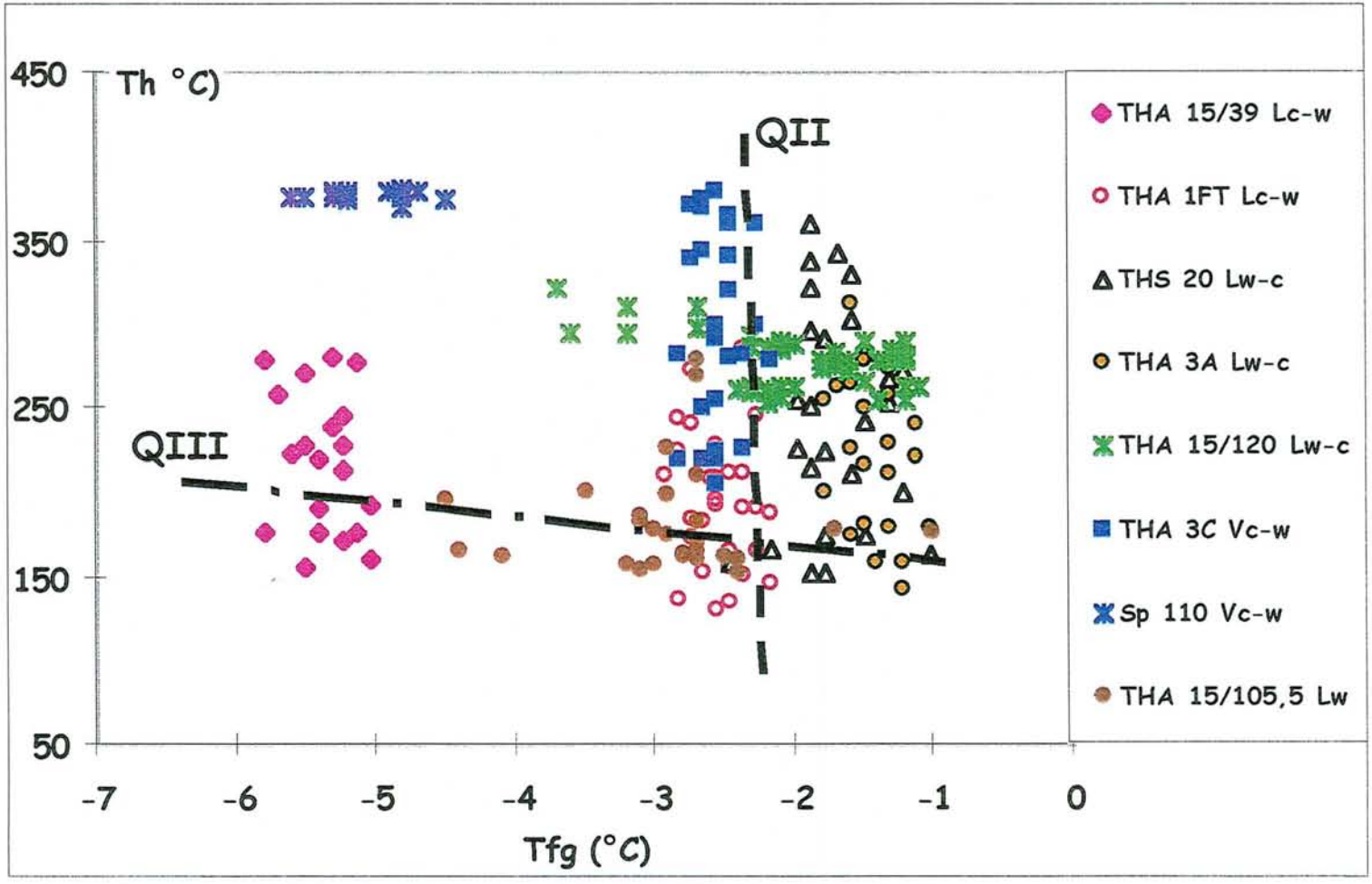


Figure IV-19: Diagramme Tfg-Th appliqué aux différents fluides observés à Tharsis

5.6. La région de Virgen de la Pena

Située au Sud-Ouest de Tharsis, la région de Virgen de la Peña appartient au groupe PQ datant du Dévonien supérieur. Les échantillons étudiés dans cette région sont des veines anté à post-tectoniques à quartz. Ils sont constitués de quartz microcristallin en veinules sécantes sur des grés.

Deux types de fluides ont été rencontrés dans ces échantillons : les fluides aquo-carboniques et les fluides aqueux .

5.6.1 Les inclusions fluides implosées.

Comme dans les autres gisements, les inclusions fluides contenues dans le quartz QI ont implosé durant les événements tectono-métamorphiques varisques. Et par conséquent, les informations contenues dans ces dernières sont perdues.

5.6.2 Les fluides aquo-carboniques du type Lc-w; (échantillon Sp2)

Ils sont assez abondants dans les zones géodiques des quartz de fractures et apparemment sous forme d'inclusions à trois phases (CO_2 liquide et vapeur) à température ambiante (Planche IV-6). Ils sont dispersés, et on les observe le plus souvent dans des zones plus claires dites points triples à des jonctions de joints de grains. Leur taille varie entre 5 et 15 µm. Le pourcentage de la phase vapeur varie entre 10 et 40 %.

Les études mirothermométriques faites sur ces inclusions fluides montrent que la température de fusion de la glace est comprise entre -3,2 et -5,4 °C. La température d'homogénéisation du CO_2 varie entre 25 et 29 °C en phase liquide. La température de fusion du CO_2 est comprise entre -56,8 et -58,2 °C (Figure IV-20). La température de fusion des clathrates varie entre 7,5 et 8,5 °C (Figure IV-20). La plupart de ces inclusions fluides s'homogénéisent en phase liquide et les températures d'homogénéisation globale se situent entre 265 et 300 °C .

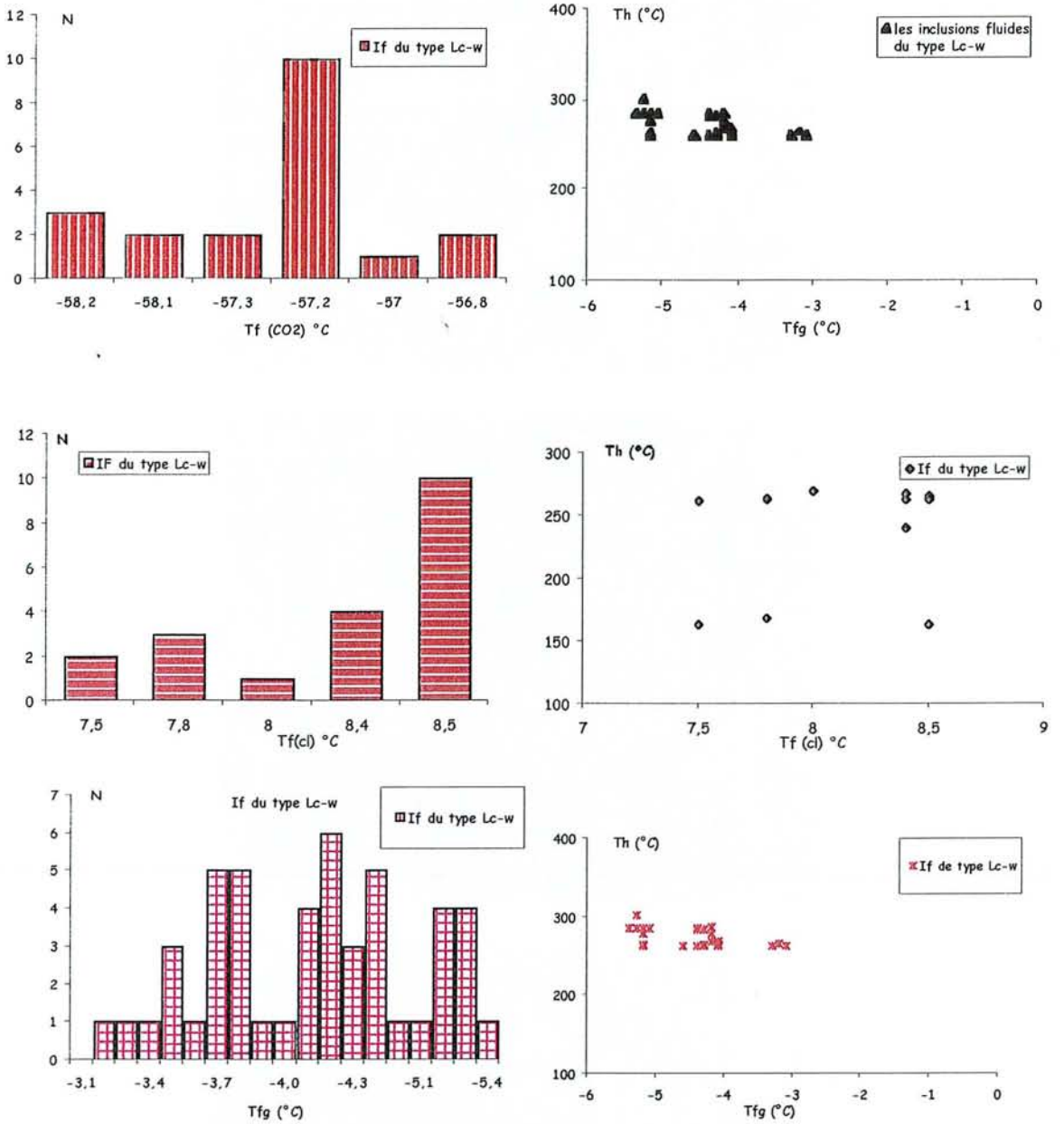


Figure IV-20 :Diagrammes caractéristiques des inclusions fluides du type Lc-w observées dans l'échantillon Sp2 (Vir Pe)

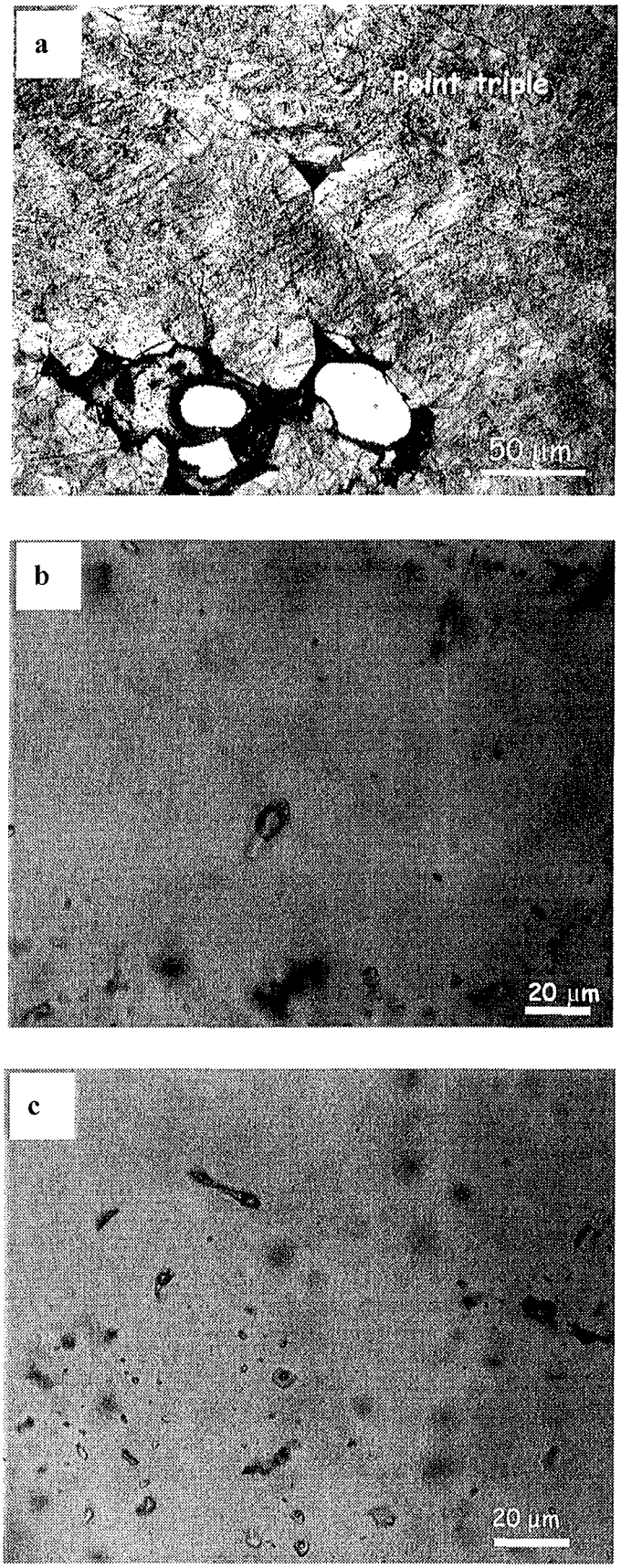


Planche IV-6 : Aspect des quartz a) des d'inclusions fluides aquo-carboniques b) et aqueuses observées dans le quartz filonien des grès de Virgen de la Peña

5.6.3 *Les fluides du type Lw et Lc-w ; échantillon Vir Pe*

Les fluides du type Lw, et Lc-w ont été observés dans un quartz microcristallin, associé à du grés. Ces inclusions fluides sont biphasées à la température ambiante, et se disposent le plus souvent en plans. Leur taille varie entre 5 et 10 µm. Les études microthermométriques réalisées sur ces fluides montrent des températures de fusion de la glace qui sont comprises entre -3,2 et -4,3 °C, ce qui correspond à une salinité de 6 à 7% du poids équivalent de NaCl. La température d'homogénéisation globale pour les inclusions du type Lw varie entre 150 et 250°C en phase liquide, tandis que celle de inclusions fluides du type Lc-w varie entre 250 et 380 °C et phase liquide (Figure IV-21).

5.6.4 *Analyse des gaz par spectroscopie Raman*

Des analyses spectroscopiques Raman ont été effectuées sur les inclusions fluides aquo-carboniques du type Lc-w. Les résultats sont regroupés Tableau 7. Ces analyses montrent que la composante essentielle de la phase gazeuse de ces fluides est le CO_2. Elle a une teneur qui varie entre 93 et 98 mol % . Le CH4 a une teneur qui varie entre 0 et 1,6 mol % tandis que le N_2 varie entre 0 et 6,9 mol %. Le calcul de la composition globale, montre que ces fluides tendent vers le pôle H_2O-CO_2, avec un faible contenu en CH_4 et N_2.

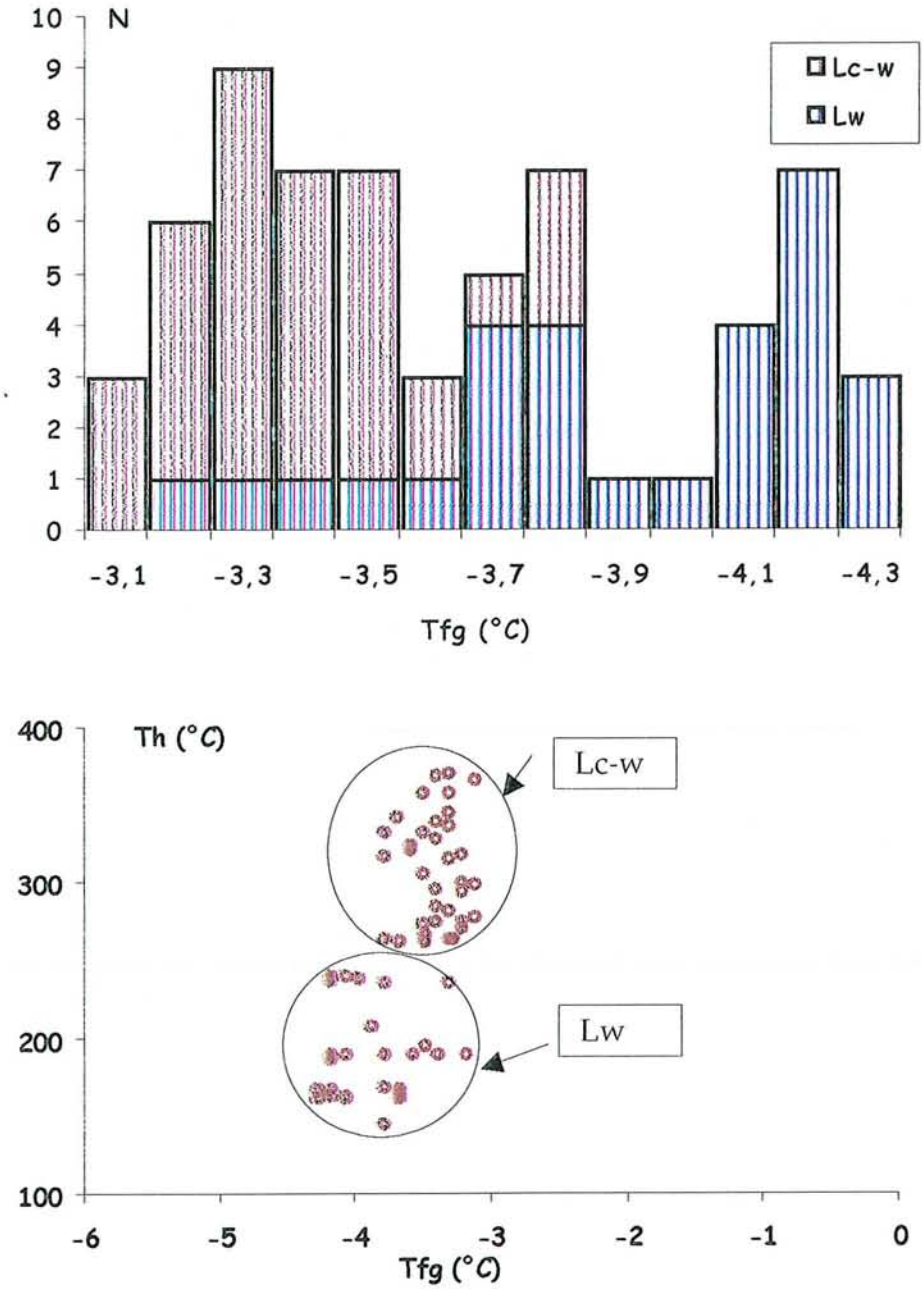


Figure IV-21 : Diagrammes caractéristiques des inclusions fluides du type Lw et Lc-w observées dans la région de Virgen de la Peña.

5.7. La région de Calana et d'El Mouranti

Située au Nord Ouest de Tharsis, la région de Calana appartient au complexe volcano-sédimentaire qui date du Dinantien. Les échantillons étudiés proviennent des géodes de quartz et des fractures sécantes sur les cherts à manganèse.

5.7.1 Les fluides du type Lc-w dans la région de Calana

Les inclusions fluides rencontrées dans ce quartz sont à dominante aquo-carbonique à trois phases (Planche IV-7). Leur taille varie entre 8 et 18 µm. A température ambiante, elles sont constituées de trois phases : du CO_2 liquide, du CO_2 vapeur et H_2O. Les études microthermométriques faites sur ces inclusions fluides montrent qu'elles ont une température de fusion de la glace qui varie entre -3 et -5 °C (Figure IV-22). La fusion du CO_2 est comprise entre -56,6 °C et -58,2 °C. La température d'homogénéisation du CO_2 est comprise entre 24 et 29 °C en phase vapeur, tandis que la température de fusion des clathrates est comprise entre 10 et 12 °C (Figure IV-22). Quant aux températures d'homogénéisation globale, elles sont comprises entre 221 et 250°C en phase liquide.

5.7.2 Analyse des gaz par spectroscopie Raman.

Les analyses spectroscopiques Raman faites sur ces inclusions fluides montrent qu'elles ont une teneur en CO_2 qui varie entre 99,2 et 99,7 mol %. La teneur en CH_4 varie entre 0,3 et 0,8 mol %. L'azote n'existe que sous forme de traces (0,1 mol %) dans ces inclusions fluides. Par contre, des traces de H_2S avec des teneurs qui varient entre 0,1 mol % ont été détectées dans ces inclusions fluides. Toutes les données du Raman, sont regroupées sur la *Figure IV-25.*

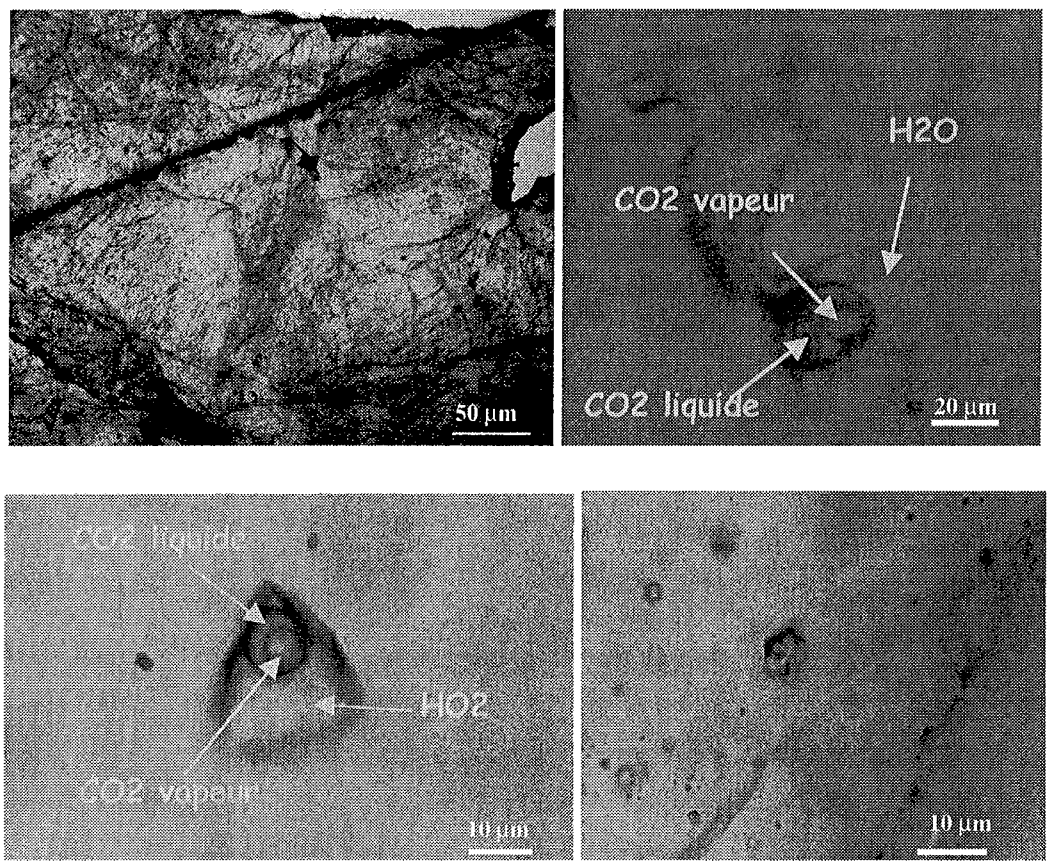


Planche IV-7 : Aspect du quartz et des inclusions fluides aquo-carboniques rencontrées dans la région de Calana

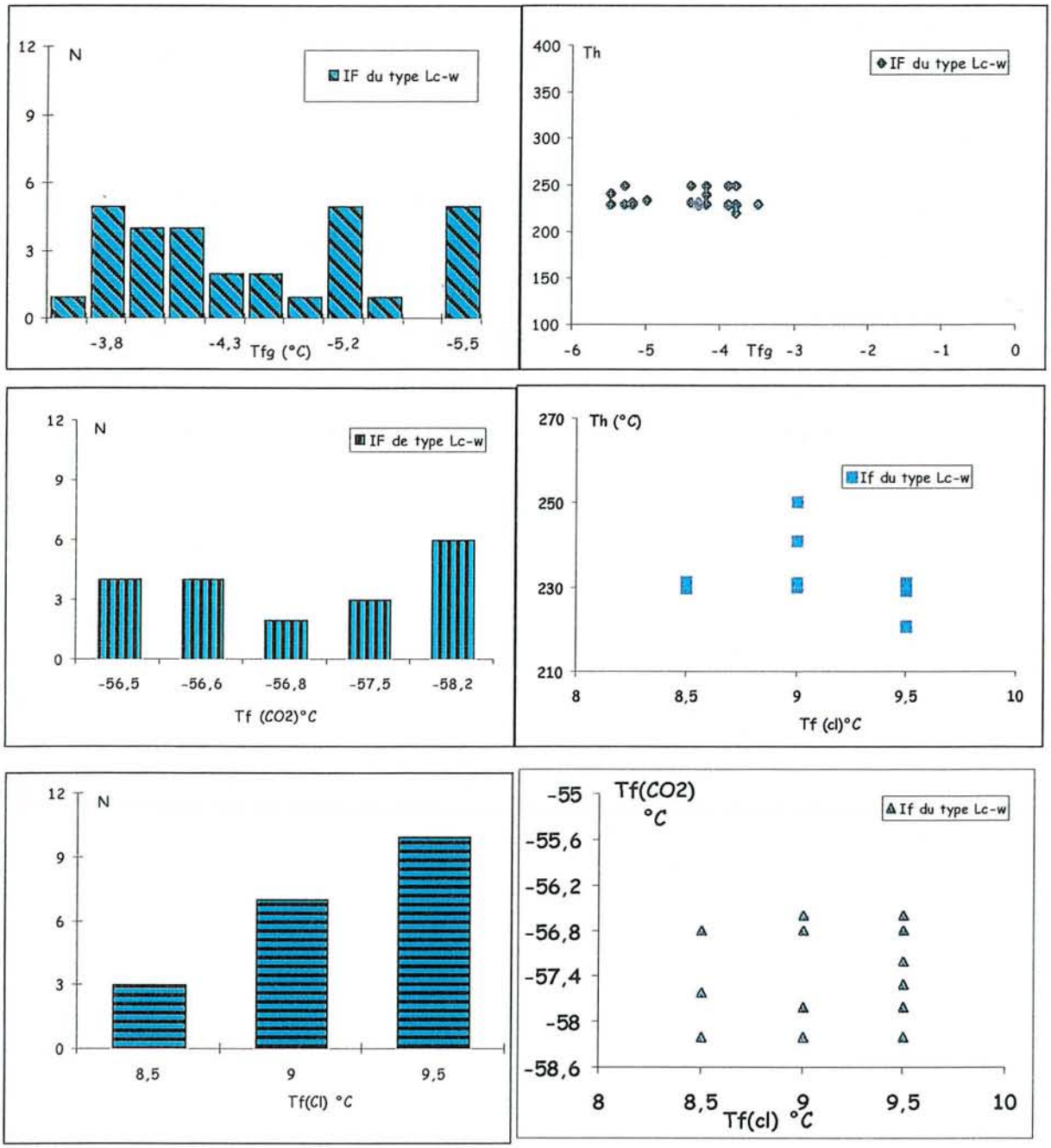
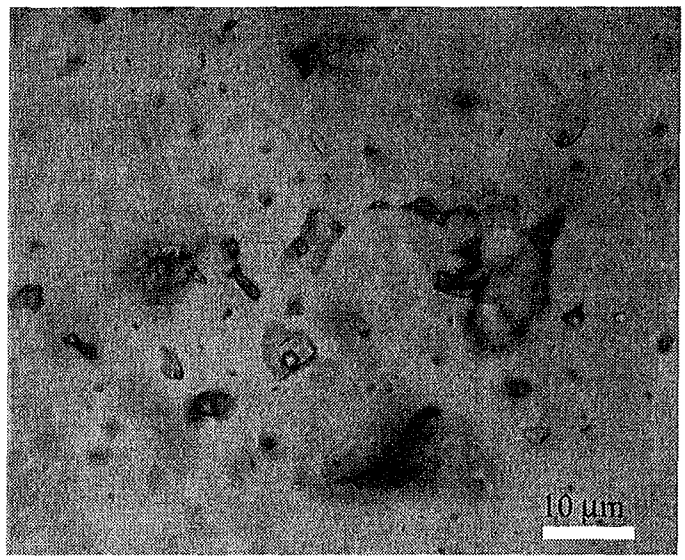


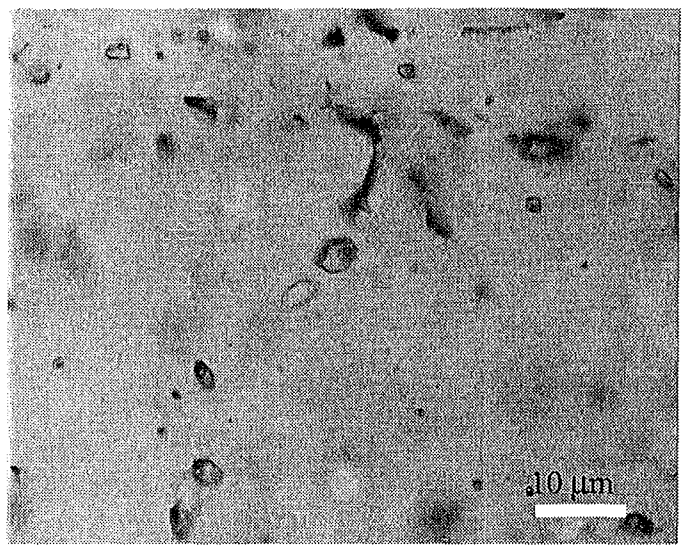
Figure IV-22 : Diagrammes des inclusions fluides de type Lc-w de la région de Calana.

5.8. Les fluides de type Lc-w dans la région d'El Mouranti

Les échantillons étudiés, de cette région, sont constitués essentiellement de quartz limpide, probablement du QII. Les inclusions fluides observées sont de nature aquo-carboniques. Elles ont une taille qui varie entre 8 et 16 µm, le pourcentage de la phase vapeur varie entre 10 et 50 % (Planche IV-8). Quelques inclusions fluides isolées, peuvent avoir jusqu'à 80% de phase vapeur.

Les études microthermométriques faites sur ces inclusions fluides montrent que la température de fusion de la glace varie entre -4,2 et -5,7 °C (Figure IV-23). La température d'homogénéisation du CO_2 varie entre 20 et 24 °C en phase vapeur. La fusion des clathrates varie entre 8 et 12 °C (Figure IV-23), tandis que la fusion du CO_2 varie entre -57,2 et -56,7 °C. La température d'homogénéisation totale varie entre 200 et 280 °C en phase liquide. Notons que de faibles quantités de H_2S sont également décelés dans ces inclusions fluides par les analyses au Raman.





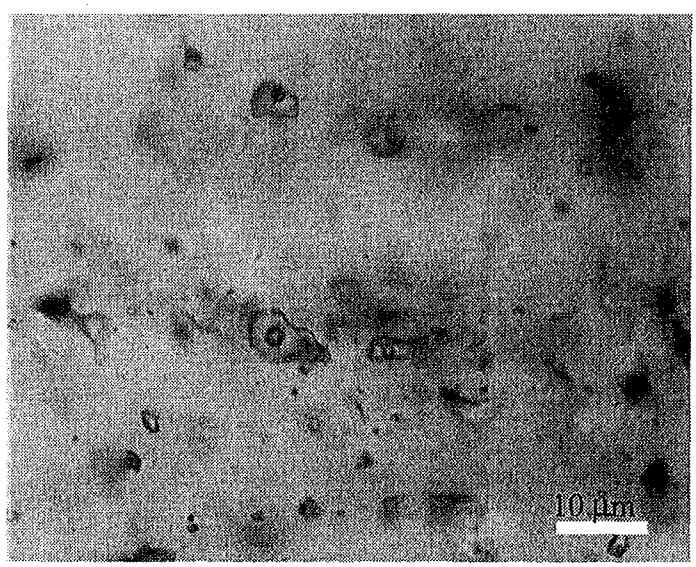


Planche IV-8 : Différents type d'inclusions fluides observées dans la région d'Elmouranti

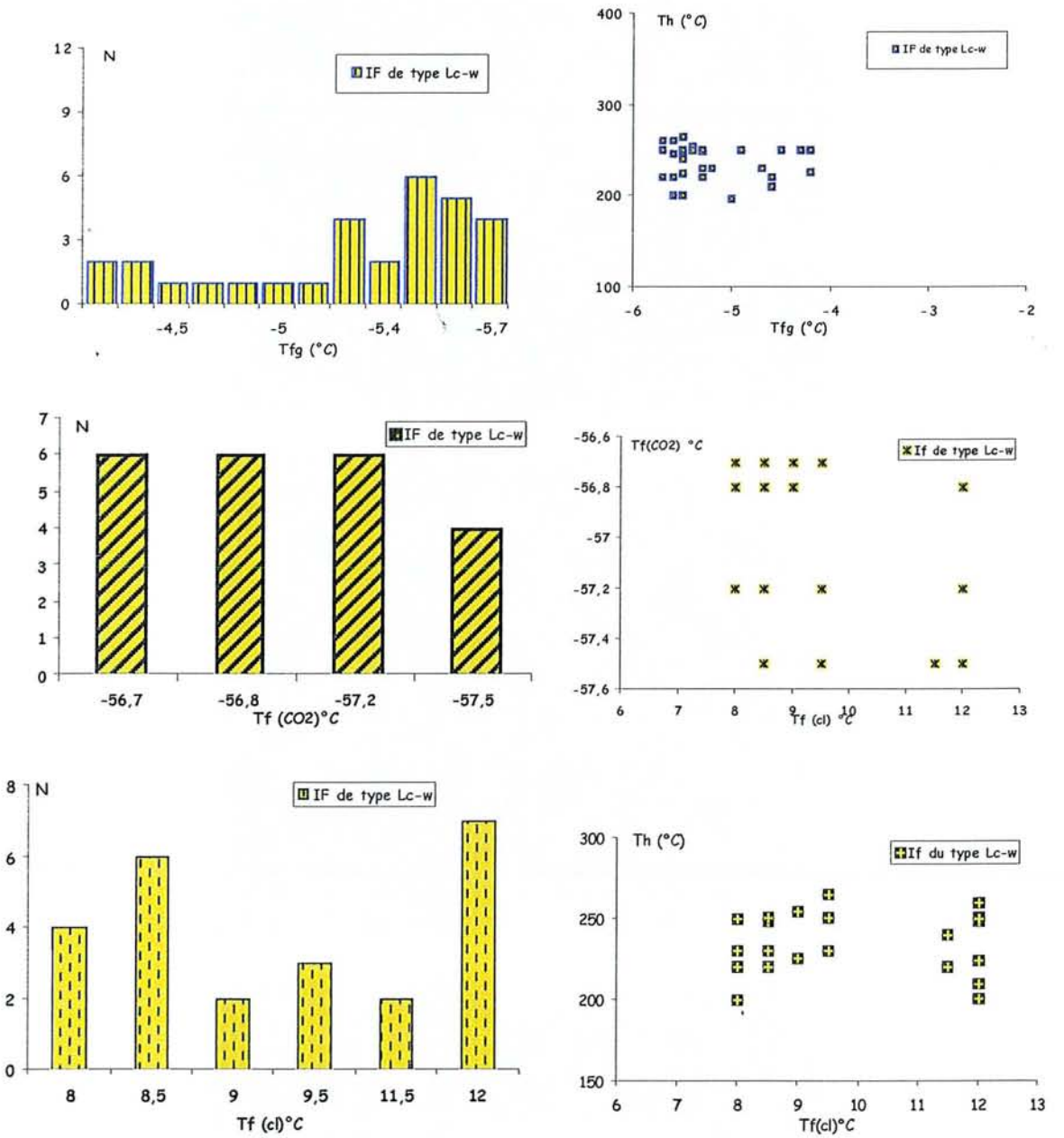


Figure IV-23 : Diagramme caractéristique des inclusions fluides de type Lc-w de la région d'El Mouranti

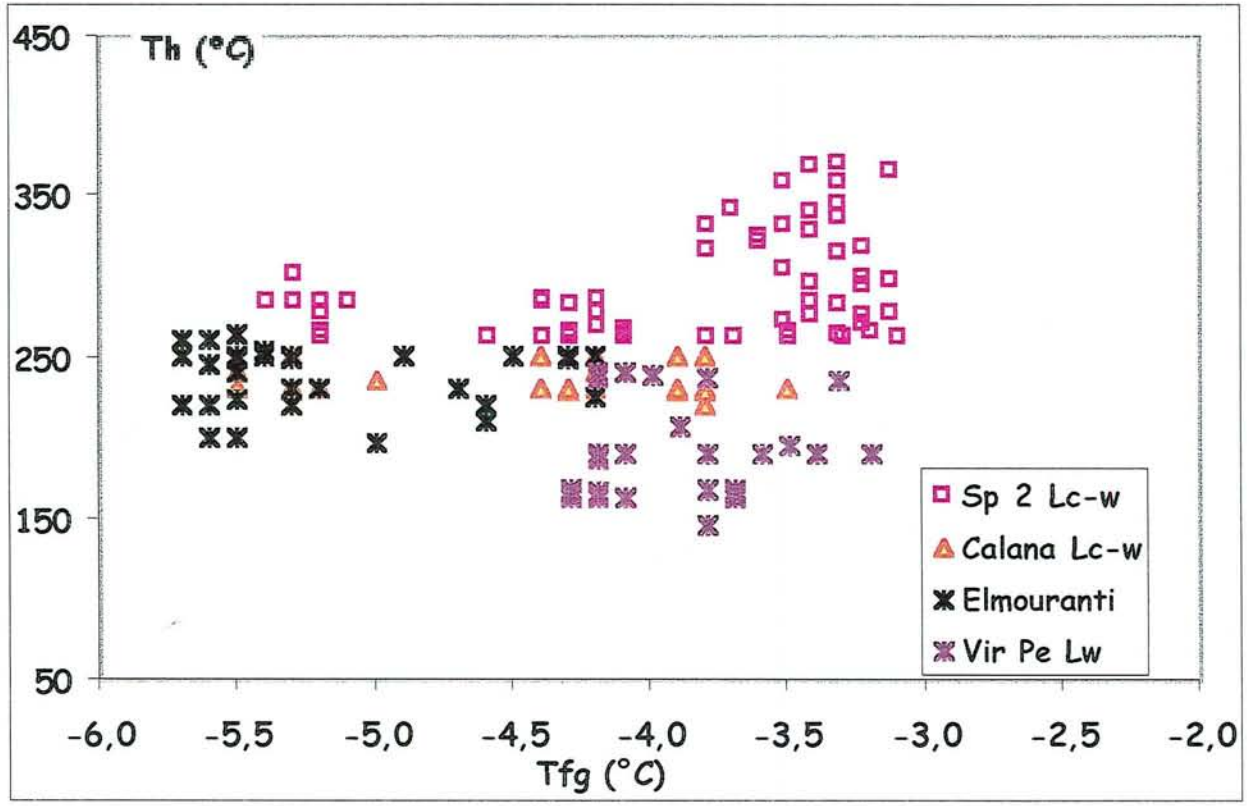


Figure IV-24 : Diagramme récapitulatif des fluides aqueux et aquo-carboniques de la région de Virgen de la Peña de Calaña et d'Elmouranti

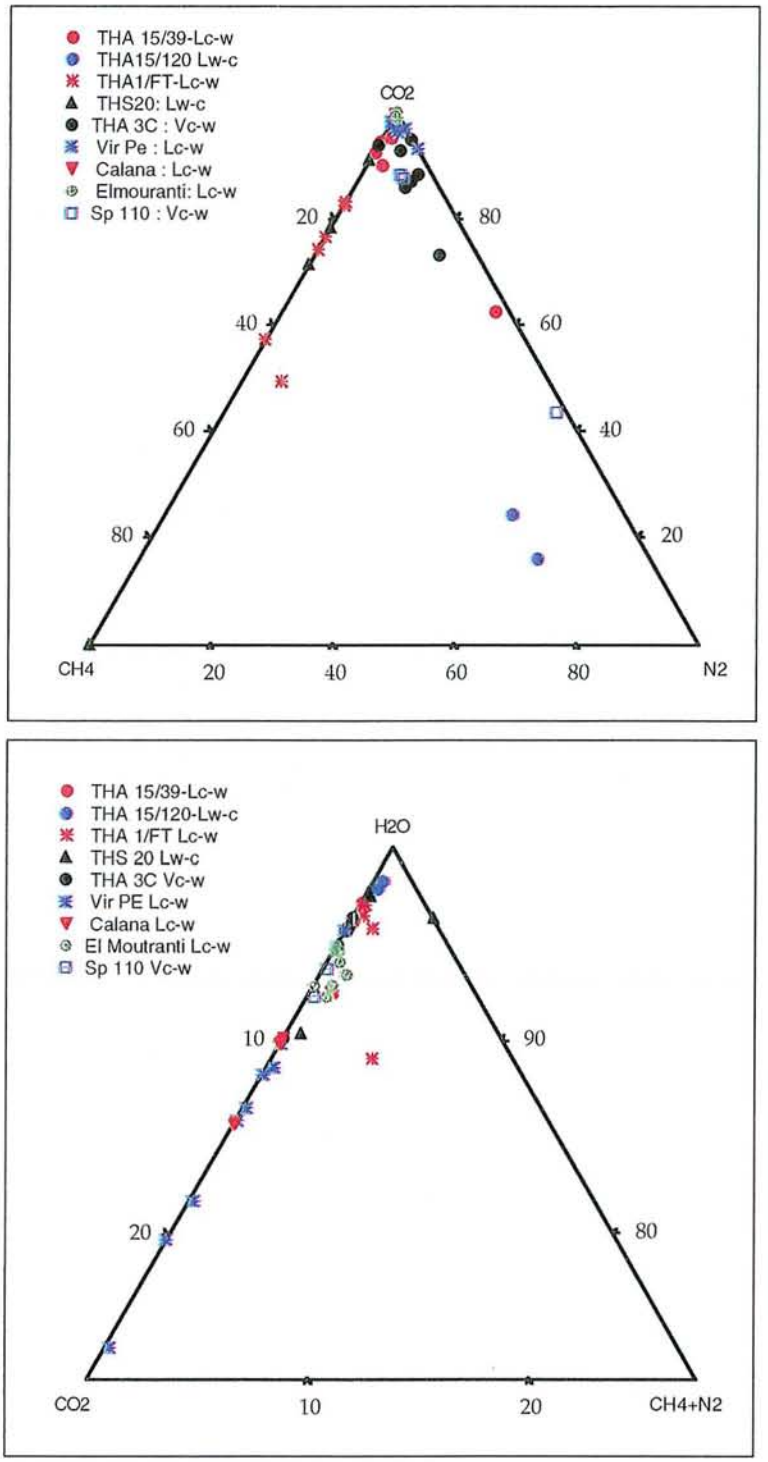


Figure IV-25 : Diagrammes CO_2-CH-N_2 et H_2O-CO_2 CH_4+N_2 appliqués aux données Raman obtenues sur les inclusions fluides de la région de Tharsis

5.9. Interprétation des résultats des fluides de la région de Tharsis

Le diagramme Tfg/Th sur lequel est reporté l'ensemble des fluides rencontrés dans les lentilles de quartz de Tharsis, montre deux tendances (Figure IV-19) :

* La première tendance verticale, montre une température de fusion de la glace presque constante qui varie entre -1 et -3 °C, tandis que la température d'homogénéisation totale varie entre 150 et 380 °C. Cette tendance correspond pour un fluide de salinité identique à un phénomène de refroidissement et/ou de variation de pression.

* Une seconde tendance « horizontale » avec une faible variation de la température d'homogénéisation et une grande variabilité de la température de fusion de la glace qui se situe entre -1,2 et -5,8°C. Cette tendance correspondrait aux inclusions fluides observées dans le quartz tardif QII-III, QIII et qui serait responsable de la mise en place du dépôt de minéraux polymétalliques et notamment la minéralisation aurifère.

L'homogénéisation totale se fait en phase liquide. Cette tendance correspondrait à un phénomène de dilution qui se manifeste par le mélange de deux pôles : un pôle très salé avec une fusion de la glace qui est égale à -6°C, et un pôle moins salé avec une Tfg = -1,2°C.

5.10. Les fluides présents à La Zarza

5.10.1 Plan d'échantillonnage

Contrairement à la région de Tharsis, tous les échantillons étudiés de la région de La Zarza, proviennent des sondages de ZA 10 et Z ZA 21 ıl le sondage ZA 21 dont nous possédons une coupe, est représenté sur la Figure IV-26.

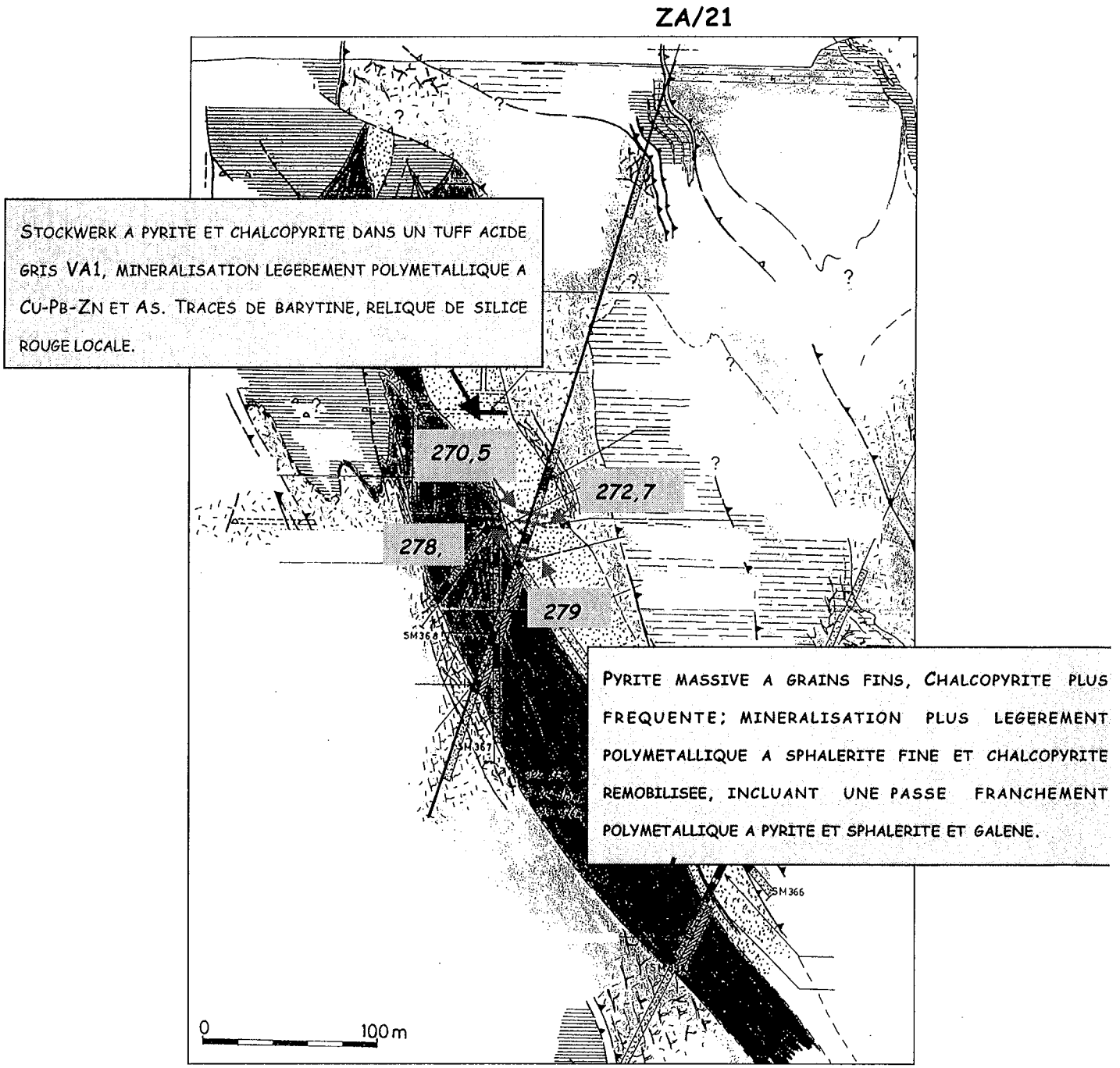


Figure IV-26 : Localisation des échantillons prélevés sur le sondage ZA-21 de La Zarza.

L'étude détaillée des fluides rencontrés au sein du quartz QII ; QII-III et QIII de la région de La Zarza permet de distinguer plusieurs types d'inclusions fluides qui se regroupent globalement en deux familles :

* Les inclusions aquo-carboniques à H_2O-NaCl-CO_2 (± CH_4), notées Lc-w , Lw-c ou Vc-w.

* Les inclusions aqueuses H_2O-NaCl notées Lw.

5.10.2 Les fluides aquo-carboniques du type Lc-w

a. Echantillon ZA –21-272,7

Ce type d'inclusions fluides sont assez nombreuses mais moins fréquentes que les inclusions aqueuses.

Elles ont été observées dans un quartz QII. C'est un quartz clair, recristallisé par endroits. Seules les plages claires sont pourvues d'inclusions fluides, alors que les zones sombres en sont dépourvues. Ces inclusions fluides possèdent une phase carbonique moyenne et l'homogénéisation globale se fait en phase liquide. Après un léger refroidissement, trois parties distinctes y sont observées H_2O liquide, CO_2 liquide et une bulle de CO_2 vapeur de petite dimension. La morphologie de ces inclusions est généralement irrégulière, leur taille est aussi variable, entre 3 et 15 µm. Aucun solide n'a été observé dans ces inclusions. Les études microthermométriques faites sur ces inclusions fluides montrent une température de fusion de la glace qui est comprise entre -3,1 et -4,4 °C (Figure IV-27). La température de fusion du CO_2 varie entre -56,8 et -57,2. La température d'homogénéisation du CO_2 varie entre 24 et 29°C en phase vapeur (Figure IV-27). La fusion des clathrates varie entre 7,2 et 8,5 tandis que la température d'homogénéisation totale varie entre 130 et 200 °C en phase liquide (Figure IV-27).

L'analyse des gaz contenus dans ces inclusions fluides par spectroscopie Raman, montre qu'elles ont une quantité variable de CO2 qui varie entre 84 et 97 mol %, la teneur du CH_4 varie entre 2 et 14,6 %, tandis que celle du N_2 varie entre 0 et 8,8 mol%. Le calcul de la composition globale, montre que ces fluides, ont une quantité d'eau qui varie entre 91 et 92 mol %. La teneur du CO_2 varie entre 4 et 7 mol %, tandis que le CH_4 + N_2 varie entre 0 et 0,3 mol %.

Toutes ces données sont regroupées sur la Figure IV-35 et le Tableau 8.

b. Echantillons ZA 21-278,3

Elles ont été rencontrées dans le quartz QII-III. Elles consistent en un ensemble d'inclusions qui semblent contemporaines et qui montrent de larges variations des proportions de H_2O et CO_2, avec un nombre significatif d'inclusions contenant entre 10 et 50 % de CO_2 en volume. Ces inclusions sont généralement regroupées en plans souvent traversés par des alignements d'inclusions aqueuses probablement plus tardives. A la température ambiante, deux phases sont communément observées. La morphologie de ces inclusions est moins régulière avec des contours anguleux à émoussés, parfois complexes. Leur taille est variable entre 3 et 18 µm.

Les études microthermométriques faites sur ces inclusions fluides montrent que la fusion de la glace varie entre -3,7 et -5 °C (Figure IV-28). La fusion du CO_2 varie entre -58,2 et -56,7 ; la fusion des clathrates varie entre 7 et 12 °C (Figure IV-28). La température d'homogénéisation totale varie entre 115 et 150 °C en phase liquide (Figure IV-28).

L'analyse des gaz contenus dans ces inclusions fluides par spectroscopie Raman, montre une quantité de CO_2 variable entre 37 et 99,5 mol %. La teneur du CH_4 varie entre 0,5et 23 %, tandis que celle du N_2 varie entre 0,5 et 40 mol% Tableau 8. Toutes ces données sont regroupées sur la Figure IV-35

c. Echantillon ZA 10-144,5

D'autres inclusions fluides aquo-carboniques ont été étudiées dans le quartz tardif (QII-III) associé à des sphalérites II. Elles sont la plupart biphasées, de taille moyenne qui varie entre 8 et 15 µm. La température de fusion de la glace de ces inclusions fluides aqueuses varie entre -3,3 et -6,7 °C, celles de l'homogénéisation totale varient entre 160 et 340,5 °C. La fusion des clathrates varie entre 7 et 12°C (Figure IV-32).

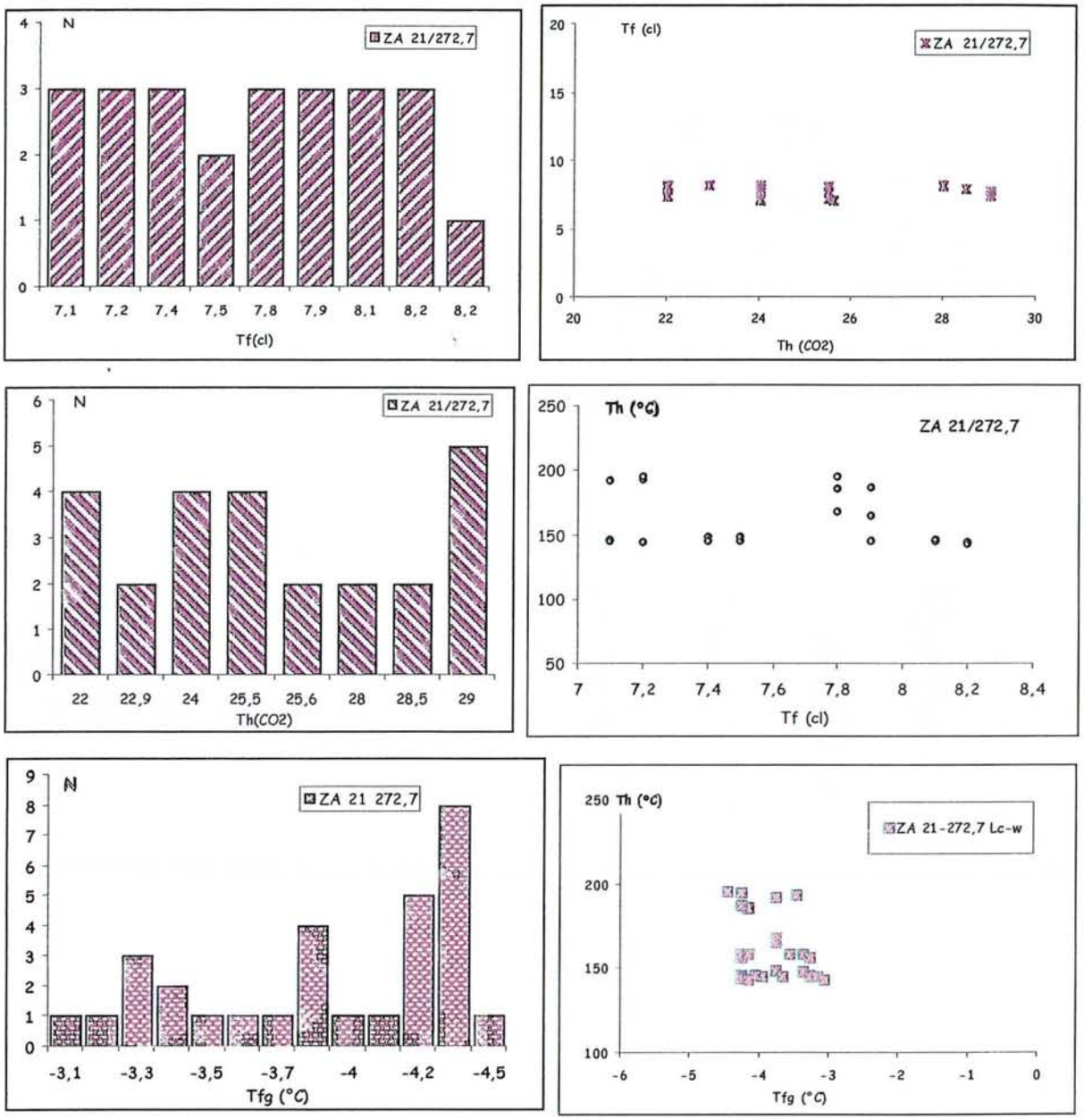


Figure IV-27: Caractéristiques microthermométriques des inclusions fluides de types Lc-w observées à La Zarza (échantillon ZA 21-272,7)

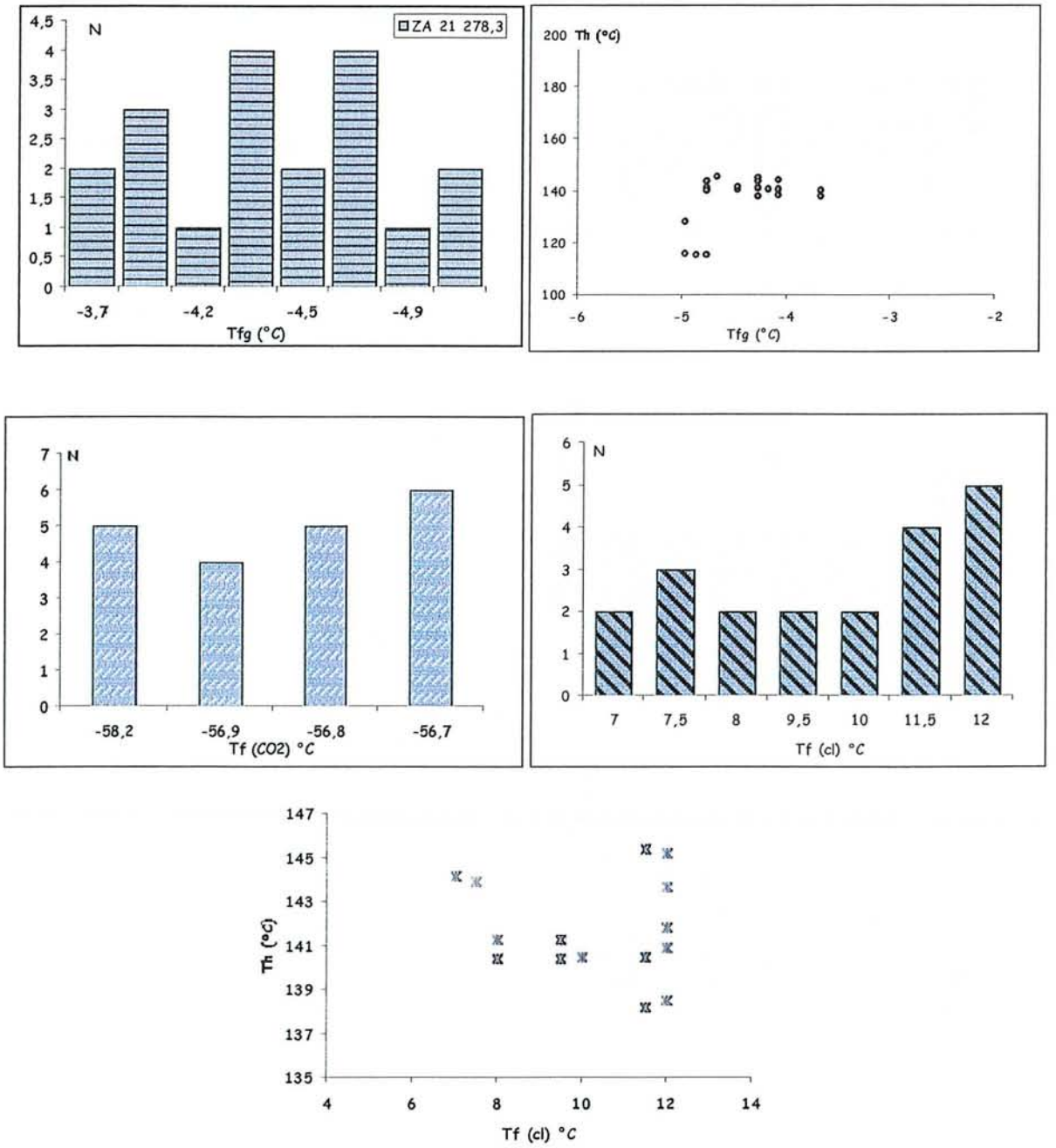


Figure IV-28: Caractéristiques microthermométriques des inclusions fluides de types Lc-w observées à La Zarza (échantillon ZA 21-278,3)

5.10.3 Les fluides aquo-carboniques du type Lw-c ; échantillon ZA 21-279 (fluides à dominance CH_4 et N_2)

Ces fluides ont été observés dans un quartz QII à QII-III à aspect blanc et laiteux. Ce sont des inclusions fluides à phase aqueuse prédominante et à phase volatile à méthane dominant sur le CO_2, l'homogénéisation globale se fait en phase liquide. Ces inclusions fluides ont été rencontrées dans l'échantillon ZA 21-279. Elles sont disposées en plan ou parfois dispersées. Elles sont biphasées ou/et monophasées à température ambiante. Elles ont un aspect clair et un taux de remplissage qui varie entre 10 et 30% (Figure IV-29). Les analyses microthermométriques faites sur ces inclusions fluides montrent que la fusion de la glace varie entre -1,6 et -5,3°C. La fusion des clathrates varie entre 5,5 et 8,5 °C (Figure IV-30). La température d'homogéneisation totale varie entre 136,2 et 280,3 °C en phase liquide. Aucune fusion de CO_2 n'a été observée dans ces inclusions fluides.

L'analyse de ces inclusions fluides, par spectroscopie Raman, montre qu'elles ont une quantité de CO_2 qui varie entre 0 et 29 mol%. La quantité de CH_4, varie entre 15 et 49 mol%, tandis que celle de N_2 varie entre 21 et 82 mol %. Le calcul de la composition globale, montre que ces inclusions fluides ont une teneur en eau qui varie entre 85 et 96 mol %, la teneur en CO2 varie entre 0 et 4,6 mol %, tandis que celle du CH_4+N_2 varie entre 1 et 6,4 mol %.Toutes ces données sont regroupées dans le Tableau 8.

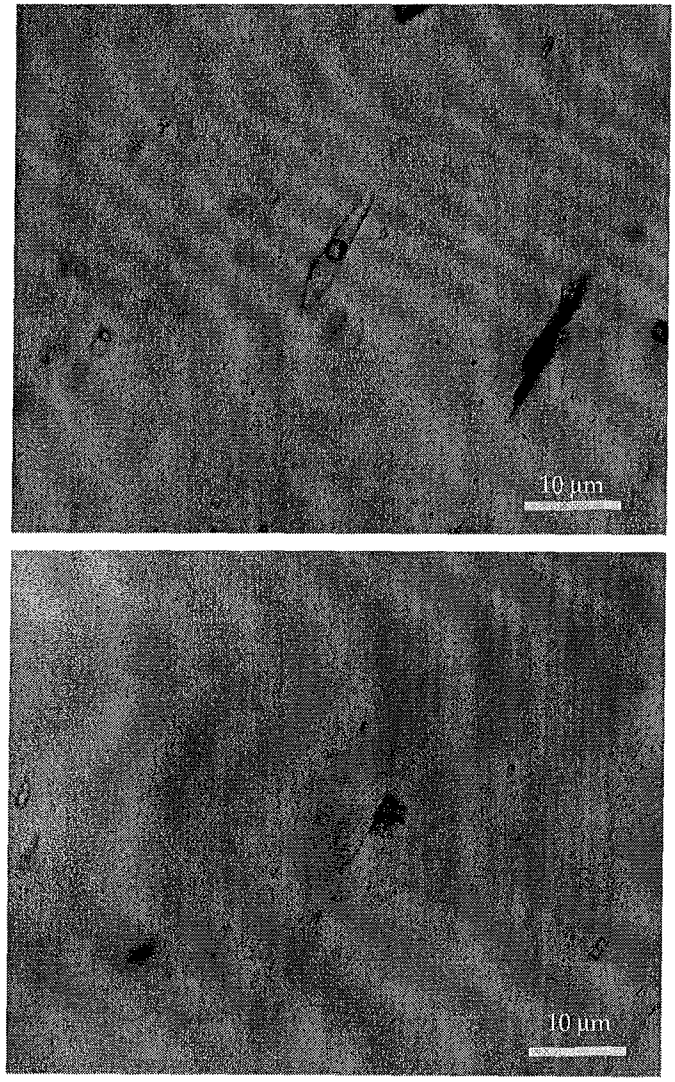


Figure IV-29: Inclusions fluides aquo-carboniques du type Lw-c observées dans l'échantillon ZA- 21/279.

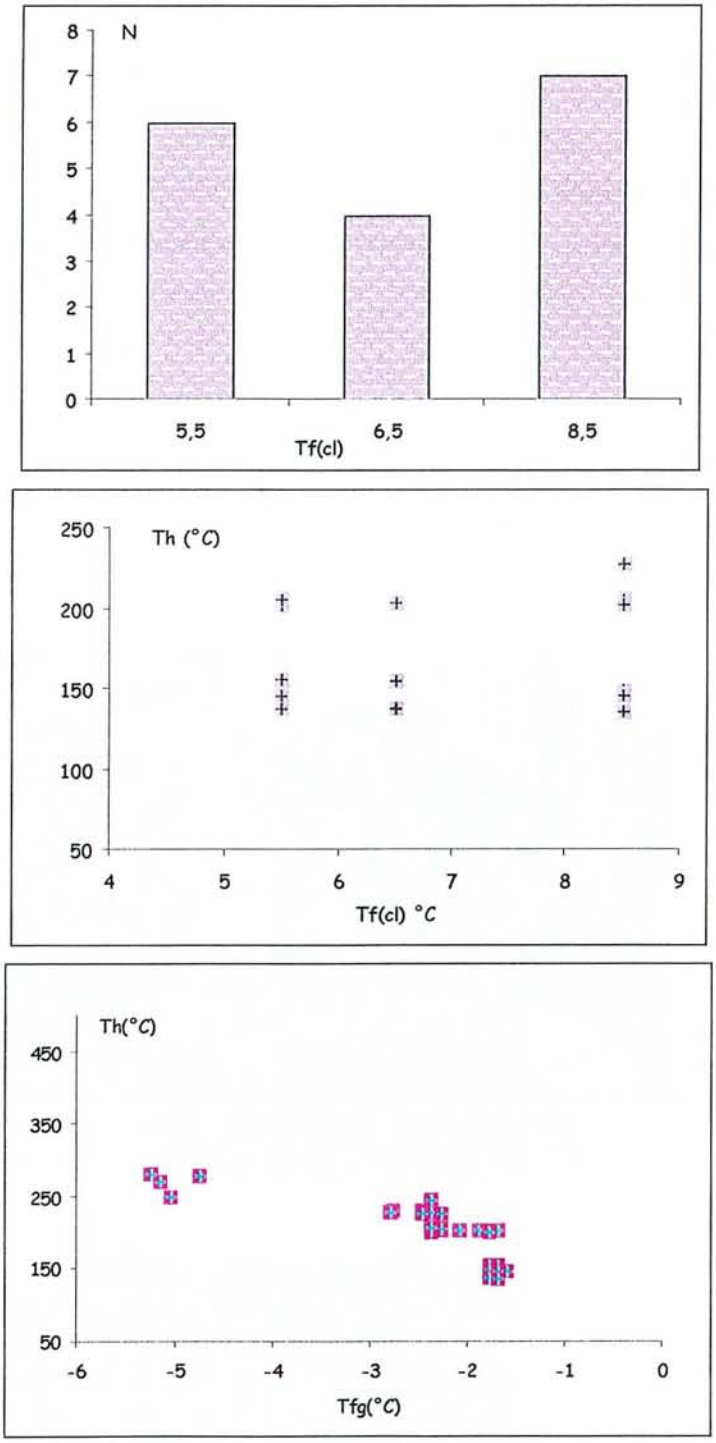


Figure IV-30: Caractéristiques microthermométriques des inclusions fluides du type Lw-c observées à La Zarza (Echantillon ZA 21-279).

5.10.4 Les fluides aqueux du type Lw

a. Inclusions fluides observées dans la sphalérite II (échantillon ZA 10-144,5)

Elles ont été observées dans l'échantillon ZA 10-144,5. Elles sont de nature aqueuse. Leur taille varie entre 5 et 13 µm. Le pourcentage de la phase vapeur varie entre 30 et 60 %. Notons cependant l'existence de quelques inclusions monophasées en liquide (Figure IV-31). Les inclusions fluides qui ont pu être étudiée sont de petite taille dispersées dans le minéral. Les analyses microthermométriques, montrent qu'elles ont une température de fusion de la glace qui varie entre -4,5 et -7,1 °C (Figure IV-32). La température d'homogénéisation globale varie entre 160 et 250°C en phase liquide.

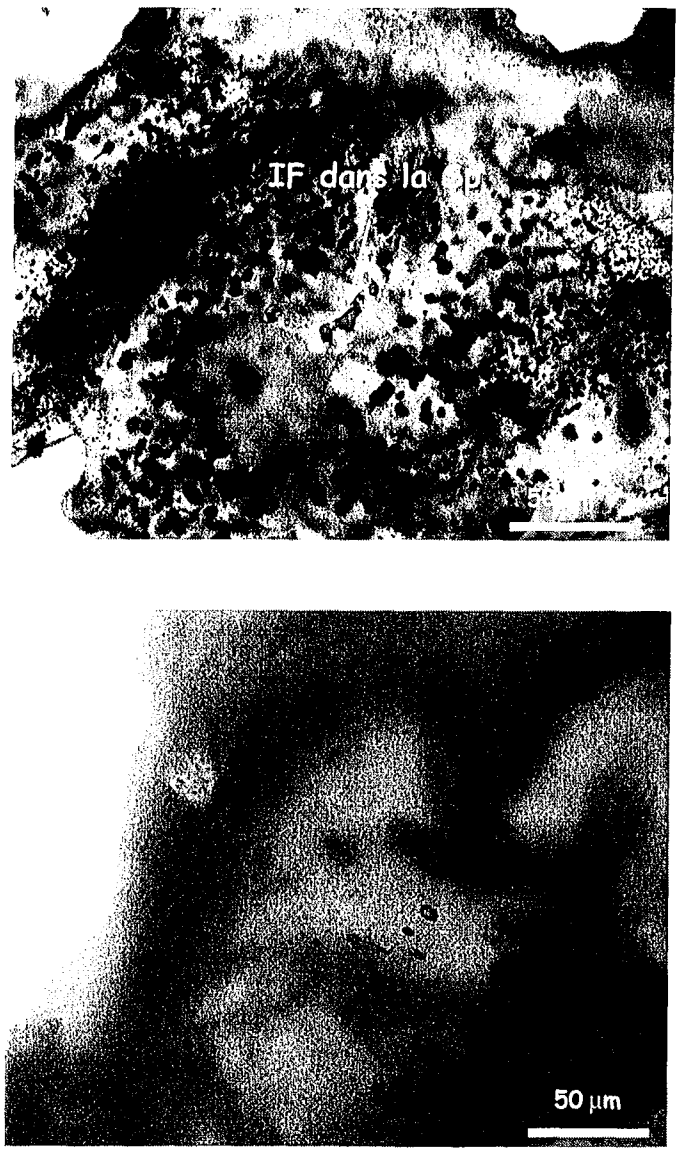


Figure IV-31: Inclusions fluides observées dans la sphalérite (Echantillon ZA 10-144,5)

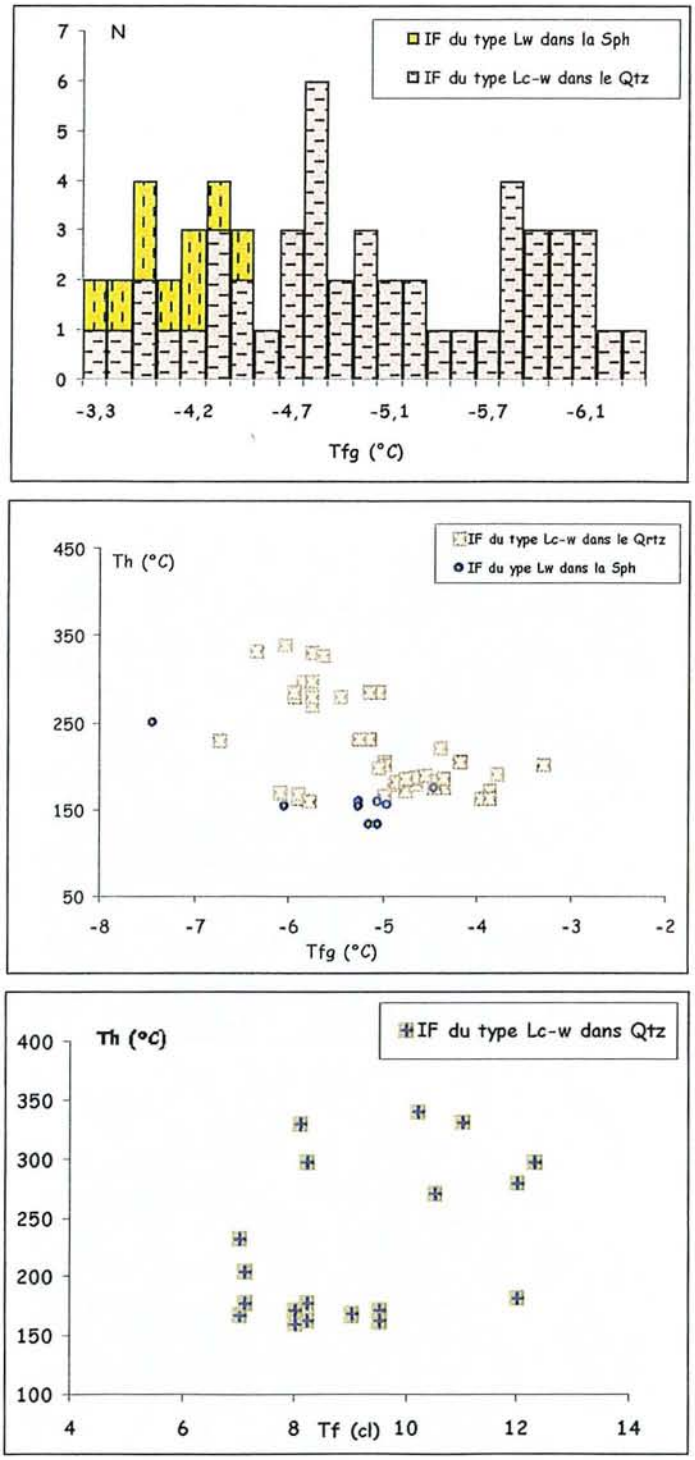


Figure IV-32 : Diagrammes caractéristiques appliqués aux fluides observés, dans l'échantillon ZA10-1445.

b. Echantillon ZA 16/159,8 (Lw)

Ces inclusions fluides sont observées dans le quartz tardif (QIII). Elles sont dispersées, et sont probablement primaires. Elle se caractérisent par un pourcentage de la phase vapeur qui varie entre 10 et 30% (Planche IV-9). Les études microthermométriques faites sur ces inclusions fluides montrent qu'elles ont une température de fusion de la glace qui varie entre -3,6 et -4,8°C (Figure IV-33). La température d'homogénéisation globale varie entre 152 et 233°C en phase liquide. Quelques inclusions à phase vapeur importante (pas très nombreuses) décrépitent souvent avec une température de décrépitation Td= 199,1 °C. Aucun phénomène, montrant la présence de CO_2 n'a pu être cependant observé dans ces inclusions fluides.

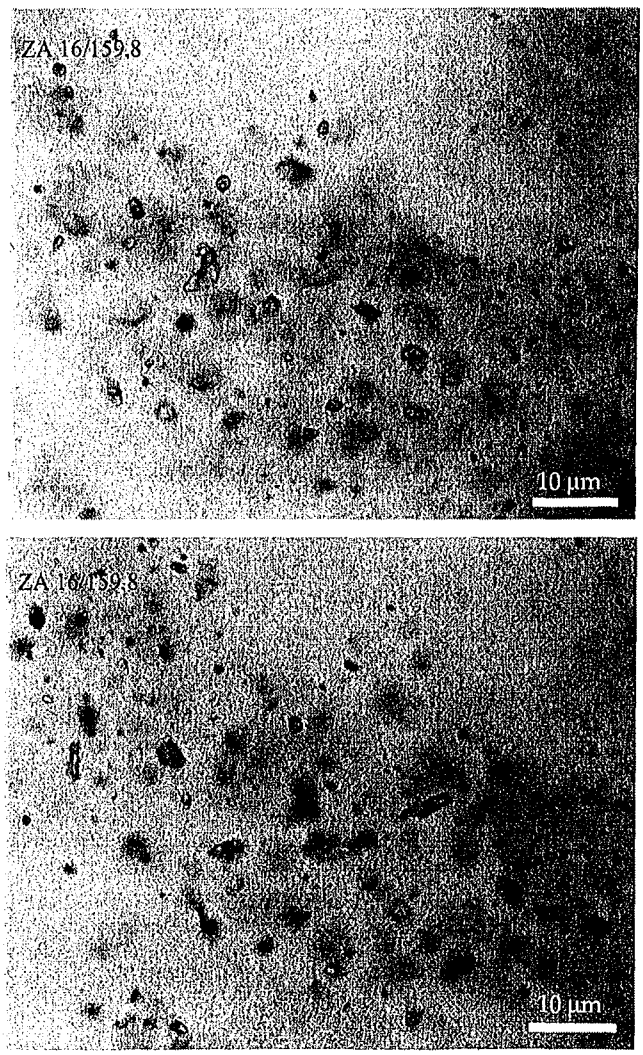


Planche IV-9 : Différents types d'inclusions fluides aqueuses du type Lw observées dans l'échantillon ZA 16-159,8.

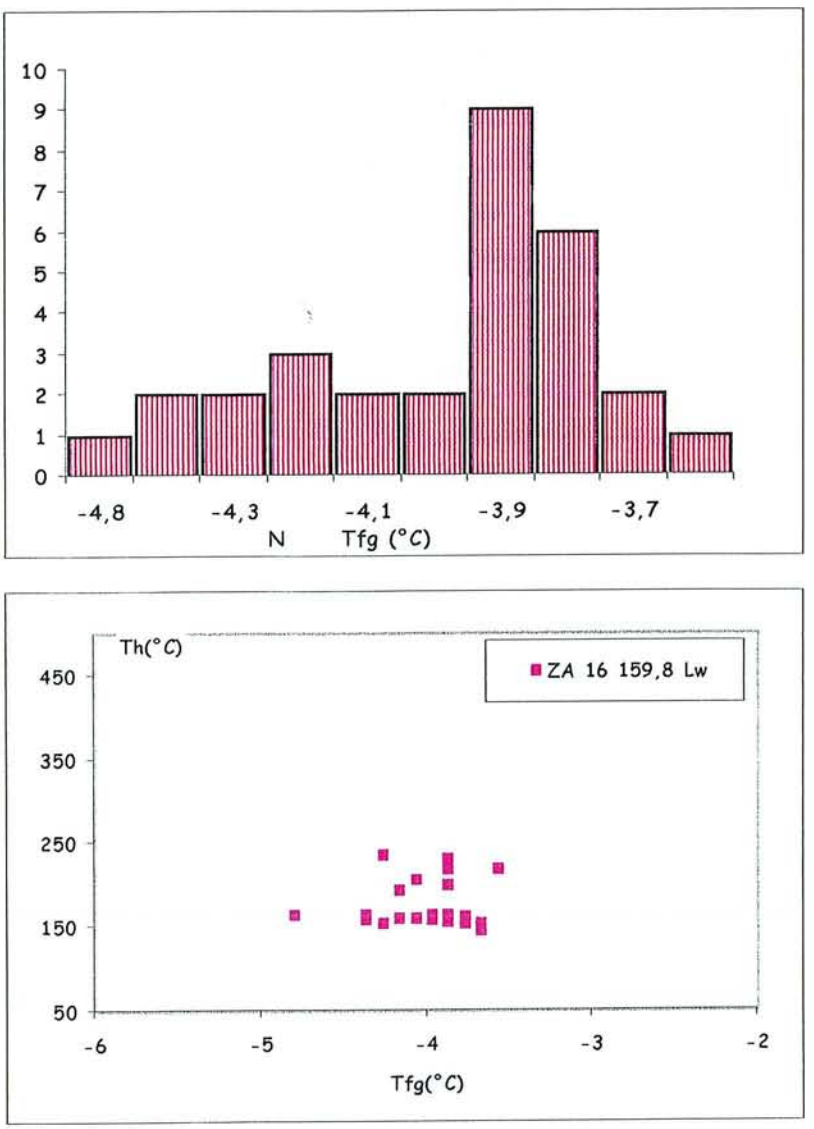


Figure IV-33 : Diagrammes des inclusions fluides aqueuses du type Lw observée dans l'échantillon ZA 16-159,8

c. Echantillon Sp28

Cet échantillon provient des environs de La Zarza. Il est constitué de quartz recristallisé, probablement un QII. Ce quartz est parcouru par de nombreuses microstructures se rejoignant en des lieux que l'on a appelé précédemment points « triples ». Les inclusions fluides observées dans cet échantillon sont de nature aqueuse du type Lw. Elles sont claires avec un remplissage en phase vapeur qui varie entre 20 et 40 % ; leur taille varie entre 8 et 18 µm. Les études microthermométriques faites sur ces inclusions fluides montrent qu'elles ont une température de fusion de la glace qui varie entre -2,6 et -3,8 °C (Figure IV-34) correspondant à une salinité de 4 à 6 % poids équivalent de NaCl (Figure IV-34). La température d'homogénéisation totale varie entre 150,6 et 178,7 °C. Les caractéristiques microthermométriques de ces inclusions fluides montrent qu'elles différent peu des fluides aqueux observés dans la région de La Zarza.

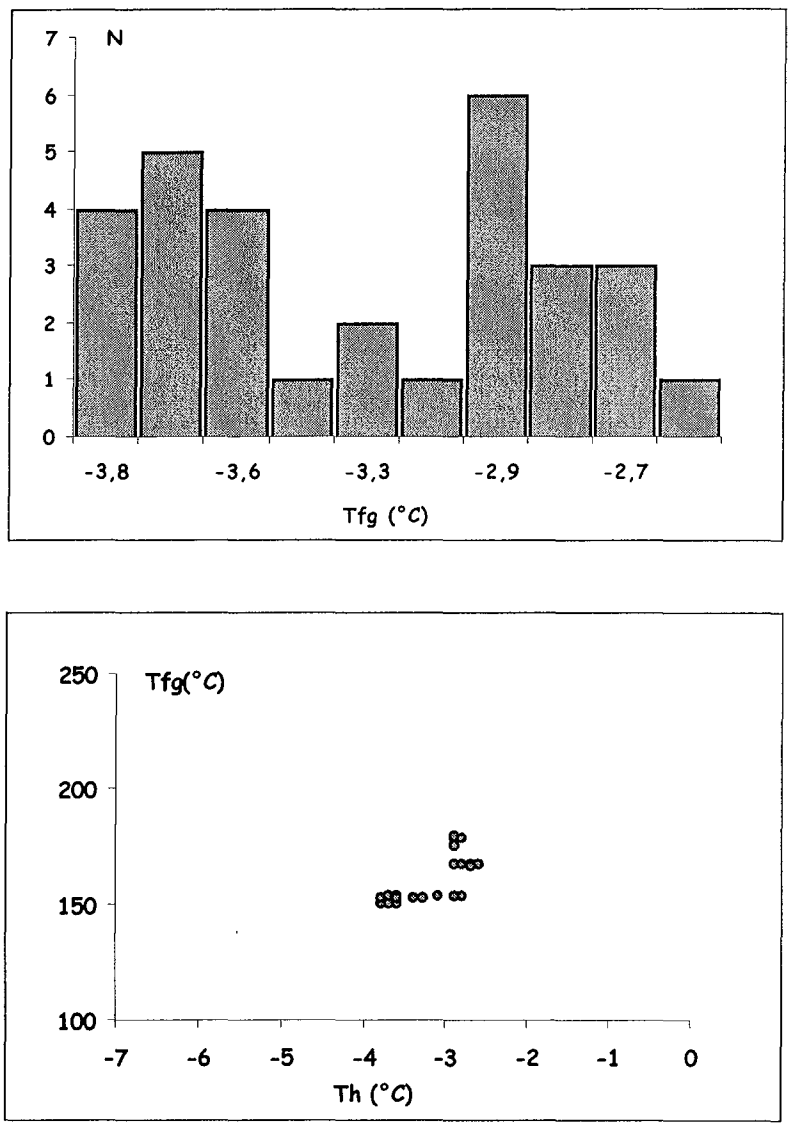


Figure IV-34 : Diagrammes Tfg/Th des inclusions fluides du type Lw observées dans l'échantillon Sp 28 situé aux environs de La Zarza

					Microthermométrie						Données du Raman			Composition globale				
Echantillon	N° IF	Type de IF	%V	Tf CO2	ThCO2	mode	Tfg(°C)	Tf(cl)	Th	mode	CO2	CH4	N2	H2O	CO2	CH4	N2	NaCl
ZA 21/272,7	1	Lc-w	20	-56,8	24	V	-3,4	7,2	193,3	L	97,8	2,2	nd	92,7	5,4	0,1	0	1,8
ZA 21/272,7	4	Lc-w	20	-56,9	25,5	V	-3,7	7,8	168,2	L	95,5	4,5	nd	91,6	5,6	0,1	0	2,7
ZA 21/272,7	6	Lc-w	30	-57	28,5	V	-3,7	7,9	165,3	L	96,2	3,8	nd	91,3	7	0,2	0	1,5
ZA 21/272,7	9	Lc-w	20	-57,2	24	V	-3,9	7,9	145,3	L	79,8	14,6	5,7	92,9	4,3	0,3	0,1	2,4
ZA 21/272,7	20	Lc-w	20	-56,8	29	V	-3,2	7,4	145,5	L	84	7,2	8,8	92,6	4,8	0,2	0,2	2,2
ZA 21/272,7	21	Lc-w	20	-56,9	22	V	-3,1	7,4	145,2	L	87,5	9,7	2,8	91,6	5,2	0,3	0,1	2,8
ZA21/278,3	12	Lc-w	20	-58,2	nd	nd	-3,7	11,5	138,2	L	91,2	1,8	7	87,9	11,1	0,2	0,7	0,1
ZA21/278,3	5	Lc-w	20	-56,7	nd	nd	-3,7	8	140,4	L	99,5	0,5	0,5	95,4	3,8	0,1	0,1	0,6
ZA21/278,3	9	Lc-w	20	-56,9	nd	nd	-4,2	11,5	140,5	L	88	3	9	88,1	10,6	0,3	0,8	0,2
ZA21/278,3	10	Lc-w	20	-58,2	nd	nd	-4,1	12	138,5	L	95,2	3,5	1,3	88,8	10,6	0,3	0,1	0,2
ZA21/278,3	15	Lc-w	20	-56,9	nd	nd	-4,3	7	144,2	L	37	23	40	95,6	2,1	0,4	0,6	1,3
ZA21/278,3	16	Lc-w	20	-56,7	nd	nd	-4,1	3,2	140,9	L	80	3,5	16,5	87,3	10,6	0,4	1,7	0,02
ZA10/144,5	6	Lc-w	20	-57,2	nd	nd	-4,5	12	165	L	100,0	nd	nd	95,9	2,6	nd	nd	1,5
ZA21/279	15	Lw-c	20	-	nd	nd	-2,5	5,5	230,5	L	nd	17,3	82,7	96,0	0	0,6	2,6	0,8
ZA21/279	25	Lw-c	40	-	nd	nd	-2,5	5,5	280	L	11,1	16,4	72,5	93,1	1,2	1,0	4,1	0,6
ZA21/279	26	Lw-c	30	-	nd	nd	-2,5	5,6	249	L	10,6	15,3	74,1	94,7	1,1	0,6	3,0	0,6
ZA21/279	28	Vw-c	80	-	nd	nd	-2,4	5,6	246	V	29,0	49,4	21,6	85,9	4,6	6,4	2,8	0,3

Tableau 8 : Tableau récapitulatif des différentes inclusions de La Zarza analysées en spectroscopie Raman.

5.10.5 Les données de l'étude spectroscopique Raman

Contrairement à la région de Tharsis, la plupart des inclusions fluides de la région de La Zarza étudiées par spectroscopie Raman émettent une fluorescence en contact avec le faisceau laser, ce qui rendait difficile ces analyses. Néanmoins, certaines mesures ont été faites sur ces inclusions fluides, et l'analyse de ces données, montrent une prédominance du CO_2, avec des pourcentages molaires qui varient entre 10 et 99,5 mol %. La plupart de ces inclusions sont cependant dominées par le CO_2 (80 à 100%), dans la phase volatile, CH_4 étant toujours présent avec des quantités variables de 2 à 17 %. Quelques inclusions (échantillon ZA 21-279), sont à N_2 dominant. Toutes ces données sont regroupées sur la Figure IV-35.

5.10.6 Interprétation des données des fluides de La Zarza

Toutes les données microthermométriques sur La Zarza ont été regroupées sur la Figure IV-36. L'observation de ce diagramme montre une tendance horizontale qui se traduit par une grande variabilité de la température de fusion de la glace qui varie entre -1,5 et -6 °C. La température d'homogénéisation totale se situe entre 150 et 200 °C. Cette tendance semble confirmer celle observée dans la région de Tharsis. Elle correspond également aux fluides observés dans le quartz QIII tardif qui est postérieur à la déformation. Ces fluides sont probablement responsables de la mise en place du dépôt de minéraux polymétalliques et de l'or.

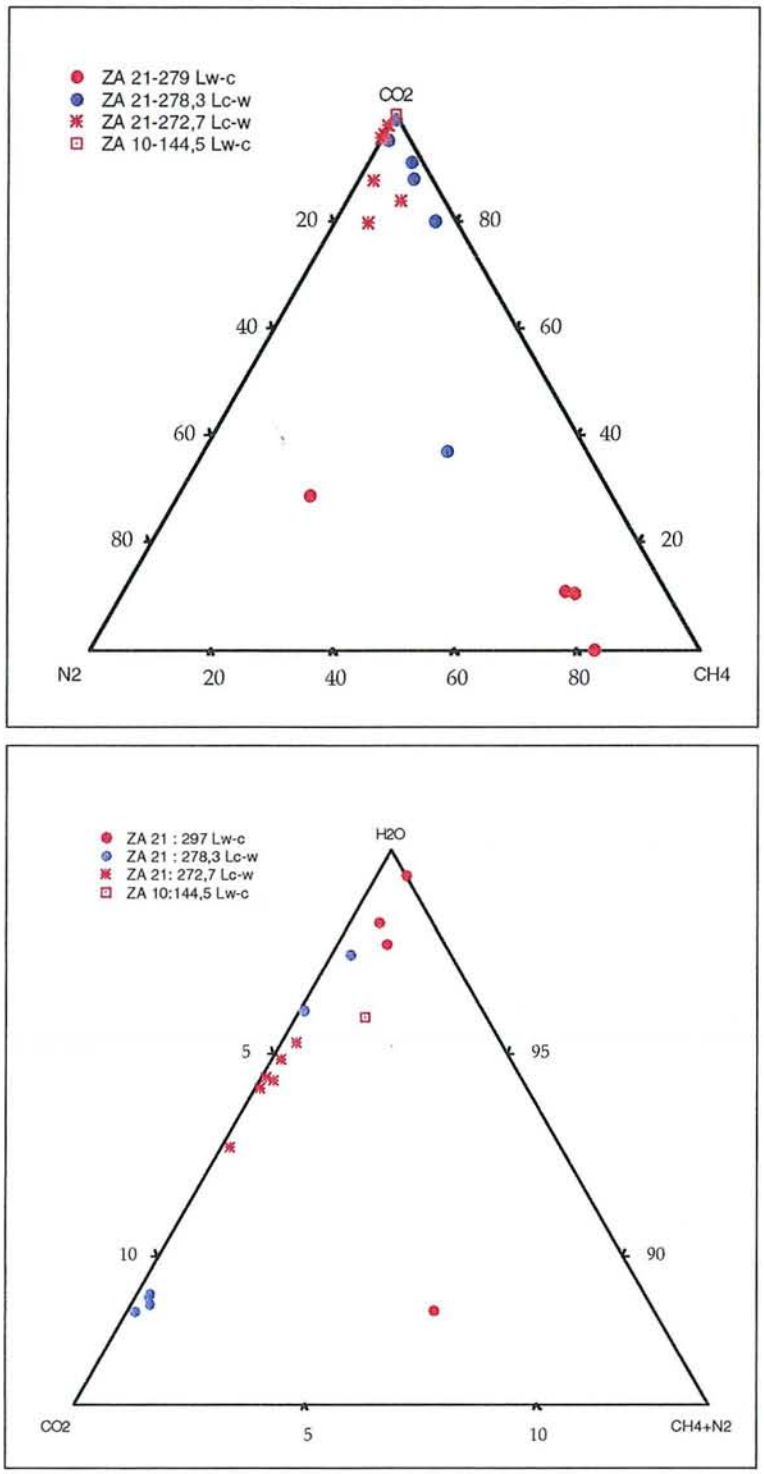


Figure IV-35 : Diagramme récapitulatif des différentes données Raman obtenues sur les inclusions fluides de la région de La Zarza.

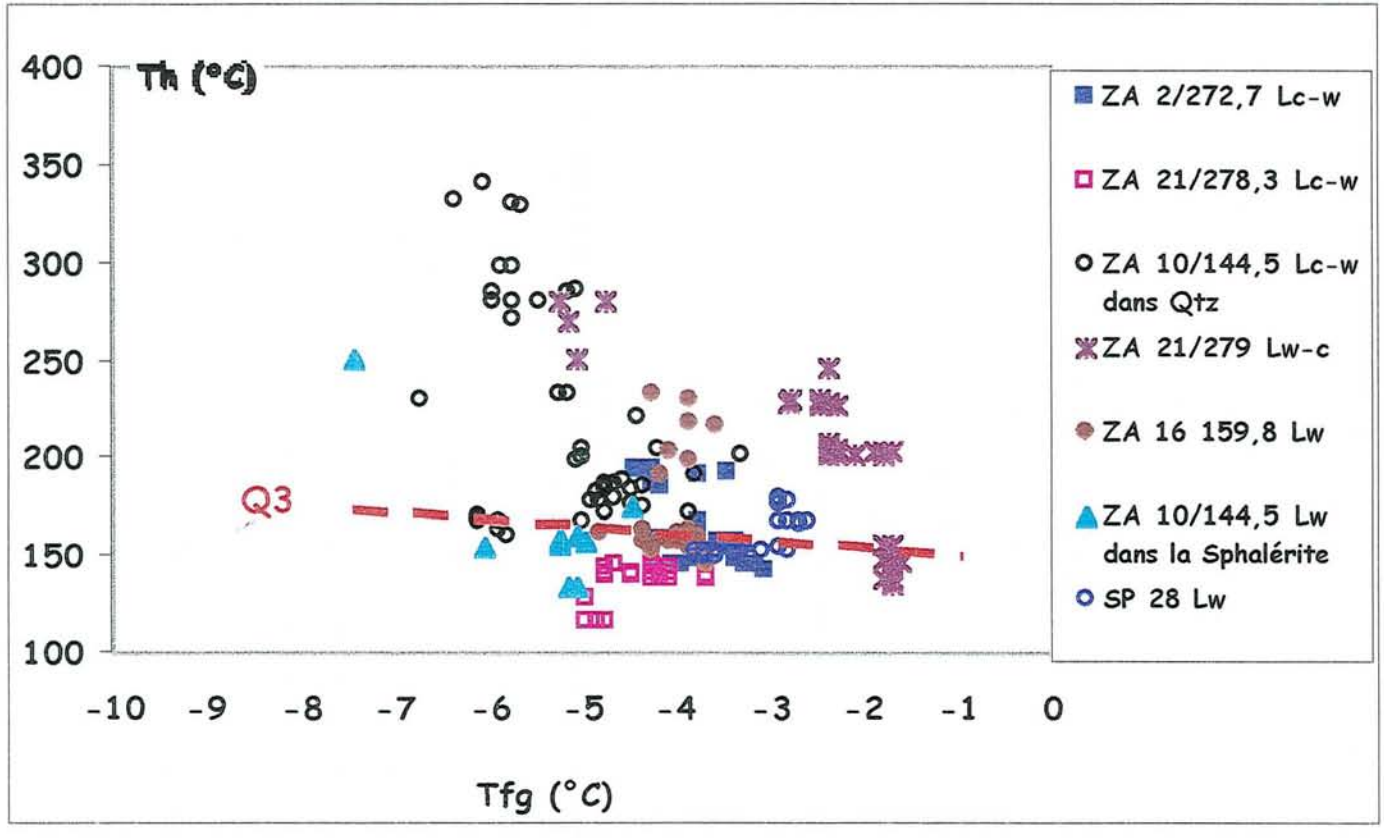


Figure IV-36 : Diagramme récapitulatif des données microthermométriques obtenues sur les inclusions fluides de la Zarza

5.11. Données microthermométriques antérieures sur La Zarza (M. Lecolle)

Des analyses microthermométriques sur des quartz pyramidés géodiques ont été faites par M. Lecolle en 1976, sur le gisement de La Zarza.

	Types d'inclusions	Th (°C)	Te (°C)	Tfg (°C)
X 46; Zarza-w	2 Phases I	105 °C	- 35 °C	- 13 °C
X 53; Zarza-w	2 Phases I	100 °C	- 35 °C	-16 /-18 °C
X 58; Zarza-w	2 Phases I	100-105°C	- 30 °C	Hydrohalite
XIII.11; Zarza-E	2 Phases I	120-180 °C	- 23 °C	-7 °C

Tableau 9 : données microthermométrique de M. Lécolle et al ; 1976.

Th : Température d'homogénéisation
Te : Température apparente de début de fusion de la glace
Tfg : Température de fin de fusion de la glace
I : Stade primaire

Ces inclusions sont de taille variable et renferment une ou deux phases fluides. Ce sont pour l'essentiel des inclusions aqueuses. Les résultats sont regroupés dans le tableau (Tableau 9).
Il montre que les températures d'homogénéisation totale des phases liquides sont presque toujours comprises entre 100 et 200°C, tandis que les salinités des solutions aqueuses sont fort variables. Seul l'échantillon XIII.11, montre des températures proches de celles observées. Il est possible que les quartz bipyramidés correspondent à des événements plus tardifs par rapport à ceux décrits dans notre étude (fluides de bassin par exemple, comme ceux décrits dans les ankérites les plus tardives de Neves Corvo).

5.12. Le groupe de Rio Tinto

L'observation au microscope optique des quartz rencontrés dans cette région montre plusieurs types d'inclusions fluides probablement de générations différentes. Les études microthermométriques faites sur ces inclusions fluides montrent deux groupes d'inclusions fluides :

5.12.1 Les inclusions fluides aquo-carboniques du type Lw-c

a. Echantillon (RT 03 e)

Ces fluides ont été observés dans un quartz à aspect clair et limpide (de type QII), probablement issu de la recristallisation d'un quartz QI précoce. Les inclusions fluides aquo-carboniques rencontrées dans ce quartz sont dispersées. A température ambiante, elles sont constituées de 2 phases : une phase liquide et une phase vapeur. Leur taille varie entre 5 et 15 µm. Le pourcentage de phase vapeur varie entre 10 et 50%.

Des analyses microthermométriques réalisées sur ces inclusions fluides montrent que la température de fusion de la glace est comprise entre -4,8 et -5,8 °C. La température de fusion des clathrates varie entre 8 et 10,2 °C (Figure IV-37). Aucune fusion de CO_2 n'a été observée dans ces inclusions fluides. La température d'homogénéisation globale varie entre 106 et 342 °C en phase liquide. Notons quant même la présence de quelques inclusions isolées qui s'homogénéisent en phase vapeur dans cet échantillon. Aucune fusion de CO_2 n'a été observée dans cette échantillon. Il est difficile d'établir des relations entre les inclusions de même % vapeur , ce qui pourrait indiquer soit ;

- l'existence de piégeage hétérogène
- l'existence de phénomène post piégeage (necking down,)

b. Echantillon M 362

Elles ont été rencontrées dans le quartz QII-III. Les inclusions fluides rencontrées dans ce quartz sont pour la plupart en plans. Elles sont également biphasées à température ambiante. Leurs tailles varient entre 5 et 18 µm. Le pourcentage de la phase vapeur varie entre 10 et 50 %. Les analyses microthermométriques réalisées sur ces inclusions fluides montrent que la température de fusion de la glace est comprise entre -1,9 et -3,9 °C (Figure IV-37). La température d'homogénéisation

totale varie entre 179 et 358 °C en phase liquide. Aucune fusion de CO_2 n'a été observée en microthermométrie dans ces inclusions fluides.

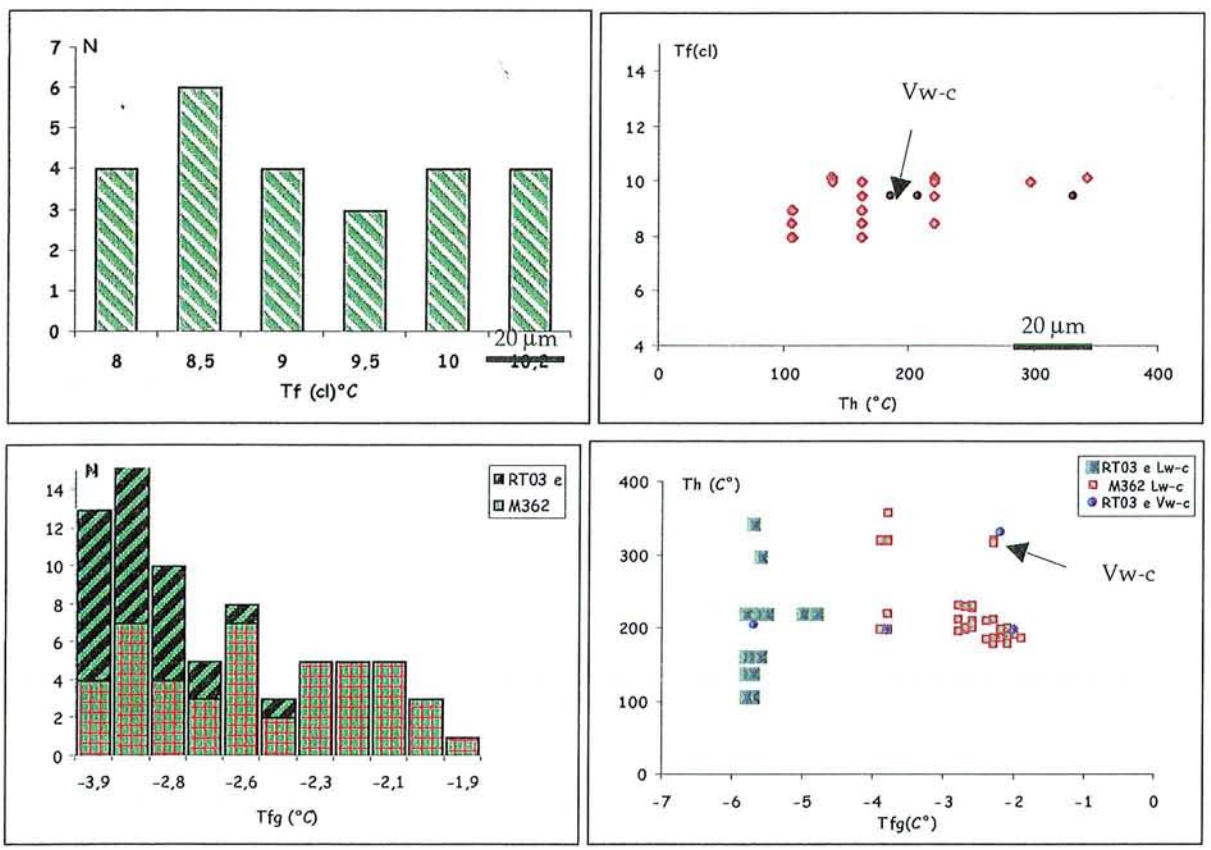


Figure IV-37 : Diagrammes de Tfg/ Th des fluides du type Lc-w rencontrées dans la région de Rio Tinto.

5.12.2 Les analyses Raman

Les analyses spectroscopiques faites sur ces fluides aquo-carboniques de type Lw-c montrent une grande variabilté de la composition de la phase volatile. Dans l'échantillon RT03 e les teneurs en CO_2 sont très faibles, voir inexistantes par endroit. Elles varient entre 0 et 32,7 mol %. La teneur en CH_4 varie entre 4 et 76 mol %, tandis que celle du N_2 se situe entre 23 et 96 % mol %. Le calcul de la composition globale de ces inclusions fluides, montre une quantité de H_2O qui varie 83 et 95 mol %. La teneur du CO_2 varie entre 0 et 6,1 mol %, tandis que celle du CH_4+ N_2 varie entre 0,4 et 9 mol %. Dans l'échantillon M362, les teneurs en CO_2 de la phase volatile varient entre 0 et 65 mol %. La teneur du CH_4 varie entre 14 et 47 mol %, tandis que celle du N_2 varie entre 18 et 85 mol %. Le calcul de la composition globale de ces inclusions fluides montre que la teneur en H_2O varie entre 94 et 96 mol %. La teneur en CO_2 varie entre 0 et 4 % mol tandis celle de CH_4+ N_2 varie entre 0,3 et 4 mol %.

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES
Rue du Jardin
54[illegible]

5.13. La Corta Atalaya

C'est la plus grande et la plus ancienne carrière (mine à ciel ouvert) de l'amas de Rio Tinto (Figure IV-38). Deux types de fluides ont été observés dans les échantillons prélevés dans cette région. Il s'agit des fluides aquo-carboniques du type Lw-c, et des fluides aqueux du type Lw.

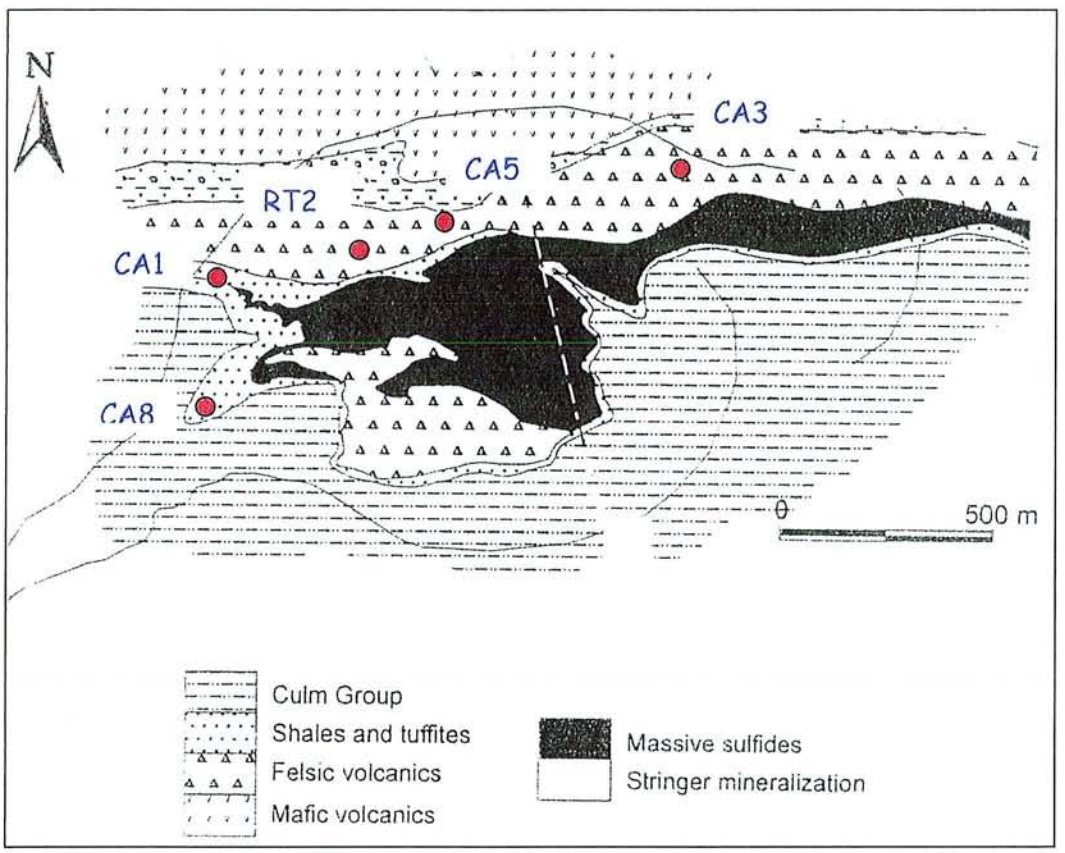


Figure IV-38 : Localisation des échantillons étudiés sur la Corta Atalaya

5.13.1 Les fluides aquo-carbonique du type Lw-c ;

a. L'échantillon CA 1

Ils ont été observés dans l'échantillon CA1 qui est constitué de quartz anté-cinématique, se présentant sous forme de lentilles dans des schistes noirs. Ce quartz est parcouru par de nombreuses microfractures qui sont postérieures à la déformation. Les inclusions fluides observées dans ce quartz ont une taille variable entre 8 et 18 µm. Elles sont souvent disposées en plan ou dispersées dans la roche (Planche IV-10). Le pourcentage de la phase vapeur varie entre 10 et 30 %. A la température ambiante, elles sont constituées d'une phase liquide de H_2O, d'une phase gazeuse de CO_2 et d'un film de CO_2 liquide. Les analyses microthermométriques faites sur ces inclusions fluides montrent que la fusion de la glace varie entre -3,7 et -4,5 °C (Figure IV-39). La fusion des clathrates varie entre 8 et 15°C. La température d'homogénéisation totale varie entre 151 et 202 °C en phase liquide.

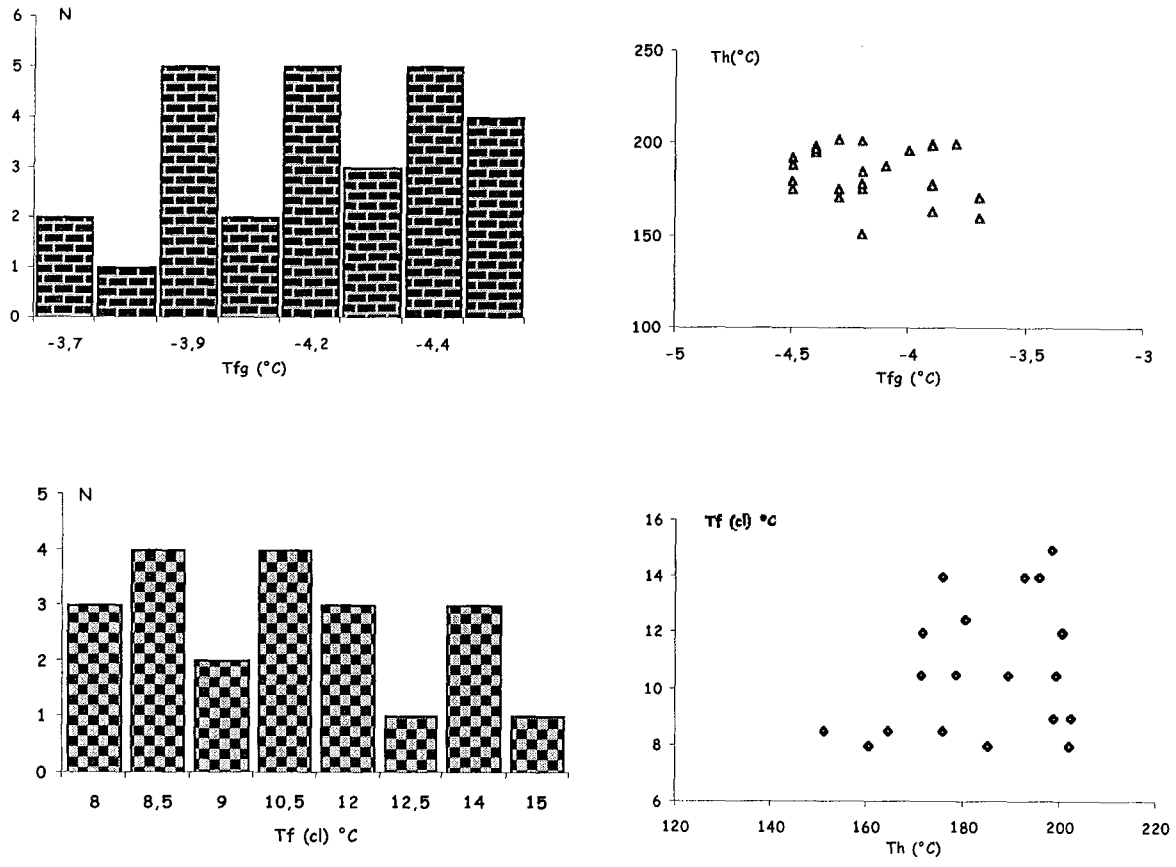
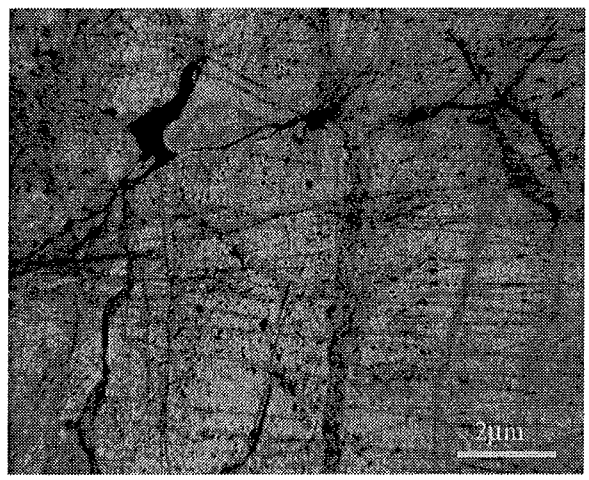
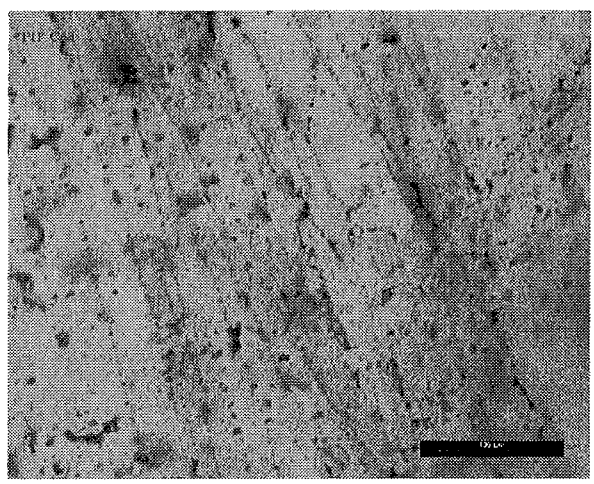


Figure IV-39 : Diagrammes caractéristiques des inclusions fluides du type Lw-c observées dans l'échantillon CA1 de la Corta Atalaya.





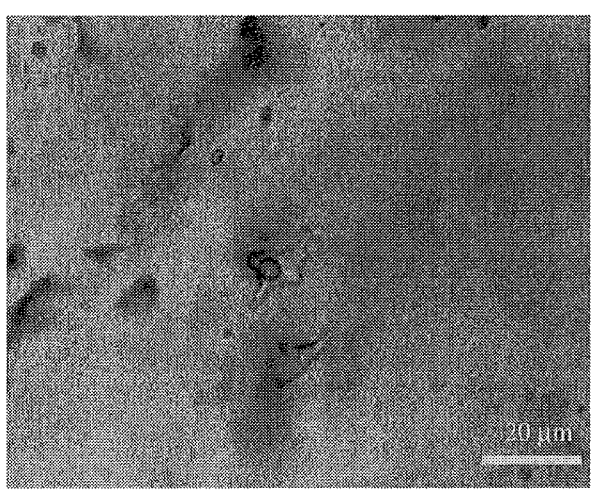
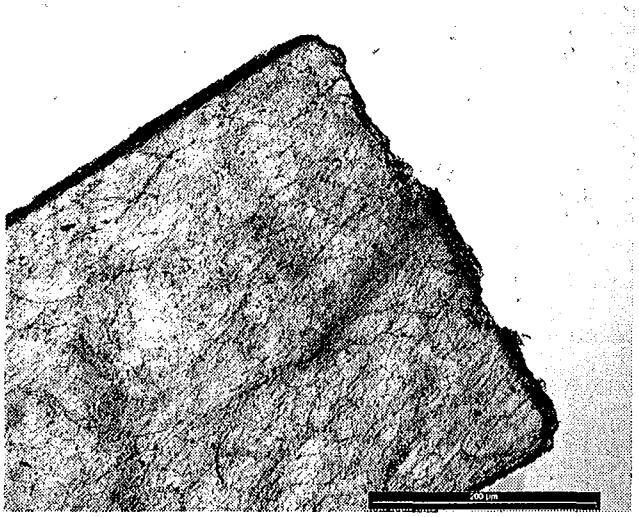
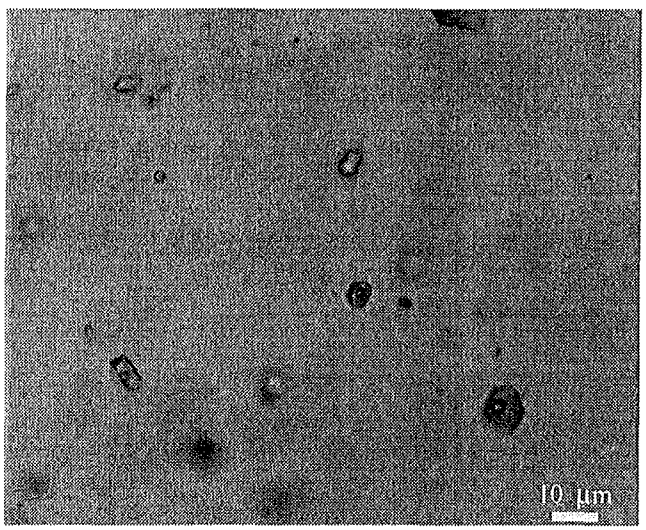


Planche IV-10 : Inclusions fluides aquo-carboniqus observées dans le quartz QI intraschisteux de La Corta Atalaya (CA1)





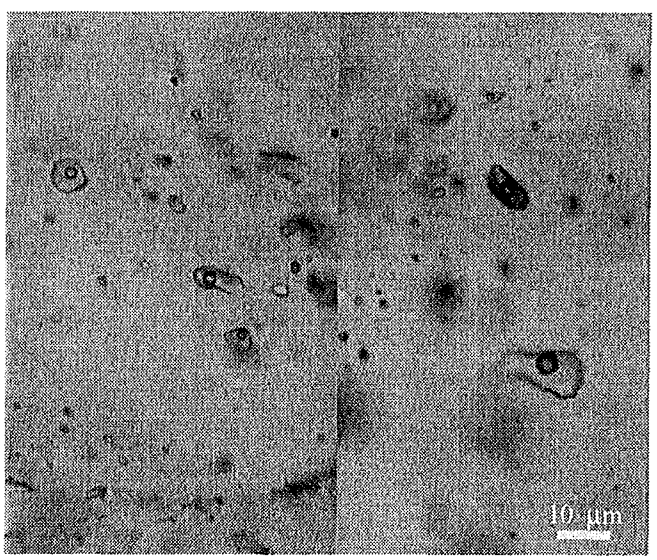


Planche IV-11 : Inclusions fluides de type Lw observé dans le quartz QII-III de Corta Atalaya (échantillon CA8)..

b. L'échantillon CA 8

C'est une lame constituée de quartz clair néoformé, associé à des carbonates, sécant sur les schistes noirs. Les inclusions fluides observées dans ce quartz ont une taille qui varie entre 8 et 15 µm. Elles sont dispersées (Planche IV-11). Le pourcentage de remplissage de la phase vapeur varie entre 10 et 30 %. Les études microthermométriques réalisées sur ces échantillons montrent que la fusion de la glace varie entre -1,7 et -2,6 °C, ce qui correspond à une salinité de 3 à 4,5 % éq NaCl (Bodnar, 1993). La température d'homogénéisation totale varie entre 120 et 163 °C en phase liquide (Figure IV-40). Aucune évidence de CO_2 n'a été notée.

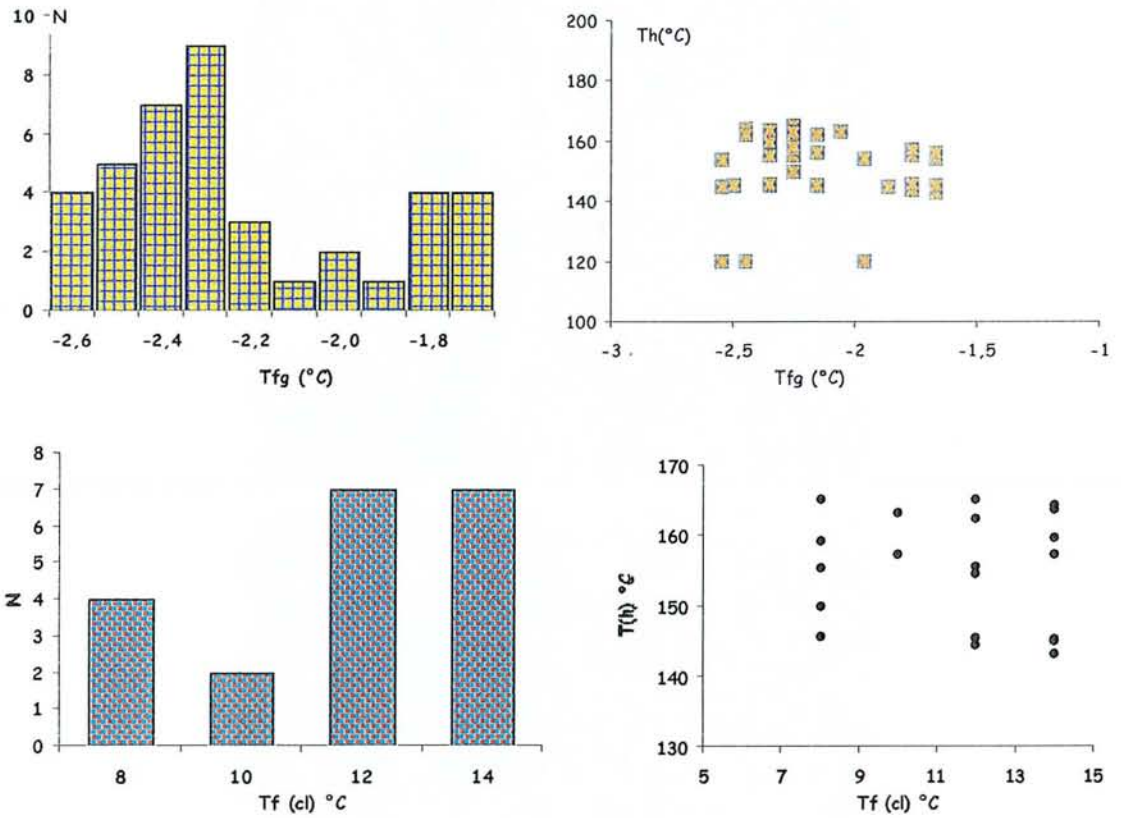


Figure IV-40 : Caractéristiques microthermométriques des inclusions fluides de type Lw-c observées à la Corta Atalaya (échantillon CA8)

5.13.2 Les fluides aqueux orientés du type Lw CA4

C'est un échantillon orienté sur le terrain. Les mesures ont été réalisées sur du quartz magmatique de rhyolite. Des mesures de direction et de pendage ont été effectuées sur les différentes microstructures (plans d'inclusion fluides) observées sur cette lame. Les résultats sont présentés sur la Figure IV-41. On remarque sur cette figure, plusieurs directions, dont la plus représentée est celle du N15°-N40° E (direction de raccourcissement N à NE). Cependant, on observe d'autres directions secondaires comme N90° E et le N135° E.

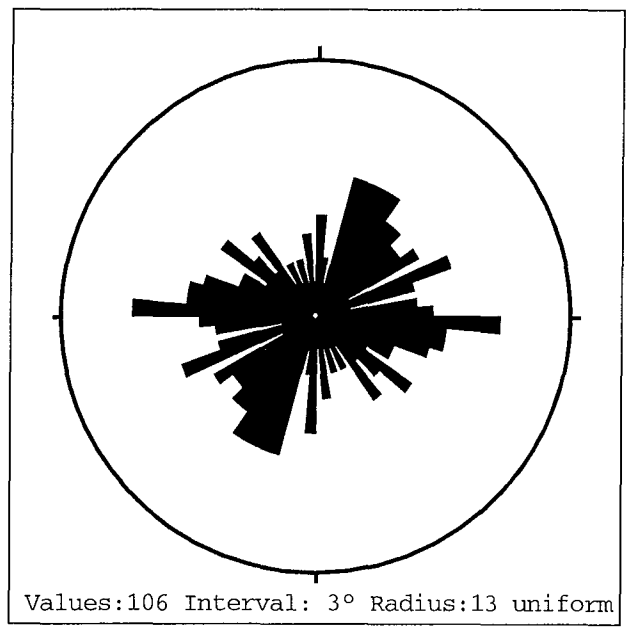


Figure IV-41: Stéréogramme montrant les directions préférentielles des PIF mesurés dans l'échantillon CA4

L'étude des fluides aqueux en plans d'inclusions fluides a été réalisée en tenant compte des directions de microfractures. Tous ces fluides aqueux se caractérisent par des salinités relativement faibles qui varient entre 3,1 et 4,8 % poids eq. NaCl (Bodnar et al; 1993). Les températures d'homogénéisation globale sont également faibles et comprises entre 157 et 250 °C exclusivement en phase liquide.

* La direction N15 °E : elle est constituée des fluides les plus salés avec des températures de fusion de la glace de -1,2 et -3,9°C correspondant à des salinités de 3 à 6,3 % pds. éq. NaCl. La température d'homogénéisation globale varie entre 156 et 250 °C.
* La direction N90°E ±5°E : les fluides dans cette direction ont des caractéristiques très proches de celles des fluides de la direction N15°E. Cependant, la température de fusion de la glace varie entre -1,9 et -2,9 °C, la température d'homogénéisation globale varie entre 167 et 220 °C.

Le diagramme Tfg/Th (Figure IV-42) regroupant les données des fluides aqueux par direction montre une diminution de la température d'homogénéisation accompagnée d'une dilution allant des fluides de direction N15 °E vers les fluides de direction N90 °E.

Il a été noté une différence de Th globale entre les inclusions fluides d'un même plan. Ceci peut être expliqué, soit par un refroidissement du fluide au cours de son piégeage dans la traînée, soit par des phénomènes post-piégeage comme le necking down.

5.13.3 Les données du Raman

Des analyses spectroscopiques Raman ont été faite sur ces inclusions fluides. Ces études ont montré des teneurs en CO_2 (pour les inclusions fluides du type Lw-c) qui varient entre 8 et 68 % mol. La teneur du méthane varie entre 9 et 42 mol. L'azote est aussi présent en grande quantité, avec des teneurs qui varie entre 22 et 61 % mol.

Le calcul de la composition globale de ces inclusions fluides montre qu'elles sont constituées d'une teneur en H_2O qui varie entre 92 et 95 mol %. La teneur en CO_2 varie entre 0 et 5 mol %, tandis que celle du CH_4+ N_2 varie entre 0 et 2,7 mol %. Toutes ces données sont regroupées sur la Figure IV-46.

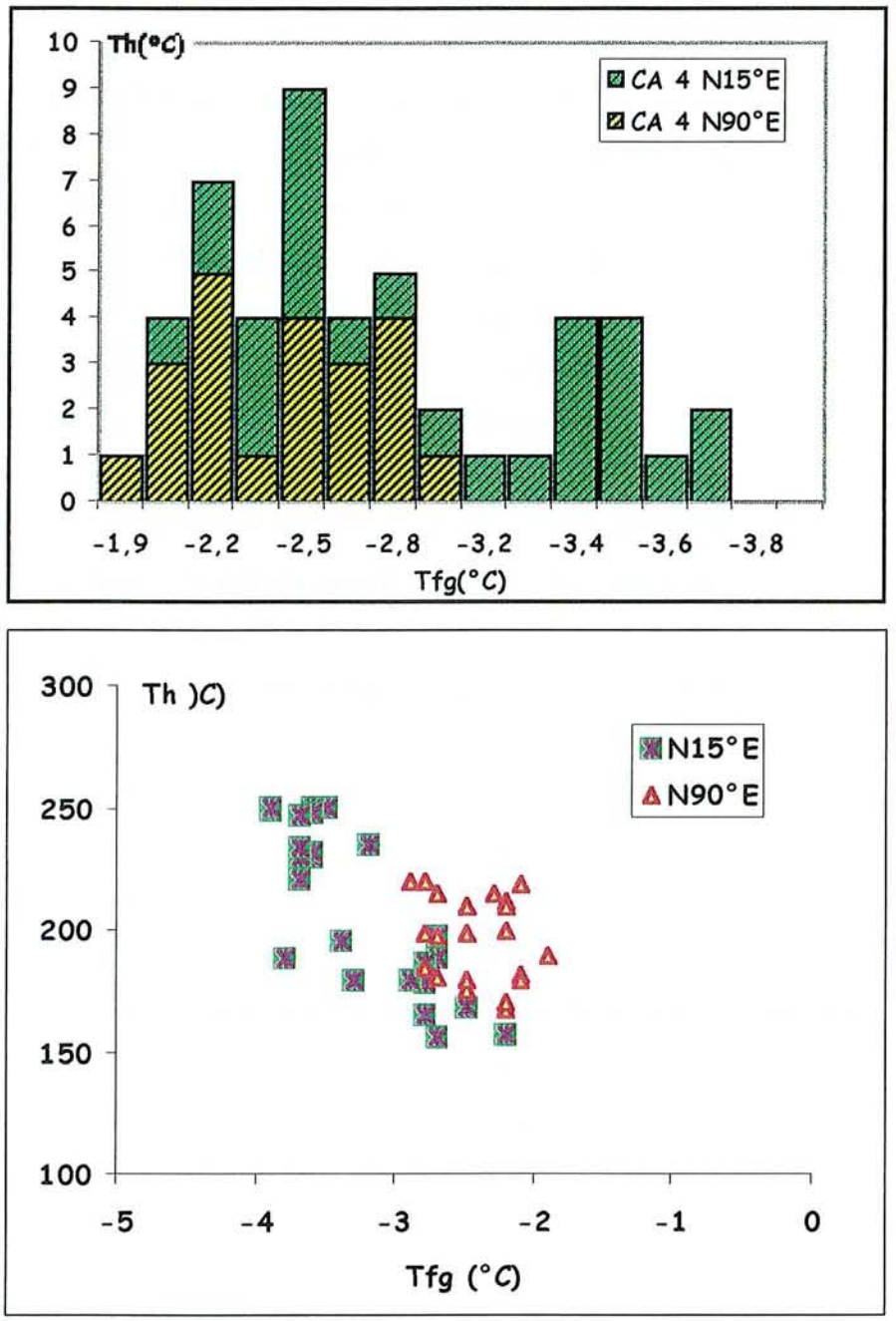


Figure IV-42 : Histogramme des Tfg, et diagramme des Tfg et Th appliqué aux fluides Lw observés dans l'échantillon CA4

5.14. Conclusion sur le groupe de Rio Tinto

La Figure IV-47 regroupe les différentes valeurs de Tfg/Th obtenues sur les inclusions fluides observées dans la région de Rio Tinto et de la Corta Atalaya. On observe également sur cette figure, une tendance horizontale allant des fluides aqueux peu salés (Tfg : - 0,5 °C) jusqu'aux fluides plus salés (Tfg -5,7 °C) Lw-c. Cependant, notons la présence de quelques inclusions fluides isolées, avec des températures d'homogénéisation élevées pouvant atteindre jusqu'à 370 °C. Ces inclusions ont été observées uniquement dans l'échantillon de Rio Tinto (RT03 e).
Des données microthermométriques sur des fluides du type Lw tirées de la littérature (Nehlig et al ., 1998) ont également été comparées à nos résultats (Figure IV-47). On constate une parfaite corrélation entre ces différentes données.

5.15. Fluide du type Lw-(c) de la région nord de Rio Tinto (Route de Valverde à Jabugo N 435)

Ces échantillons ont été prélevés le long de la route menant du village de Zalamea au village de Patra dans les formations de schistes situées immédiatement au nord de Rio Tinto. Ces échantillons sont essentiellement constitués de lentilles et filons de quartz limpides (probablement du QIII). Les inclusions fluides rencontrées dans ce quartz sont de nature aquo-carbonique (Lw-c). Elles se présentent le plus souvent en plans ou dispersées dans le quartz (Planche IV-12). Leur taille varie entre 8 et 16 µm. Le pourcentage de la phase vapeur varie entre 10 et 50 %. Les études microthermométriques faites sur ces inclusions fluides montrent qu'elles ont une température de fusion de la glace qui varie entre -0,8 et -5,5 °C (Figure IV-43). La température d'homogénéisation totale varie entre 131,2 et 185,2 °C en phase liquide. Des analyses complémentaires sur l'échantillon « km 164 » ont été nécessaire pour déterminer la fusion des clathrates . Celle-ci varie entre 6 et 12 °C.
Aucune mesure microthermométrique n 'a été faite sur l'échantillon « Km 156 », à cause de la petite taille des inclusions fluides.

5.16. Données du Raman

Des analyses en spectroscopie Raman effectuées sur ces inclusions fluides montrent la présence du CO_2 avec des teneurs qui varient entre 0 et 85 mole %. La teneur du CH_4 varie entre 0,6 et 35,6 mole %, tandis que celle du N_2 varie entre 13 et 66,6 mole

%. Le calcul de la composition globale de ces inclusions fluides montre qu'elles ont une teneur en H_2O qui varie entre 94 et 96 mol %. La teneur en CO_2 varie entre 0 et 4 mol %, tandis que la teneur de $CH_4 + N_2$ varie entre 0 et 1,8 mol %.

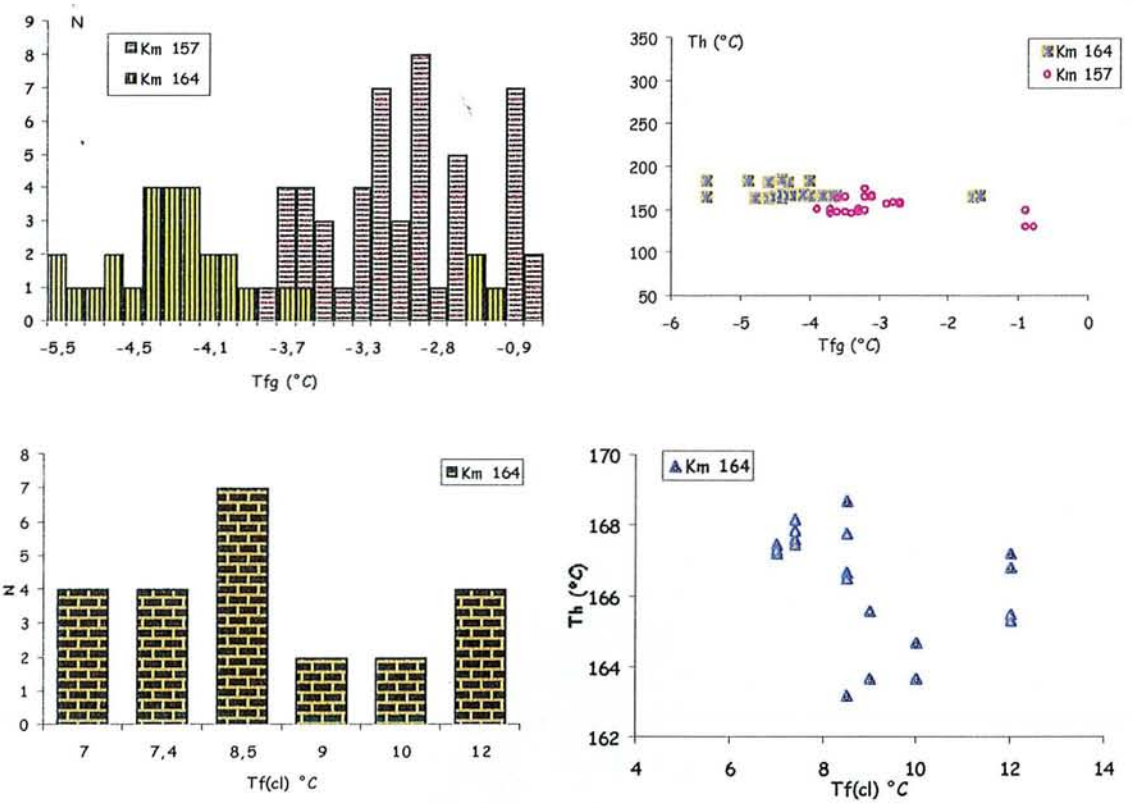


Figure IV-43 : Diagrammes des fluides de type Lw-(c) observés dans les échantillons régionaux (Km) provenant du nord de Rio Tinto (route de Zalamea au Patra).

5.17. La région de Jarama

5.17.1 Etude des directions préférentielles des microstructures

Les échantillons étudiés dans la région de Jarama sont constitués de roches volcaniques de type rhyolite et ont été orientés sur le terrain. Des mesures de directions et de pendages des microstructures (plans d'inclusions fluides) contenues dans des quartz rhyolitiques ont été effectuées sur ces échantillons à l'aide d'un analyseur d'images. Ces analyses montrent que la direction préférentielle de ces microstructures est située N135°E. Cependant, il existe d'autres directions secondaires principalement entre N70 °E et N90 °E (Figure IV-44). Ces directions ne sont pas directement interprétables, mais montrent que les fluides ont circulé à différentes époques, dans des réseaux distincts (voir résultats microthermométriques ci-dessous).

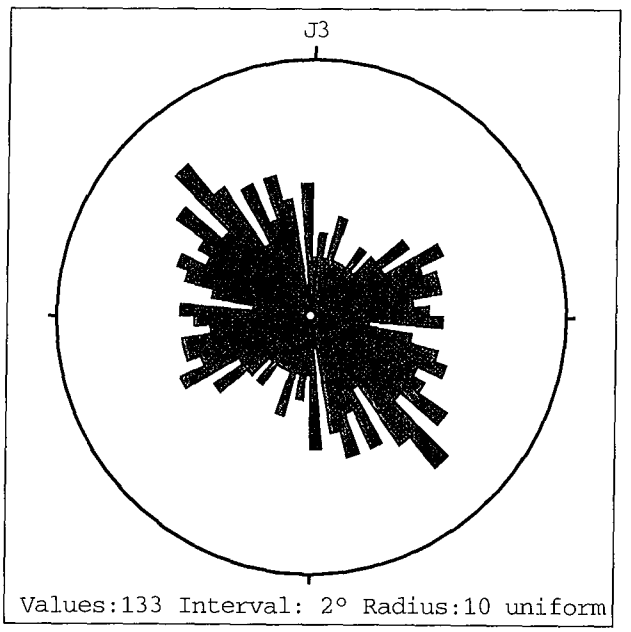
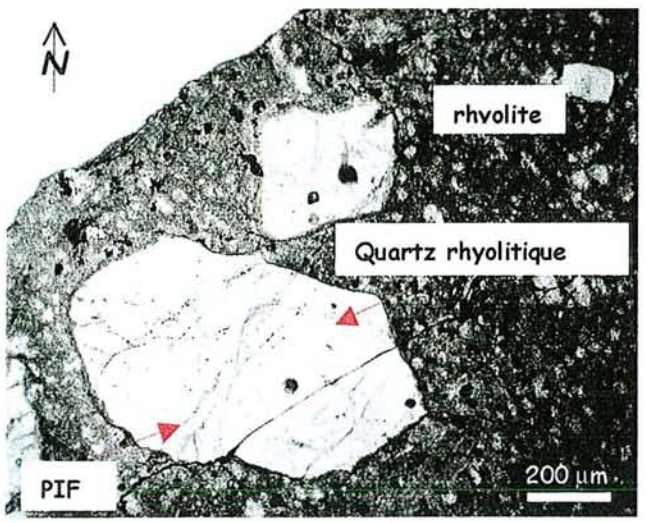


Figure IV-44 : Stéréogramme montrant les directions préférentielles des microstructures et des PIF dans la région de Jarama.

5.17.2 Etude des inclusions fluides

Des études microthermométriques réalisées sur ces inclusions fluides montrent que les PIF de direction N135°E et N45°E contiennent essentiellement des inclusions fluides aqueuses. Ces inclusions fluides sont de petite taille (8 à10 µm). Elles ont une température de fusion de la glace qui varie entre -3,2 et -3,9 °C. La température

d'homogénéisation en phase liquide varie entre 180 et 210 °C. La direction N90° E quant à elle est constituée d'inclusions fluides aquo-carboniques de type Lw-c. Elles sont également de petite taille (8 à10 µm). Le pourcentage de la phase vapeur varie entre 20 et 40%. Elles sont de couleur sombre, contrairement aux inclusions fluides aqueuses qui sont claires et limpides. La température de fusion de la glace varie entre -3,7 et -4,2 °C. La température de fusion des clathrates varie entre 8 et 14 °C. La température d'homogénéisation totale varie entre 221 et 232°C en phase liquide. (Figure IV-45 b et c).



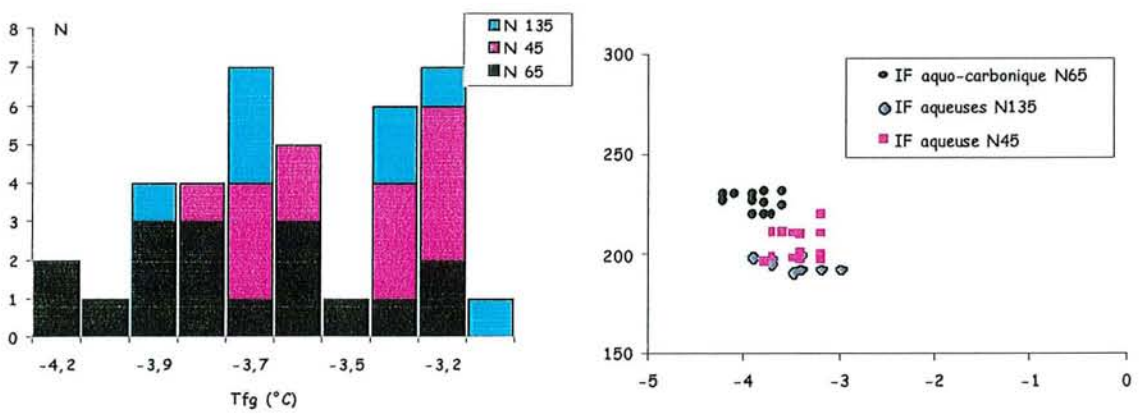


Figure IV-45 : a) quartz rhyolitique, b) Histogrammes des IF ; c) Diagrammes Tfg/Th des fluides de type Lw-c et Lw observés à Jarama en fonction des directions préférentielles des plans d'inclusions fluides

					Microthermometrie							Données du Raman			Composition des gaz				
Région	Echantillon	N°	Type de IF	%V	Tf CO2	ThCO2	mode	Tfg °C	Tf(cl)	Th °C	mode	CO2	CH4	N2	H2O	CO2	CH4	N2	NaCl
	CA1	14	Lw-c	30	-	-	-	-4,5	10,5	189,2	L	21,5	26,5	52	92,7	2,1	1,4	2,7	1,1
	CA1	5	Lw-c	20	-	-	-	-3,9	12	200,6	L	17,3	26,2	56,5	94,2	1,5	1	2,2	1,1
	CA1	3	Lw-c	20	-	-	-	-4,2	8,5	150	L	49	12	39	94,7	3	0,3	0,8	1,2
	CA8	2	Lw-c	20	-	-	-	-2,3	12	165,2	L	68,2	9,8	22	93,3	5,1	0,4	0,9	0,3
Corta	CA8	15	Lw-c	30	-	-	-	-2,6	12	120,2	L	20,8	41,3	37,9	93,7	1,9	2	1,8	0,6
Atalaya	CA8	16	Lw-c	30	-	-	-	-2,5	14	164,3	L	22,1	42,5	35,4	92,5	2,3	2,6	2,1	0,5
	CA8	18	Lw-c	30	-	-	-	-2,3	14	157,3	L	5,6	33,4	61	94,7	0,5	1,5	2,7	0,6
	CA8	21	Lw-c	30				-2,5	12	162,3	L	8	40	52	95,5	0,7	1,4	1,7	0,7
	RT03-e	31	Vw-c	60	-	-	-	-5,7	9,5	206,5	V	12,4	30	57,6	85.8	2.2	4	7,5	0,5
	RT03-e	35	Vw-c	70	-	-	-	-2,3	9,5	331,1	V	0	55,8	44,2	83.3	0	9.2	7,3	0,2
	RT03-e	43	Vw-c	70	-	-	-	-2,3	9,5*	319,5	V	32,7	23,7	43,6	83.9	6.1	3.5	6,4	0,1
	RT03-e	59	Vw-c	60	-	-	-	-3,8	9,5	185,5	V	13,2	46,2	40,6	87.9	2	5.1	4,4	0,5
	RT03-e	58	Vw-c	60	-	-	-	-3,9	9,5	198,5	V	12,9	24,4	62,7	85.5	2.4	3.3	8,5	0,3
	RT03-e	1	Lw-c	30	-	-	-	-5,8	9,5*	161,6	L	0	4	96	89,4	0	0.4	9,3	0,9
	RT03-e	12	Lw-c	30	-	-	-	-5,6	9,5	341,7	L	0	16,8	83,2	91.1	0	1.3	6,3	1,3
	RT03-e	24	Lw-c	20	-	-	-	-5,7	9,5*	106,5	L	0	76,8	23,2	95.3	0	2	0,6	2,1
Rio Tinto	RT03-e	57	Lw-c	20	-	-	-	-3,8	9,5	198,5	L	11,4	23,3	65,3	94.8	1	0.8	2,2	1,2
	RT1	18	Lw-c	10	-	-	-	-2,8	11*	219,6	L	0	88,4	11,6	97.6	0	1.1	0,1	1,2
	RT1	20	Vw-c	60	-	-	-	-2,6	11,5	137,3	V	0	98,8	1,2	88.5	0	10.9	0,1	0,5
	RT1	7	Lw-c	20	-	-	-	-2	11,5	161,5	L	0	97,5	2,5	96.9	0	2.2	0,1	0,8
	M362	14	Lw-(c)	20	-	-	-	-2,6	10,6	319,5	L	65,3	16,4	18,3	94.7	4	0.4	0,4	0,5
	M362	25	Lw-(c)	20	-	-	-	-1,1	10,5	198,5	L	0	34,9	65,1	96.6	0	1.1	2	0,3
	M362	7	Lw-(c)	20	-	-	-	-2,3	10,5	198,3	L	20,3	47,8	31,9	96.2	1.3	1.1	0,7	0,7
	M362	9	Lw-(c)	20	-	-	-	-2,5	10,7	197,5	L	0	14,6	85,4	94.6	0	0.7	4	0,6
	Km-157	25	Lw-(c)	20	-	-	-	-3,3	6,6	151,1	L	17,8	35,6	46,6	96,3	1,1	0,6	0,8	1,2
Echantillons	Km-157	26	Lw-(c)	20	-	-	-	-3,6	6,5	163,2	L	0	33,4	66,6	95.8	0	1	1,8	1,4
Régionnaux	Km-164	6	Lw-(c)	20	-	-	-	-4,8	7,6	163,7	L	77	0,6	22,4	94,4	3,8	0,01	0,4	1,4
	Km-164	17	Lw-(c)	30	-	-	-	-4,3	6,9	183,3	L	85	1,1	13,9	94,5	4,1	0,02	0,3	1,1
	Km-164	15	Lw-(c)	20	-	-	-	-1,6	7,4	167,5	L	79	0,4	20,6	96,6	3,1	0	0,2	0,1

Tableau 10 : Tableau récapitulatif des différentes données de Raman faites sur les inclusions fluides de Rio Tinto (valeurs estimées).*

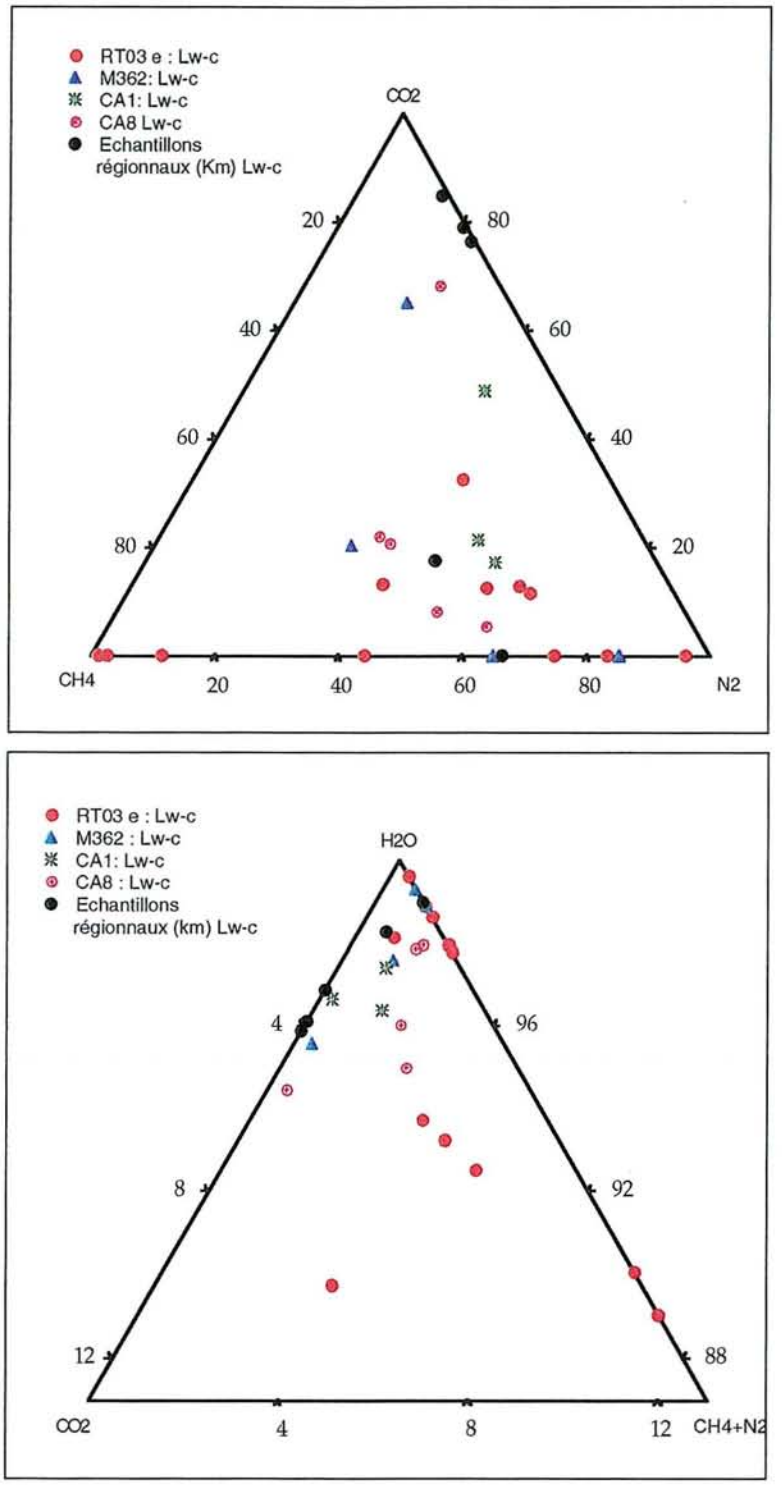


Figure IV-46 : Diagramme récapitulatif des différentes données Raman obtenues sur les inclusions fluides du groupe Rio Tinto

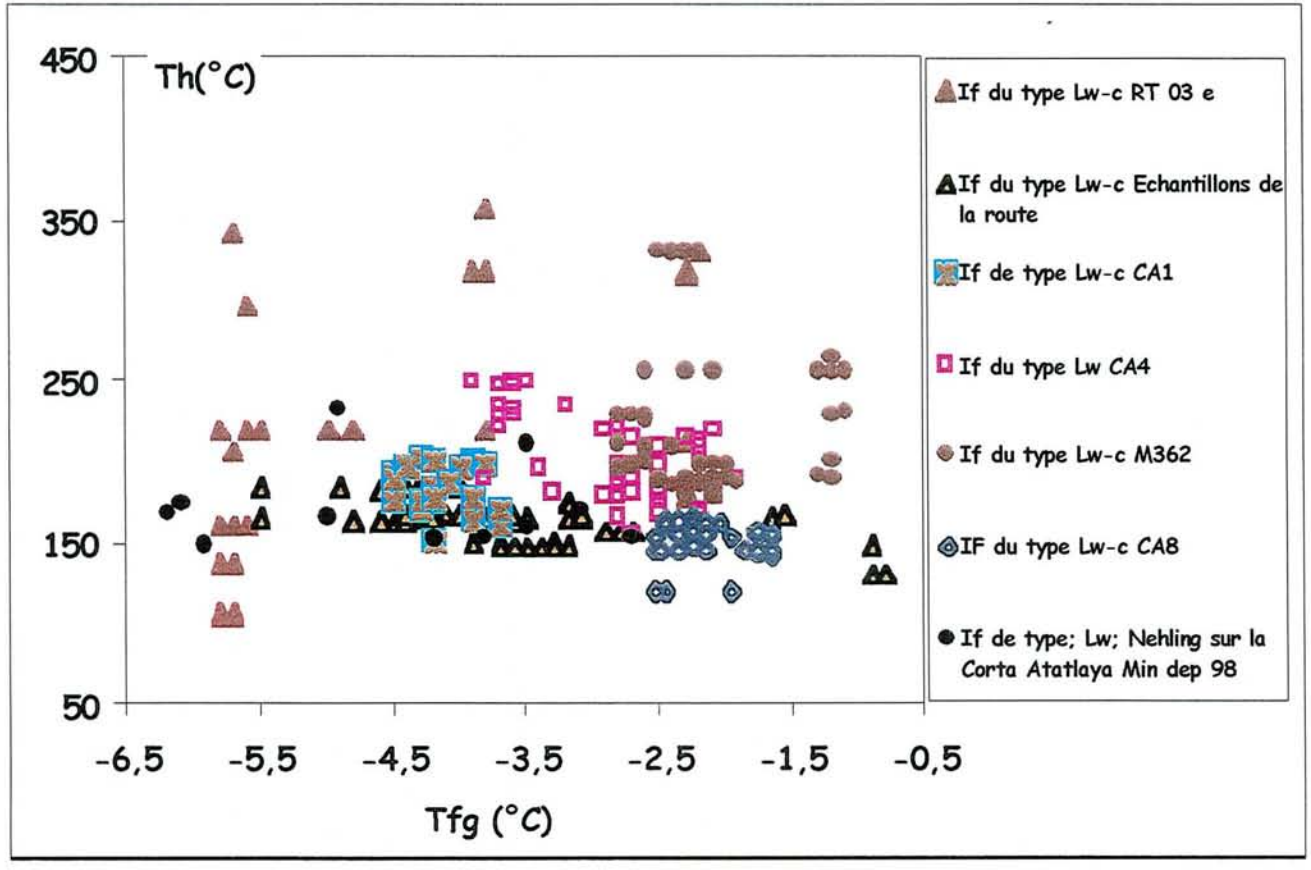


Figure IV-47 : Diagramme Tfg/Th des différentes inclusions fluides observées à Rio Tinto et à la Corta Atalaya

6. Conclusions

6.1. Les inclusions fluides synchrones de la formation des amas

Le quartz précoce QI antérieur à la déformation ne montre que des inclusions fluides décrépitées dispersées ou des inclusions plus tardives en plans, dont certains sont typiquement post-déformation. Parmi les séries de microfractures cicatrisées, soulignées par de nombreux plans d'inclusions fluides de très petites tailles, les inclusions peuvent être également décrépitées. Les inclusions fluides exhibent des morphologies « étoilées » ou à tendances annulaires, et s'entourent plus ou moins de nuages de petites inclusions typiques d'implosion par accroissement de la pression externe (Vityk et Bodnar 1995). Il en est conclu que les fluides présents dans les quartz les plus précoces ne sont pas étudiables, et que seuls les plans d'inclusions fluides d'origine plus tardive le sont dans ces quartz. L'information quant aux fluides synchrones des amas semble donc perdue.

6.2. Les inclusions fluides synchrones du métamorphisme rétrograde et de l'uplift

Une quantité significative d'inclusions aquo-carboniques a été identifiée dans les quartz précoces (en PIF) ou dans les quartz QII. Il s'agit de la première description de ce type de fluide dans la partie espagnole de la Province Ibérique. Ce type de fluide a par contre été identifié comme prédominant dans le gisement de Neves Corvo dans les quartz recristallisés au contact de la cassitérite et de la chalcopyrite post déformation (Moura et al., 1999; Noronha et al., 2001).

Seuls les fluides de type Lc-w de Virgen de la Pena et de La Zarza présentent des densités de la phase volatile importantes similaires à celles de Neves Corvo. Dans la plupart des autres échantillons, la densité de la phase volatile est faible ce qui explique que les gaz ne soient identifiés que par des clathrates en microthermométrie ou par l'analyse Raman. Ceci explique en grande partie que les travaux antérieurs sur la partie ibérique aient « manqué » l'identification de ces fluides.

L'hétérogénéité des quantités de phase volatile dans les inclusions aquo-carboniques reste difficile à expliquer dans la mesure où l'ensemble des séries a été soumis à chemin P-T comparable et que la plupart des formations contiennent des horizons avec de la matière organique (ou des graphitoïdes). Une raison probable réside dans le fait que la température a probablement atteint 250-300°C dans le métamorphisme prograde, puis une température probable de 350°C au cours de

l'uplift, soient des températures restant sensiblement au dessous de celles requises (environ 380-400°C d'après Ramboz et al., 1985, Dubessy et al., 1989) pour l'équilibre fluide–graphite qui génère les fluides à H_2O-CO_2-CH_4 observés de manière ubiquiste dans les terrains paléozoïques. Au dessous de cette température, les fluides sont à dominante aqueuse, avec une phase volatile de plus faible densité et soit à dominance de CH_4 dans le cas de présence de réducteur (graphite, ce qui peut être le cas des schistes noirs à graphite de RioTinto), soit à phase volatile de composition relativement hétérogène lorsque les milieux sont moins réducteurs. On trouve donc à la fois des fluides à CO_2-CH_4 avec des teneurs compatibles avec celles prédites par l'équilibre avec le graphite, soit des fluides enrichis en méthane le plus souvent lorsqu'ils sont pauvres en volatile (fluides de type Lw-c). Ces principales tendances sont montrées dans les deux diagrammes de synthèse CO_2-CH_4-N_2, et H_2O-CO_2-CH_4 (Figure IV-50).

Il est à noter qu'à Neves Corvo, une grande variabilité de la phase volatile a aussi été observée, avec des variations importantes dans les quantités de CH_4 (quantités non détectables à Neves, à plus de 30 moles% à Graça) qui sont à relier aux différences de distance aux schistes noirs (Noronha et al., 2001).

Les fluides aquo-carboniques montrent des salinités assez variables, chaque population étant caractérisée par une salinité sans logique apparente entre les groupes analysés. La variabilité des salinités, des fluides aquo-carboniques est comparable à celle des fluides aqueux (voir paragraphe ci-dessous) et révèle une hétérogénéité des mécanismes d'acquisition de la salinité de la partie aqueuse de ces fluides.

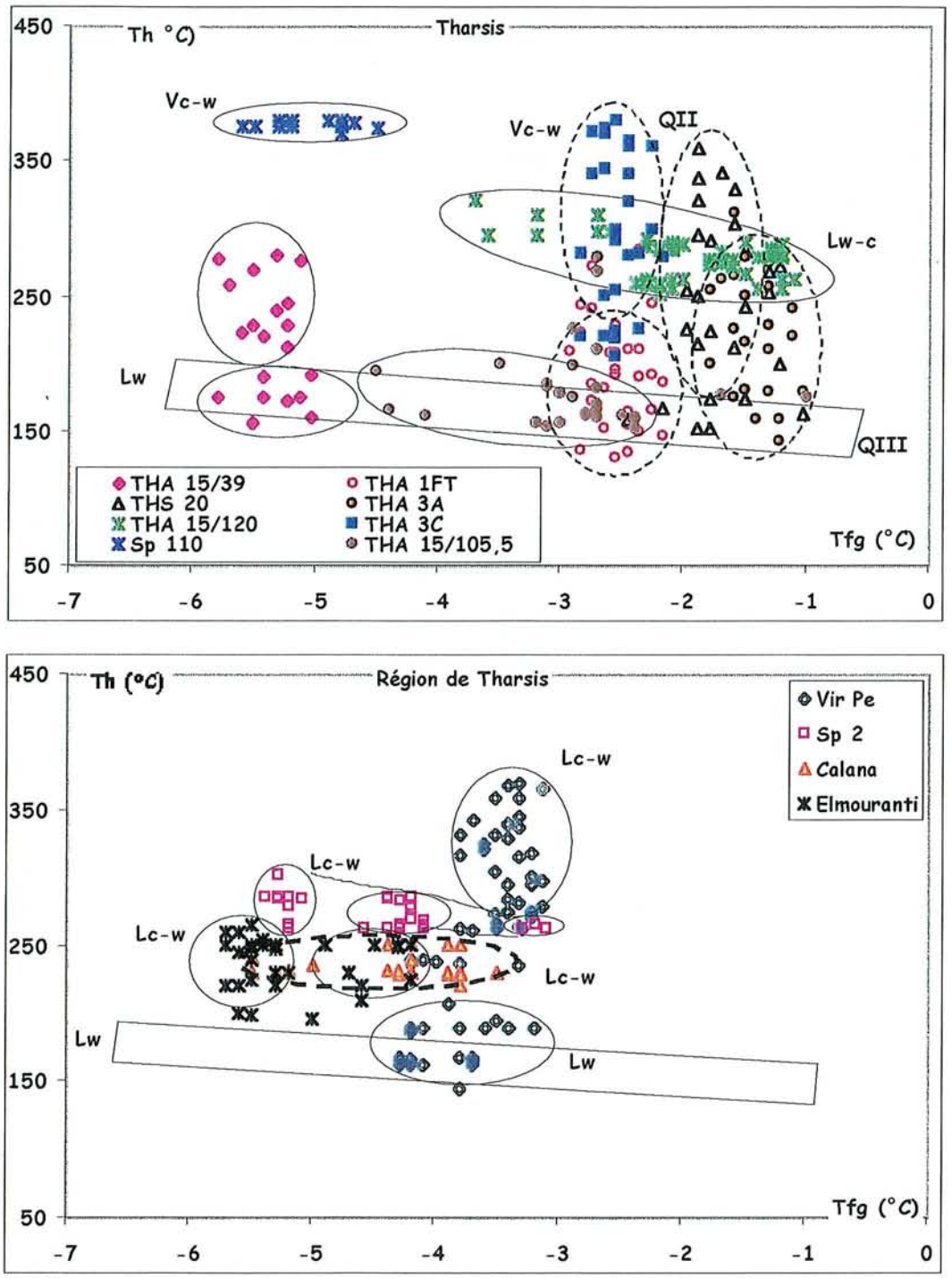


Figure IV-48 : Diagrammes de synthèse de Tfg/Th du gisement de Tharsis et de ses environs

Le domaine pour les fluides de type Lw est ce lui défini sur la région de Rio Tinto et de La Zarza (voir Figure IV-49).

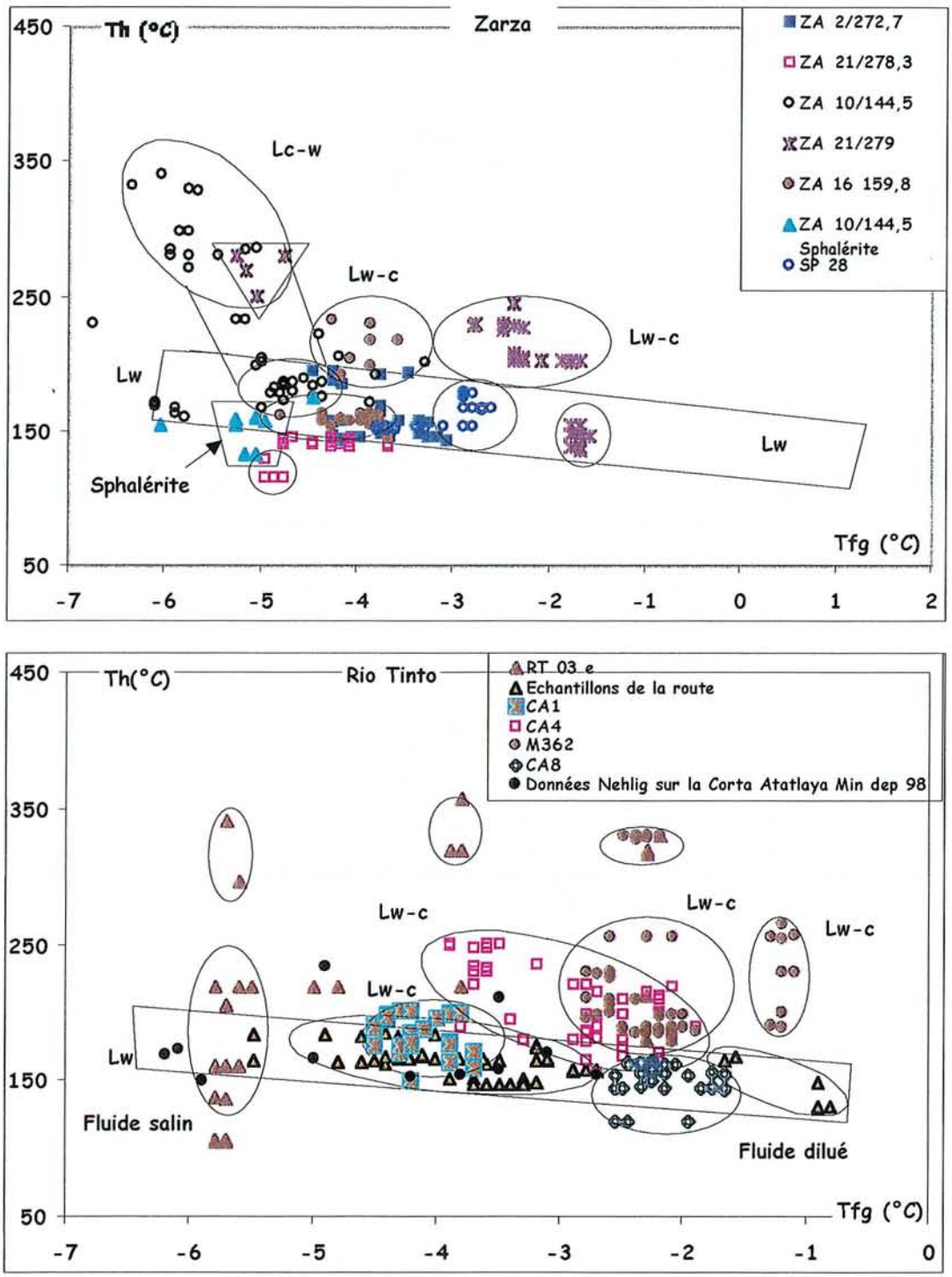


Figure IV-49 : Diagrammes de synthèse de Tfg/Th du gisement de Zarza et de Rio Tinto

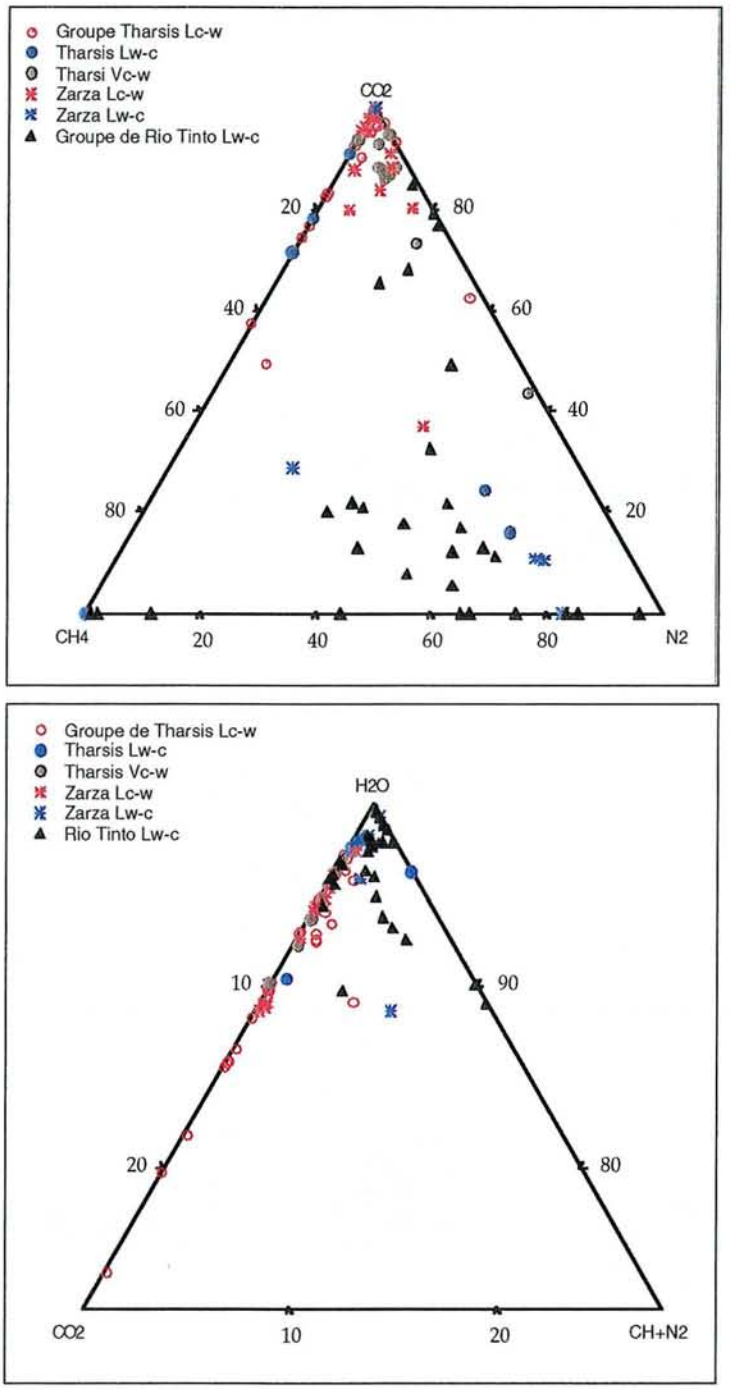


Figure IV-50 : Diagramme de synthèse de tous les gisements étudiés

7. Les inclusions fluides liées à la fissuration tardive et à la remobilisation des métaux

Le grand trait commun à l'ensemble des échantillons étudiés est le mélange entre les fluides issus du cycle précédent, et des fluides aqueux de plus faible température (Th de 150 à 200°C, voir interprétation-pression température dans le chapitre suivant) (Figure IV-48 et Figure IV-49). Ces fluides aqueux se mélangent de manière incomplète, les fluides résultant définissant une traîne de mélange entre :

- un pôle fluide de salinité « faible », proche de celle de l'eau de mer (2.5 à 3 % eq. NaCl),

- un pôle fluide plus salin, de salinité allant jusqu'à 9 % eq. NaCl soit environ 3 fois la salinité de l'eau de mer.

La formation du pôle salin reste difficile à évaluer, aucune évidence d'ébullition post-déformation n'étant identifiée. La libération par lessivage de stocks initiaux de chlore stockés depuis la formation des sédiments est abordée dans le chapitre suivant.

Le mélange entre les deux fluides est hétérogène et « échantillonné » de manière discrète lors de la cicatrisation des quartz (les différentes populations d'inclusions fluides définissent une traîne continue entre les deux pôles), ce qui implique l'absence d'homogénéisation du réservoir fluide.

La traîne de mélange est remarquablement similaire d'un gisement à l'autre (Tharsis, La Zarza, Rio Tinto) comme le montrent les 4 figures synthétiques suivantes (Figure IV-48 et Figure IV-49). Elle est absente cependant dans les échantillons de la région de Tharsis, où les fluides aquo-carboniques prédominent.

8. Caractérisation ionique des paléofluides

8.1. Sélection du matériel et analyse

Des fragments de quartz ont été triés sous la loupe binoculaire afin d'obtenir des fractions les plus pures possibles, supposées être dominées par une seule population d'inclusions fluides pour analyse.

La détermination de la paléochimie des fluides a été réalisée par écrasement de ces fragments et analyse des lixiviats d'inclusions fluides par plusieurs techniques analytiques (spectroscopie d'émission, chromatographie ionique, ICP AES). L'effort a porté également sur les traceurs conservatifs, qui ne fractionnent pas lors des processus de précipitation ou d'altération et qui gardent un message géochimique typique de la source du fluide. C'est le cas des halogènes (Br, Cl, I). Na, K, Li, F, Cl, Br, SO4 et I ont été analysés en collaboration avec David Banks à l'Université de Leeds.

Les quartz analysés ont été prélevés dans les différentes localités: La Zarza, Tharsis, Rio Tinto, Virgen de la Peña et des échantillons régionaux (Tableau 11). Les fragments de quartz (QI, QII et QIII) analysés étaient principalement dominés par des inclusions fluides aquo-carboniques Lc-w et Lw-c.

8.2. Traitement des données

Les données analytiques des paléofluides obtenues après écrasement ont été reportées dans différents diagrammes opposant des rapports cationiques. De plus, ces résultats ont été comparés à différentes compositions de fluides sélectionnés à titre de référence.

* *l'eau de mer* et sa composition lors de son évaporation (Fontes et Matray, 1993) ;
* *fluides de bassin pétroliers* (Carpenter et al., 1974, Kharaka et al., 1987, Bohlke et Irwin, 1992) ;
* *fluides profonds ayant interagi avec des roches (granites) à haute température :* fluides magmatiques des granites du Sud-Ouest de l'Angleterre (Yardley et al., 1993);

8.3. Composition des fluides

8.3.1 Teneurs en ions

Les fluides analysés présentent des salinités modérées et les teneurs en Cl varient de 0,4 à 1,3 mol/kg solution pour Tharsis et La Zarza. Elles sont du même ordre de grandeur à Rio Tinto, Virgen de la Peña, et pour les échantillons régionaux. Leur gamme de variations est moins étendue (Cl : 0,6 à 1,1 mol/kg solution). Les fluides sont dominés par le sodium dont les teneurs varient entre 0,25 et 1 mol/kg solution. Le potassium a également été analysé et les contenus sont de l'ordre de quelques dizaines de millimoles (10 à 80 mmol/kg solution).

Il est à noter la présence de Br, dont les teneurs varient de 0,2 à 9 mmol/kg solution, avec une majorité des teneurs comprises entre 0,2 et 4 mmol/kg solution. Les teneurs en SO_4 sont très variables et varient de 1 à 100 mmol/ kg solution. Les teneurs élévées en SO_4 (50 à 100 mmol/ kg solution) à La Zarza peuvent être expliquées par la présence de barytine à La Zarza dans la séquence minéralogique avec une possiblité de traces lors de l'écrasement des fragments de quartz.

8.3.2 Les rapports ioniques

Les paléofluides de Tharsis et La Zarza ont des rapports Na/K compris entre 12 et 30 pour la majorité avec cependant deux rapports élévés (48 et 80 pour deux échantillons à Tharsis) (Figure IV-51). Les rapports Na/Li sont très en faveur du Na et varient entre 120 et 400.

Des géothermomètres chimiques basés sur l'utilisation des rapports cationiques Na/K et Na/Li peuvent conduire à une estimation des températures de circulations des fluides (Verma et Santoyo, 1997). Les domaines de températures estimées sont probablement compris entre 200 et 300 °C. pour les échantillons de Tharsis (Figure IV-51

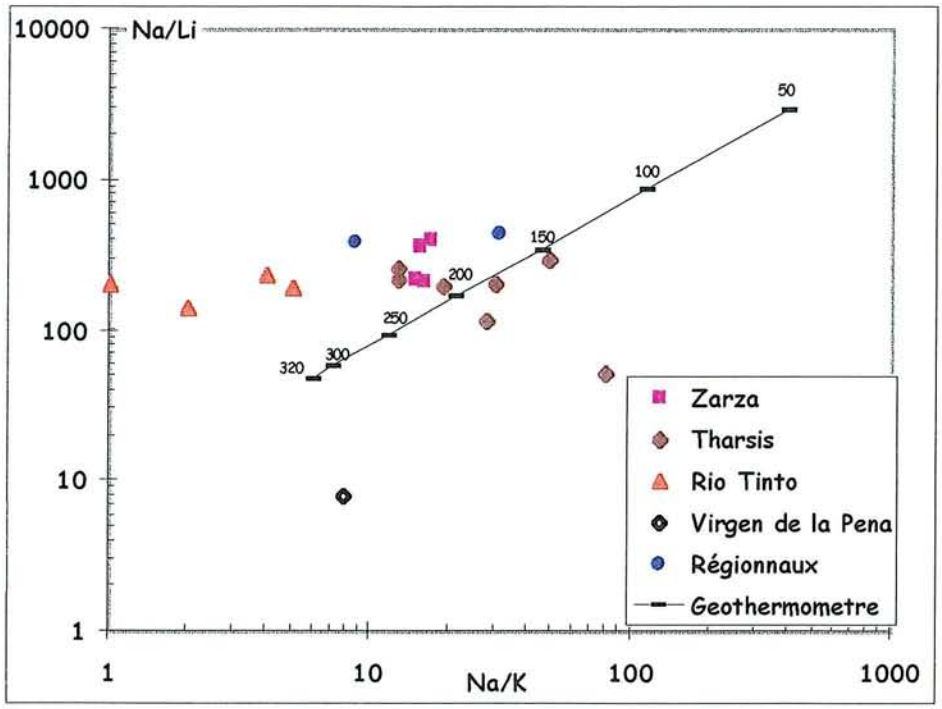


Figure IV-51 : Diagramme Na/Li-Na/K des inclusions fluides des différents gisements étudiés.

Les fluides ont des rapports Cl/SO_4 très variables qui résultent des teneurs en SO_4 très étalées également, Excepté pour ces faibles rapports, la majorité des données sont comprises entre 50 et 500. Ces valeurs de Cl/SO_4 sont significativement supérieures à celle de l'eau de mer.

Les fluides ont des rapports Cl/Br compris entre 150 et 1200 (Figure IV-52).

Le contenu en I n'a pu être déterminé systématiquement dans tous les échantillons. Les rapports I/Cl sont relativement différents selon les échantillons et varient d'un ordre de grandeur. Ils sont relativement élevés comparés aux compositions des fluides de référence reportés dans la littérature. Dans le diagramme Br/Cl versus I/Cl, les points représentatifs se placent dans un domaine proche de celui des fluides de bassins pétroliers. Les rapport Br/Cl sont proches de ceux observés dans le bouclier baltique Canadien (Figure IV-53).

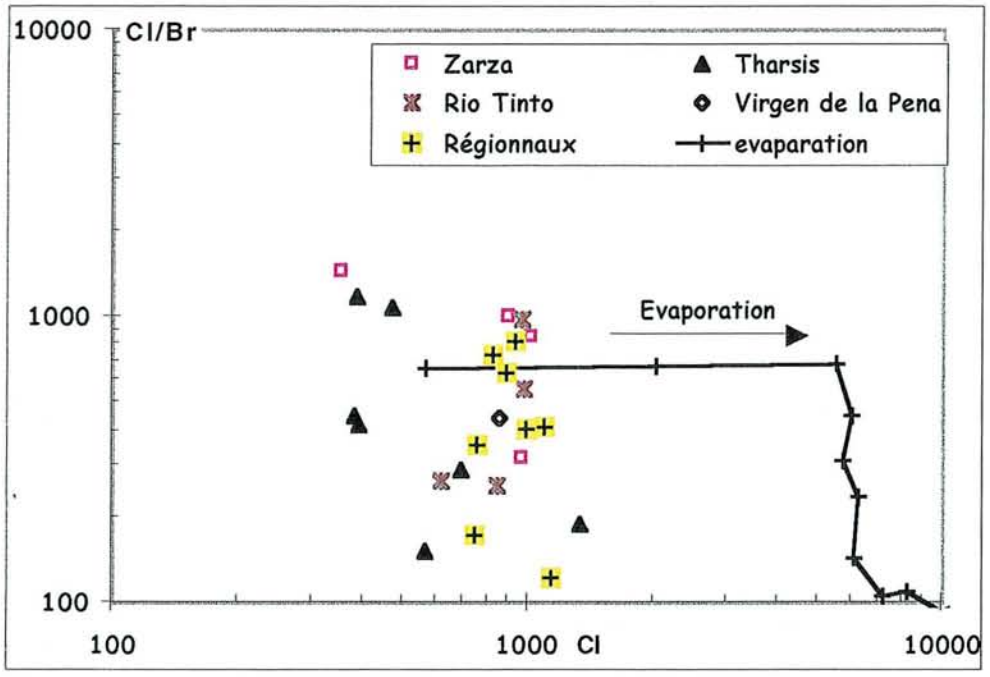


Figure IV-52 : Diagramme Cl/Br-Cl des fluides des différents gisements étudiés

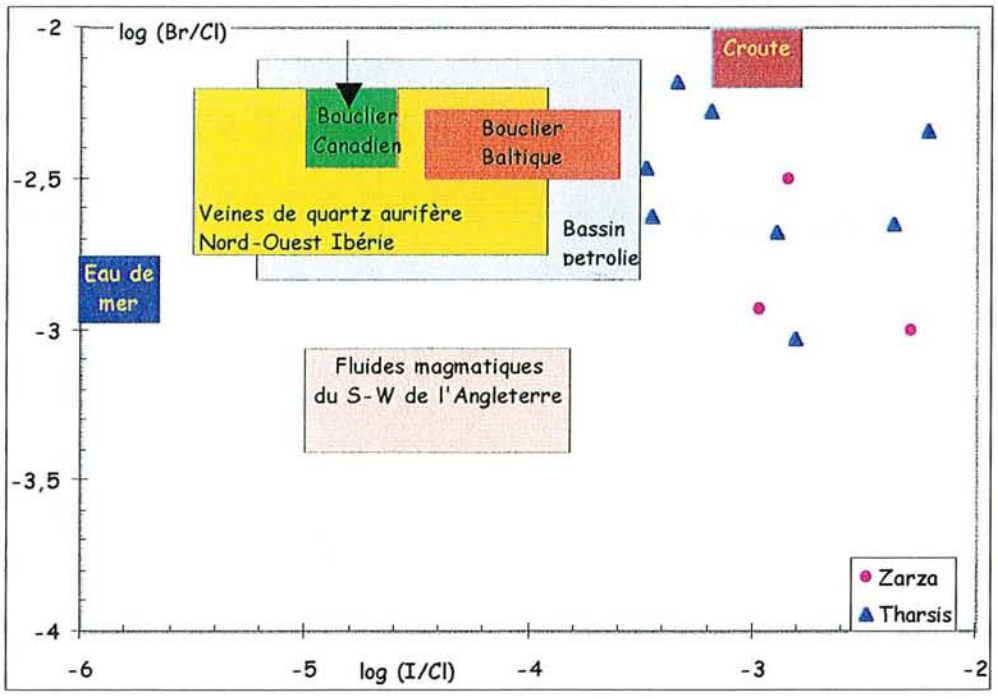


Figure IV-53 : Diagramme bilogarithmique représentant les rapports des halogènes Br/Cl et I/Cl des inclusions fluides étudiées à Tharsis et à La Zarza

		Na	K	Li	F	Cl	Br	SO4	I	Na/K	Na/Li	Cl/SO4	Cl/Br	I/Cl	Log (Br/Cl)	Log (I/Cl)
ZARZA	ZA 21-270.5	589,4	36,8	2,8		897,8	0,9	52,5	4,6	16,0	214,3	17,1	1008,8	0,00507	-3,00	-2,30
	ZA 21-272.7	829,5	53,6	2,3	1,2	1011,4	1,2	15,4	1,1	15,5	362,9	65,8	853,1	0,00106	-2,93	-2,97
	ZA 21-278.3	762,1	44,9	1,9	25,9	965,8	3,0	93,3	1,4	17,0	396,0	10,4	318,9	0,00144	-2,50	-2,84
	ZA 21-279.2	238,5	16,0	1,1	21,3	354,1	0,2	109,0		14,9	216,0	3,2	1444,0		-3,16	
THARSIS	THA-MCO1	369,8	13,2	3,2	11,0	691,2	2,4	5,6	0,2	27,9	117,0	123,3	291,8	0,00033	-2,47	-3,48
	THA-MCO3	379,0	12,7	1,9	3,2	468,4	0,4	2,0	0,7	29,9	201,0	234,6	1076,8	0,00154	-3,03	-2,81
	THA 4 Qz	331,7	17,6	1,7	5,9	381,1	0,8	2,7		18,9	195,5	140,2	454,1		-2,66	
	THA 4 Dol	254,1	5,3	0,9	0,2	388,0	0,9	1,1	0,1	48,4	294,1	356,8	420,1	0,00035	-2,62	-3,46
	THA 5	375,3	29,4	1,7	2,0	386,3	0,3	2,0		12,8	222,1	194,8	1185,5		-3,07	
	THA 15-30.2	1007,8	79,3	3,9	0,9	1335,1	7,1	5,2	0,9	12,7	261,7	254,7	188,8	0,00065	-2,28	-3,19
	THA 15-120	484,8	6,1	9,4	2,1	568,6	3,8	1,0	0,3	79,9	51,4	571,2	151,0	0,00045	-2,18	-3,34
RIO TINTO	RT-2	791,6	52,5	3,9	4,9	962,8	1,0	33,8		15,1	204,1	28,5	982,7			
	CA-1	921,4		6,6	1,5	1083,8	2,6	20,4			139,3	53,2	422,4			
	CA-3	875,4				976,9	1,7	60,0				16,3	564,0			
	CA-4	628,8	20,8	2,7	1,2	836,1	3,3	22,8		30,2	229,9	36,7	255,7			
	CA-8	561,8	4,5	3,0		617,3	2,3	10,1		123,9	190,0	61,4	266,7			
VIRGEN PENA	Virgen-Pen	461,9	58,3	57,3	1,8	854,5	1,9	18,6	3,6	7,9	8,1	46,0	443,2	0,00425	-2,65	-2,37
REGIONAUX	km-156	524,1	60,5	1,4	2,7	740,0	4,3	6,9		8,7	387,0	107,8	171,3			
	km-157	536,1	17,3	1,2		752,9	2,1	4,5		31,0	441,3	167,1	355,3			
	km-164	696,5		1,5		1092,3	2,7	5,1			468,3	212,9	410,8			
	SP-8	1420,2	70,9		13,1	822,3	1,1	27,2		20,0		30,2	732,5			
	SP-28	845,1			1,0	886,6	1,4	6,1				146,2	635,1			
	SP-110	606,8				1131,0	9,3	72,3				15,6	121,2			
	SP-115	2098,7				987,6	2,5	43,2				22,9	400,2			
	SP-120	1111,1				931,2	1,1	64,6				14,4	822,1			

Tableau 11 : Compositions des fluides (en mmoles) obtenues par analyse après écrasement-lessivage

9. Source des fluides : Analyses isotopiques des quartz associés aux minéralisations

9.1. Données isotopiques

Environ 70 analyses isotopiques de l'oxygène ont été réalisées par S. Fourcade (Université de Rennes) sur les trois types de quartz définis sur des bases pétrographiques et de typologie des inclusions fluides et réparties sur l'ensemble de la province pyriteuse: Tharsis, La Zarza, Rio Tinto, échantillons «régionaux» de l'environnement de ces gisements. Dans un but de comparaison, des données isotopiques ont été acquises dans un esprit similaire sur la partie portugaise de la chaîne (Neves Corvo, Lagoas Salgadas). On doit noter que la plupart des données isotopiques publiées jusqu'à présent dans la littérature et concernant les silicates ont été réalisées sur des échantillons globaux. Dans notre cas, en raison de la grande complexité texturale, les études isotopiques ont porté aussi bien sur des échantillons globaux que sur des micro-prélèvements de lames épaisses précédemment étudiées pour les inclusions fluides.

Les résultats obtenus ne confirment pas les données antérieures de la littérature en particulier la dichotomie annoncée par Halsall et Sawkins (1988) pour la zone de Rio Tinto. Selon ces auteurs, le $\delta^{18}O$ du quartz des stockwerks synchrones des VMS serait de l'ordre de + 8.2 à 13.2‰ /SMOW tandis que les valeurs supérieures à cette gamme (> +15‰) caractériseraient les quartz tardifs et d'origine métamorphique.

Nos données illustrent deux types de comportement: a) les quartz réputés impliqués dans la formation de stockwerks minéralisés (La Zarza) sont trés homogènes avec des valeurs autour de +15.8 à +16‰, valeurs sensiblement conservées au niveau des quartz que les études d'inclusions fluides identifient comme remobilisés dans le metamorphisme. A Lagoas Salgadas, des valeurs d'environ + 15‰ caractérisent aussi tous les faciès (quartz fibreux, quartz hérités en mosaïque et quartz néoformés, ces derniers seulement présentant en partie des valeurs plus élevées autour de +16‰). Seuls les quartz métamorphiques à inclusions aquo-carboniques (contexte métamorphique de haute température) présentent des valeurs de $\delta^{18}O$ compris entre 12.9 et 13.6‰. Dans tous les autres cas, (Tharsis, Corta Atalaya de Rio Tinto), on observe une forte variabilité des compositions isotopiques entre +10 et +19‰. Cette variabilité est attribuable en partie à l'intime association

entre les quartz hérités et néoformés et en partie à la recristallisation partielle des quartz Q1 en régime métamorphique/hydrothermal. On retrouve cette variabilité, hors des gisements, dans des veines et lentilles de quartz métamorphiques à l'échelle régionale: +10.9 à +20‰.

L'ensemble de ces caractéristiques isotopiques est globalement peu compatible avec un modèle unitaire de cristallisation des quartz des stockwerks à partir de fluides d'origine marine. Dans les gisements de la province pyriteuse, on ne peut donc pas faire abstraction de l'impact des fluides métamorphiques sur les caractéristiques des veines. De surcroît, le degré de ré-équilibration isotopique est très variable d'un cas à l'autre, ce qui traduit vraisemblablement une grande hétérogénéité du degré d'ouverture aux fluides, lors du métamorphisme rétrograde des séries.

9.2. Evolution générale de la nature des fluides

L'ouverture des systèmes par connexion entre les réseaux micro- et macrofracturés caractérise l'épisode final de l'uplift. Cette décompression et ouverture des systèmes a amené à mettre en contact les fluides résiduels du métamorphisme rétrograde, avec un réservoir superficiel de fluides aqueux.

Cette connexion avec les réservoirs superficiels, bien connue dans l'Europe Varisque, produit l'envahissement des réseaux microfissurés par des fluides plus superficiels, plus ou moins équilibrés avec les roches encaissantes.

Les fluides ont des rapports Cl/Br très variables compris entre 150 et 1200. Les caractérsitiques Br/Cl ;I/Cl, placent les fluides (sur échantillon global) dans un domaine proche de celui des fluides de bassins pétroliers et du bouclier baltique (fluides profondément équilibrés avec des roches crustales). Les rapports I/Cl et Br/Cl relativement élevés indiquent probablement des interactions fortes avec les matières organiques, seules matières susceptibles de fractionner ou relâcher des éléments au comportement réputé « conservatif »(c .à.d . non fractionné par les réactions avec les phases minérales).

L'ensemble des données acquises indique que les fluides du métamorphisme rétrograde sont responsables d'une recristallisation partielle et inhomogène des silicates (quartz, en particulier, chlorite, phengite étant probablement plus

profondément affectés par les recristallisations en climat métamorphique).
L'épisode final se caractérise lors de l'ouverture et de la décompression du système par la venue de fluides dilués, probablement d'origine météorique qui interagissent avec les formations métamorphiques, ce qui produit une modification importante de leurs caractérstiques isotopiques. Un mélange se produit avec les fluides aqueux, ayant perdu leur composante volatile issue de l'évolution des matières organiques au pic du métamorphisme (par démixion aux pressions faibles, et par baisse de température).
Lors de cet épisode, les fluides ont interagi avec des stocks élémentaires présents dans les roches (chlore en particulier), et les ont lessivé de manière relativement hétérogène, ce qui aboutit par absence d'homogénéisation du réservoir fluide à une gamme étendue de chlorinité. L'origine du chlore du pôle salin est difficile à évaluer : saumures contenues dans la microporosité (eaux marines ou diagénétiques, eaux enrichies en chlore lors de phénomènes d'ébullition syn-stockwerk) et non expulsées lors du métamorphisme (?), interaction avec des formations évaporitiques (non connues), ...
Les mélanges de fluides de salinités distinctes, et le refroidissement des fluides sont probablement à l'origine du dépôt des métaux mobilisés lors de la microfissuration, et du passage de fluides de l'épisode tardif (basse pression). Les métaux comme Cu ou Zn sont en effet très sensibles aux modifications de la force ionique des fluides (baisse de chlorinité) lors de la dilution par les fluides les plus froids. L'évolution générale du comportement de l'or, moins sensible aux variations de salinité dans ce système a été étudiée en détail par le groupe de Toulouse et Clermont-Ferrand dans le cadre du GdR. Un résumé de leurs travaux est donné ci-après.

CHAPITRE V

Reconstitution P-T-X des fluides et modèle de dépôt de l'or

V. EVOLUTION P-T-X

1. Calcul des isochores des inclusions fluides-Principe

1.1. Fluides aquo-carboniques

L'estimation des propriétés pression-température des inclusions fluides aquo-carboniques a été réalisée dans un système H_2O-CO_2-CH_4-N_2-NaCl en utilisant les données V-X obtenues par spectroscopie Raman et par microthermométrie. Les isochores ont été calculés grâce à l'équation d'état de Bowers et Helgeson (1983) révisée par Bakker (1999), ou celle de Kerrick et Jacobs (1981) et Jacobs et Kerrick (1981) en utilisant un logiciel informatique mis au point par Dubessy (1984) et Dubessy et al. (1987, 1989) pour le système H_2O-CO_2-CH_4.

Ces différents calculs permettent d'obtenir des isochores en tenant compte des incertitudes sur les fractions volumiques d'eau. Ces isochores ont pour point bas, le couple pression-température d'homogénéisation globale de l'inclusion, quand elle a pu être mesurée, qui définit les conditions P-T minimales de piégeage. Des données supplémentaires sont nécessaires pour contraindre les conditions P-T réelles de piégeage des inclusions fluides.

1.2. Variation de la quantité de H_2O dans une même génération d'inclusions fluides

Il a été observé dans les gisements de Tharsis et de La Zarza la coexistence d'inclusions fluides aquo-carboniques riches en gaz, mais qui contiennent des quantités significatives d'eau, et d'inclusions fluides riches en eau, mais contenant de petites quantités de volatils. Les inclusions qui semblent optiquement dépourvues d'eau contiennent souvent plusieurs pour-cents d'H_2O et sont généralement moins abondantes que les inclusions riches en eau (Lw-c et Lc-w). Ceci entraîne de grandes variations de densité et des isochores différents pour ces inclusions dans les mêmes échantillons. Les variations dans la quantité d'eau des inclusions fluides aquo-carboniques peuvent être dû à plusieurs phénomènes (Cathelineau et al, 1993) :

* un piégeage hétérogène d'inclusions carboniques et de liquides aqueux, lorsque les couples P-T sont ceux de la fenêtre d'immiscibilité entre H_2O et CO_2.

* un piégeage successif de fluides de plus en plus enrichis en eau sous des conditions de pression différentes (dilution du pôle aquo-carbonique).

* une perturbation des inclusions fluides précoces par des phénomènes post-piégeage tels que la contamination partielle d'inclusions fluides carboniques (±H2O) par des fluides aqueux sous l'effet d'une intense microfissuration et intersection des réseaux de microfissures (cf chapitre fluides).

* une fuite d'eau le long de dislocations sous un régime de déformation ductile (Hollister, 1990 ; Bakker and Jansen, 1990).

En l'absence d'évidence d'ébullition, le couple température-pression de piégeage d'un type de fluide aquo-carbonique est généralement difficile à estimer. D'autres données que les données microthermométriques et Raman sont nécessaires pour déterminer les conditions réelles de piégeage des fluides.

1.3. Fluides aqueux

Les pressions minimales de piégeage et les isochores des inclusions fluides aqueuses ont été calculées à partir des données de Zhang et Frantz (1987) pour le système (H_2O-NaCl).

Mis à part les problèmes de variations de la quantité d'eau dans des inclusions fluides, des problèmes analytiques et des incertitudes peuvent intervenir dans le tracé des isochores et les estimations des pressions. L'estimation du rapport eau/gaz à partir de la charte de Roedder (1972) n'est pas précise. Le calcul des isochores pour des quantités d'eau estimées à ± 5%, à l'aide de cette charte, montre que l'incertitude est dans le pire des cas de l'ordre de 80 MPa et est en moyenne de 10 à 40 MPa. Elle augmente avec la température et la quantité d'eau dans les inclusions fluides (isochores redressés).

2. Limites inférieures et supérieures des températures et pressions

2.1. Limites inférieures

Température et pression : La température d'homogénéisation (Th) globale contraint la pression et la température minimale de piégeage. Cependant, les Th ne sont pas toujours faciles à saisir en raison de la décrépitation fréquente aux hautes températures et de la petitesse des inclusions fluides. Les températures

maximales des fluides aquo-carboniques considérés comme les plus tardifs peuvent éventuellement servir à contraindre les couples pression-température minimaux de piégeage des fluides qui leur sont postérieur, en supposant l'absence de recharge thermique.

2.2. Limites supérieures

Les températures maximales de piégeage des fluides aquo-carboniques peuvent être contraintes par certains assemblages minéraux, notamment l'absence de biotite qui est en général déstabilisée à une température inférieure à 400-425 °C (Frey et al., 1980).

Les pressions maximales peuvent être dérivées de la considération de certains assemblages minéralogiques. La description dans la zone sud-ibérique par Munha de l'assemblage prehnite-pumpellyite comme typique des conditions de métamorphisme hercynien dans la zone d'étude permet de limiter la pression maximale à environ 300 MPa. (limite supérieure du domaine de stabilité de l'association).

3. Contraintes sur les températures réelles de piégeage

Les conditions P-T réelles de piégeage des fluides aquo-carboniques peuvent être contraintes par l'intersection des isochores d'inclusions fluides supposées synchrones, ou par l'utilisation de certains géothermomètres ou géo-thermobaromètres :

* dans le cas des fluides associés à des dépôts de phengites, l'intersection des isochores des inclusions fluides avec les courbes P-T déduites du contenu minimal et maximal en silicium des phengites (Velde, 1965) permet de contraindre un domaine de température et de pression de piégeage des fluides. L'intersection entre l'isochore moyen d'un type de fluide et la courbe P-T déduite de la composition moyenne des phengites donne un couple P-T moyen de piégeage d'un type de fluides donné.

Dans le cas des chlorites, les teneurs en Aliv de ces minéraux sont corrélées à leur température de formation (Cathelineau, 1988). Ainsi, l'utilisation des températures estimées à partir des relations geothermométriques déduites des compositions chimiques des chlorites permet de contraindre les conditions de piégeage des fluides associés à la cristallisation de ces minéraux.

* Les chlorites en fissures ont des températures de cristallisation qui varient entre 280 °C et 340 °C, déduites de l'utilisation des géothermomètres (Cathelineau, 1988).

4. Estimation des conditions P-T de piégeage des fluides dans les gisements étudiés.

4.1. Région de Tharsis

Les fluides aquo-carboniques dans la zone de Tharsis sont représentés par 3 types de fluides : Lc-w , Vc-w, et Lw-(c).

4.1.1 Virgen de la Pena

Les inclusions fluides observées dans les quartz recristallisés de la zone Virgen de la Peña sont de type Lc-w. Les pressions minimales de piégeage sont relativement variables et sont estimées entre 100 et 260 MPa pour des températures minimales de piégeage comprises entre 285 et 300°C. Les contraintes minéralogiques, notamment l'instablité totale de la biotite et les contraintes de températures relatives aux réactions minéralogiques suivantes : Chl + Kf = Mu+ Bi, ou Sti + Mu= Bi + Mu conduisent à estimer une température maximale de piégeage de 400-420°C. Les pressions maximales correspondantes sont comprises entre 150 et 380 Mpa (Figure V-1).

Si l'on considére de plus une pression maximale de l'ordre de 300 Mpa (voir ci-dessus), l'absence de démixion du fluide carbonique (fluide piégé dans le domaine à une phase, au delà de l'isoplèthe correspondant à une fluide H_2O-CO_2-NaCl pour lequel la proportion de CO2 est d'environ 10 moles%) et les températures d'homogénéisation allant jusqu'à 300°C, un premier domaine P-T peut être évalué pour les fluides Lc-w, qui se caractérise par une grande amplitude de pression liée à une grande variation dans la densité des fluides. Les pressions les plus fortes déduites des inclusions les plus denses sont en accord avec les pressions maximales supposées (autour de 300 MPa).

Il y a peu de contraintes sur l'évolution ultérieure vers les fluides aqueux. Il est possible de supposer que ces fluides plus tardifs ont été piégés une fois le système décomprimé, c'est à dire à des pressions voisines de celles déduites des isochores des inclusions Lc-w les moins denses (50 à 150 MPa). A 50 MPa, la correction de pression

amènerait à estimer les températures de piégeage minimale des fluides aqueux de l'ordre de 20 à 35°C supérieur à la Th, soit des températures de 170 à 235°C.

4.1.2 Calana et El Mouranti

Les fluides observés dans les échantillons régionaux de type Lc-w montrent des conditions minimales de piégeage différentes selon les localités. A Calana, les températures minimales de piégeage des inclusions analysées par Raman sont comprises entre 230 et 255 °C ce qui permet d'estimer des pressions minimales dans la gamme 120-180 MPa. Si l'on considère la Th maximale enregistrée en microthermométrie (260°C), une pression maximale de 300 MPa, et les isochores correspondant aux densités minimales et maximales, alors une fenêtre P-T relativement bien définie est obtenue, avec des pressions de 180 Mpa à 300 MPa, et des températures de 260 à 350°C, soit un domaine légèrement décalé par rapport au domaine Prehnite-Pumpellyite vers de plus hautes températures (Figure V-2).

A El Mouranti, le couple Pression-Temperature minimal est 20-50 MPa et 260-265°C. Si l'on considère que les roches ont subi une histoire relativement similaire à celle de Calana, et que l'on utilise une limite supérieure de 350°C, alors la pression maximale est de 180-200 MPa. Il est intéressant de noter que les pressions de piégeage seraient pour El Moranti beaucoup plus basses qu'à Calana, ce qui implique entre les deux piégeages de fluides une baisse de pression importante, d'environ 100 MPa (si T= 300°C) ce qui correspond à un « *uplift* » de 3 km si les pressions sont de type lithostatique. Un groupe d'isochore correspondant enfin à des inclusions ayant des isochores encore plus bas, ne peut être interprété que pas une chute supplémentaire de pression couplée éventuellement à une élévation de température.

Les inclusions aqueuses couvrent un domaine assez large de Th qui encadre les inclusions aquo-carboniques. Avec les mêmes raisonnements que pour Virgen de la Peña, l'ensemble des isochores implique une chute importante de la température d'environ 350°C à 210-240°C pour les fluides aqueux de Th basses, si la pression reste comprise entre 50 et 100 Mpa.

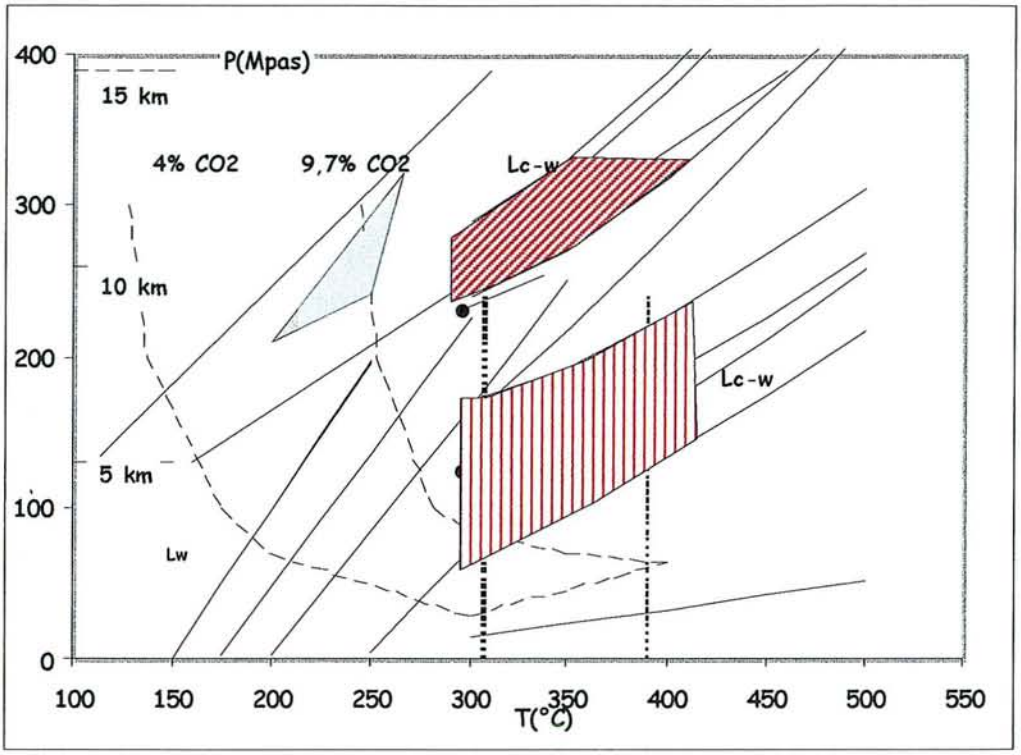


Figure V-1: Isochores représentatifs des chemins pression-température des fluides dans le gisement de Virgen de la Peña

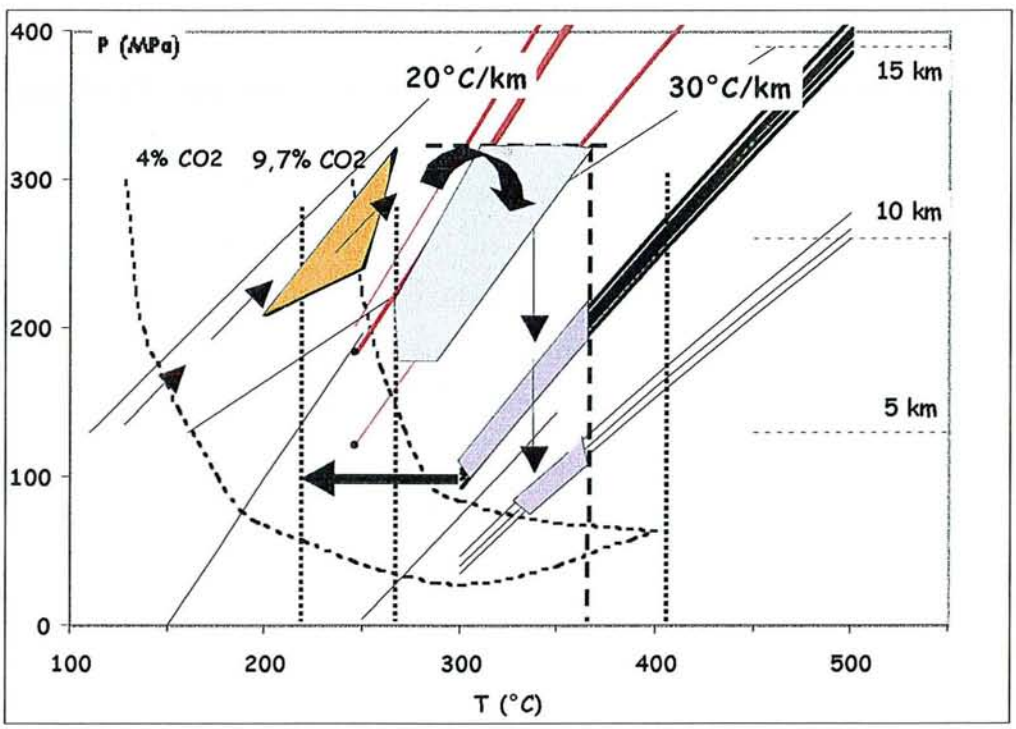


Figure V-2 : Isochores représentatif des chemins pression-température des fluides dans le gisement de Calana et d'Elmouranti

4.1.3 Gisement de Tharsis

* Les inclusions fluides Lc-w et Lw-c couvrent un domaine vaste de conditions de pression et température similaire aux inclusions déjà décrites de Virgen de La Peña, Calana et El Mouranti. Si les raisonnements sont du même type que pour les exemples précédents, la considération de ceux-ci permet par ailleurs de mieux contraindre l'évolution spécifique de Tharsis. Les inclusions Vc-w présentent des températures minimales de piègeage qui varient entre 205 et 380°C. Les pressions correspondantes sont comprises entre 30 et 120 MPa, ce qui implique de nouveau des phénomènes importants de décompression (Figure V-3).

Les inclusions fluides Vw-c (caractérisées par des isochores bas) appartiennent probablement à un événement relativement tardif, qui est très contraignant quant aux domaines de pression (pression de 20 (à 300°C) à 50 MPa, pour une température maximale de 400°C, sachant qu'une inclusion homogénéise à 380°C). L'évolution de pression correspond non seulement à un « *uplift* » important mais aussi à un changement du régime de pression, qui probablement devient de type hydrostatique (3-5 km de profondeur).

Les fluides aqueux Lw présentent des températures minimales de piégeage comprises entre 150 et 280°C. Si les pressions correspondantes sont de l'ordre de celles des inclusions les plus tardives (Vc-w) soient quelques dizaines de MPa (< 50 MPa), alors les conditions de température couvrent un domaine allant de 300°C à 160 °C, ce qui atteste d'un refroidissement important du système (Figure V-3).

Si l'on considère l'ensemble des données obtenues sur la région de Tharsis (incluant Virgen de la Pena, Calana, El Mouranti) (Figure V-4) une évolution relativement bien définire de la pression et de la température est obtenue, avec un abaissement graduel de la pression à température légèrement augmentante de 250°C à 360-380°C. Il est remarquable de noter que les champs de composition obtenus pour les phengites donnent des contraintes de température et de pression (d'après Massone et Schreyer, 1987) compatibles avec la plupart des isochores de Tharsis. Par ailleurs, l'utilisation du géothermomètre basé sur Al(IV) sur les chlorites fibreuses de Tharsis donne des températures de l'ordre de 310-320°C qui intersectent une partie des domaines P-T définis pour cette région.

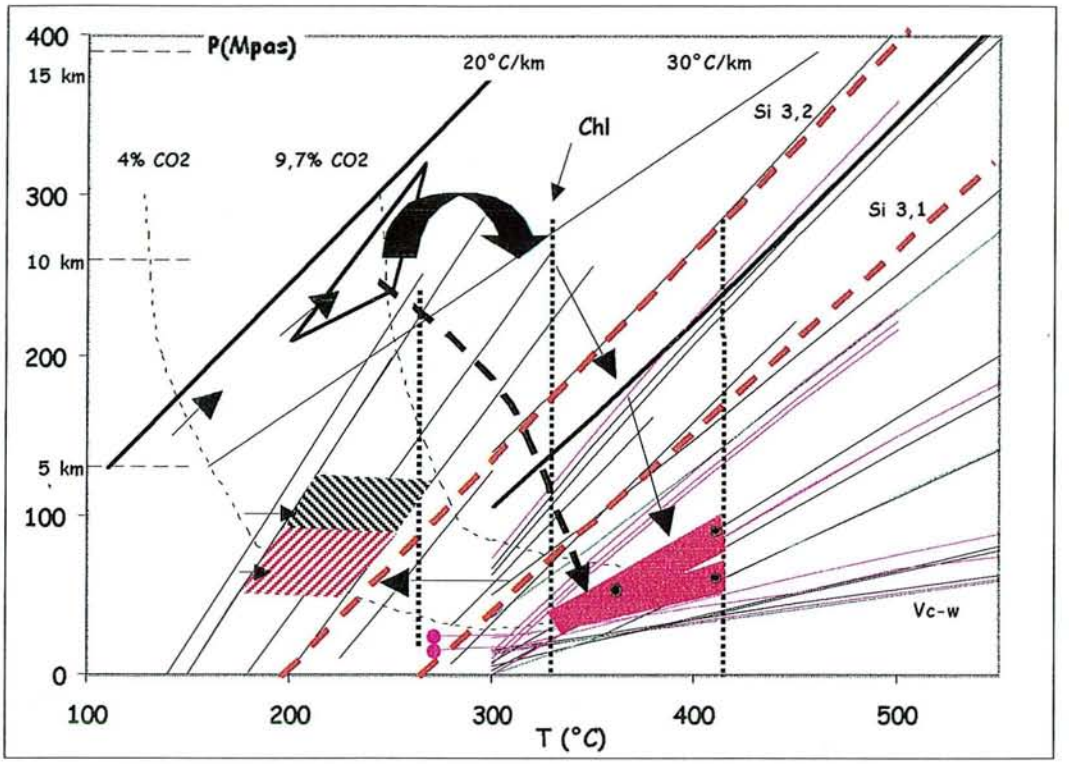


Figure V-3 : Isochores représentatifs des chemins pression-température des fluides obsrevés à Tharsis.

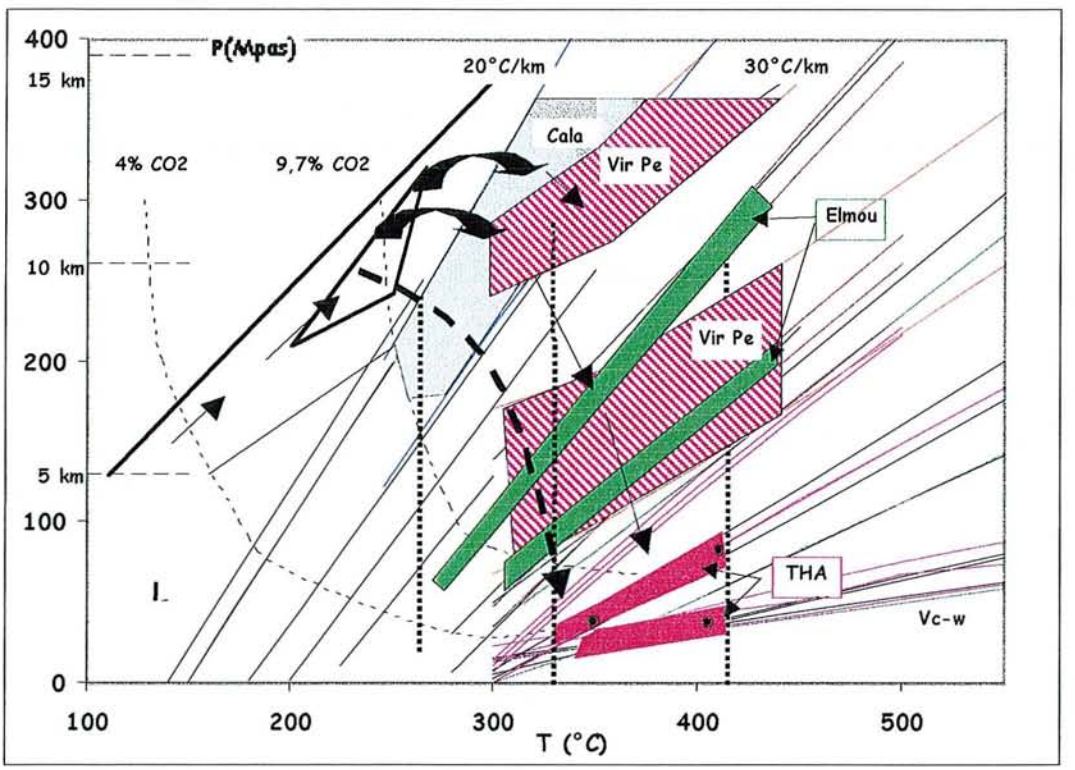


Figure V-4 : Isochores représentatifs des chemins pression-température des fluides obsrevés dans le groupe de Tharsis

4.2. Gisement de la Zarza

Les fluides aquo-carboniques dans le gisement de La Zarza sont représentés par 2 types de fluides : des inclusions fluides Lc-w et Lw-c.

Les températures minimales de piégeage sont comprises entre 250 et 300°C pour les inclusions Lc-w, ce qui conduit à une estimation des pressions minimales de l'ordre de quelques dizaines de MPa à 100 MPa.

Les conditions minimales de piégeage pour les inclusions Lw-c et contenant des proportions relativement importantes de CH_4 et N_2 sont plus élevées que celles relatives au type Lc-w et sont respectivement T : 230-280°C et P : 50-100 Mpa (Figure V-5).

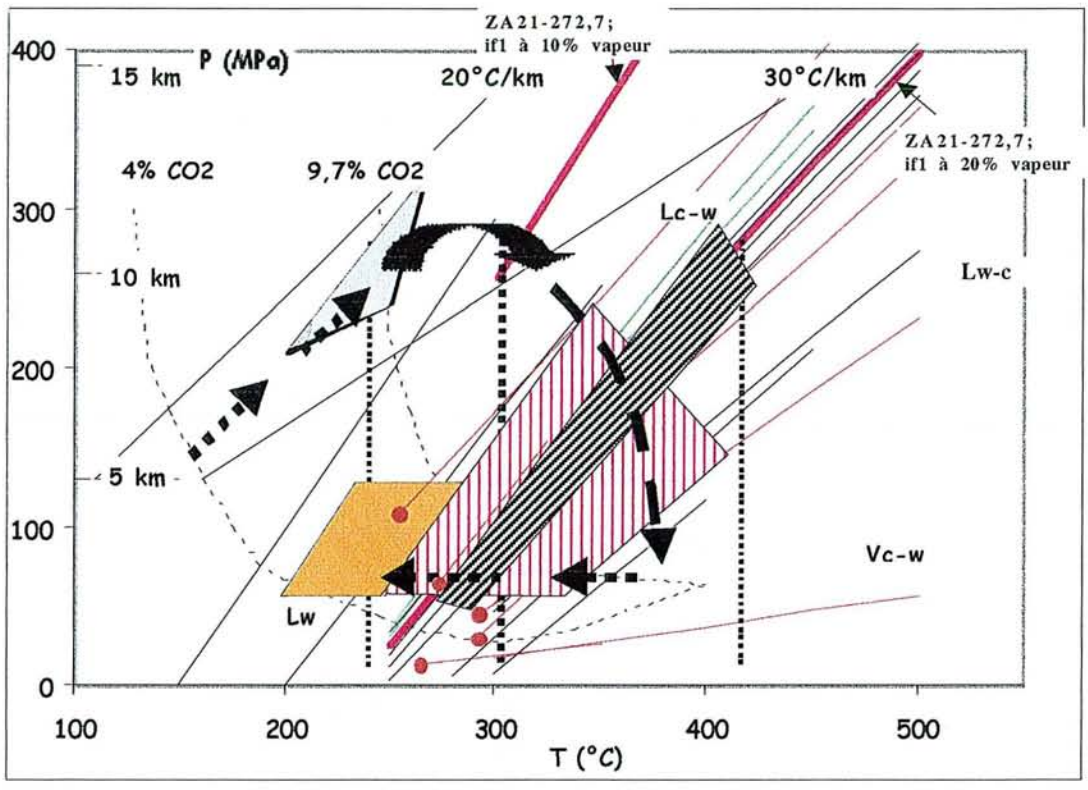


Figure V-5 : Isochores représentatif des chemins pression-température des fluides observés à La Zarza.

4.3. Région de Rio Tinto

Les inclusions fluides observées dans la zone de Rio Tinto sont pour la plupart de type Lw-c ou Lw -(c). Elles sont caractérisées par des isochores redressés proches de ceux des inclusions aqueuses (Figure V-6) (pour des Th couvrant un assez vaste champ). Les températures minimales de piégeage sont relativement variables mais atteignent 300 °C. Ces données apportent beaucoup moins de contraintes P-T que les données acquises sur la région de Tharsis. Il est à noter un second groupe d'inclusions de type Lw-c, mais relativement peu abondantes dont les Th sont observées entre 310 et 340°C. Les pressions minimales de piégeages sont alors élevées de l'ordre de 160 MPa. Quelques inclusions fluides Vc-w (caractérisées par des isochores bas) appartiennent probablement à un événement relativement tardif, qui est de nouveau comme à Tharsis très contraignant quant au domaine de pression (pression de 30 à 40 MPa, pour une température minimale de 320°C (une inclusion homogénéise à 320°C) et de température maximale de 400°C). L'évolution de pression peut correspondre comme dans la région de Tharsis non seulement à un uplift important mais aussi à un changement du régime de pression, qui probablement devient de type hydrostatique (3-5 km de profondeur avec des pressions de 30 à 50 MPa).

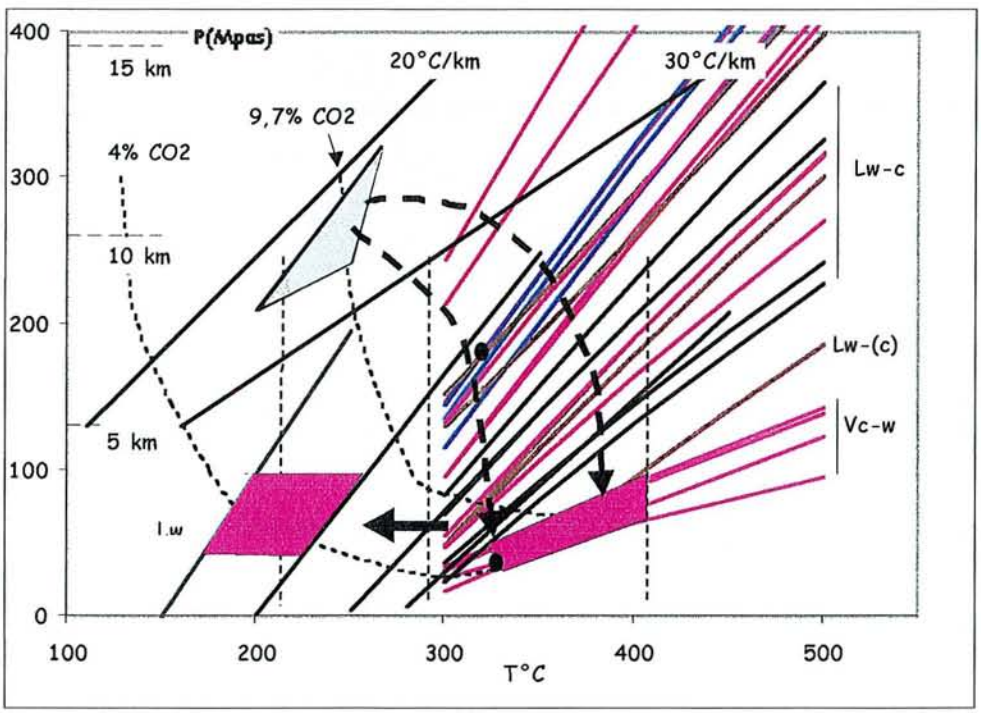


Figure V-6 : Isochores représentatif des chemins pression-température des fluides observés à Rio Tinto.

5. Conclusions

La province ibérique a subi une évolution P-T-X caractérisée probablement par un enfouissement avec métamorphisme prograde jusqu'au faciès prehnite –pumpelleyite sous un gradient thermique d'environ 30°C/ km.

Les inclusions aquo-carboniques les plus denses sont compatibles avec la pression maximale du domaine faciès prehnite–pumpelleyite, et des températures égales ou légèrement supérieures.

L'essentiel des fluides piégés dans les quartz QII montrent une évolution à pression décroissante, et température soit sub-constante soit légèremente augmentant, balayant un domaine de pression considérable depuis des pressions de type lithostatique sous des enfouissements de l'ordre de 10-12 km jusqu'à des pressions intermédiaires. Cette évolution peut être interprétée comme liée à un uplift du socle jusqu'à des profondeurs de l'ordre de 3 km. Les pressions et températures de la fin de l'épisode aquo-carbonique sont assez singulières, car très basses (30 à 70 Mpa) ceci pouvant correspondre à une décompression généralisée par déformation cassante et connexion avec les réservoirs superficiels, avec des pressions devenant hydrostatique sous des enfouissements faibles (3-5 km).

Les pressions de l'épisode final (polymétallique) sont difficiles à estimer précisément. Elles peuvent être comprises entre des pressions de type hydrostatique correspondant à l'épisode précédent (30-50 MPa, soit 3-5 km d'enfouissement), et des pressions lithostatiques aux mêmes profondeurs (80 à 130 MPa).

6. Modélisation des conditions de dépôt de l'or : Application aux gisements de la Province Sud-Ibérique (contribution de l'équipe B. Moine-F. Gibert aux travaux du GdR sur l'Ibérie).

Ces résultats ont été obtenus dans le cadre du programme de recherche du GDR métallogénie par B. Moine (Toulouse) et F. Gibert (Clermont Ferrand) et sont repris tels qu'ils ont été présentés par leurs auteurs. Les gisements de la province sud ibérique ont été choisis comme première application à un cas naturel de modélisation thermodynamique des conditions de dépôt de l'or.

Cette première application est basée sur la séquence paragénétique et sur les caractéristiques des inclusions fluides des gisements de la Province Sud-Ibérique. Les paragenèses polymétalliques tardives incluant l'or des gisements de Tharsis et de La Zarza se seraient formés autour de 200°C et de 500 bars. Les paragénèses aurifères comprennent la pyrite, l'arsénopyrite et la blende comme minéraux principaux. D'autres minéraux (sulfures et sulfosels de Cu, Pb et Bi) n'apportent guère de contraintes physico-chimiques supplémentaires.

Le diagramme log(fH2) vs log(aH2S) (Figure V-7) est l'équivalent à plus basse température (200°C) de celui tracé à 350°C. Dans ces conditions, la solubilité de l'or pour le tampon PPM est environ 100 fois plus faible. Pour transporter plusieurs dizaines de ppb d'or, le fluide minéralisateur doit avoir une composition nettement à l'écart de PPM : aH2S autour de 10^{-3} au lieu de 10^{-4} pour ce tampon. Dans ces conditions, l'espèce AuHS(H2S)3° est largement dominante dans un fluide à l'équilibre avec QMF. Les analyses de la blende montrent des concentrations molaires en FeS de 3 à 6% à Tharsis et de 2.4 à 10% à La Zarza. Les valeurs de log(fH2) sont donc approximativement contraintes entre les isoplèthes 3 et 10% représentées dans le diagramme. On voit qu'il sera intéressant de rechercher d'éventuelles zonalités dans les variations de la composition de la blende pour tenter de définir des variations dans le temps de la solubilité de l'or.

L'étude des inclusions fluides montre que la précipitation de l'or semble être en relation avec le mélange de deux fluides : un fluide aqueux L1 de salinité élevée

(environ 9% eq. NaCl) à une température proche de 200°C et un fluide aqueux L2 peu salé (2.7% eq. NaCl) à environ 170°C.

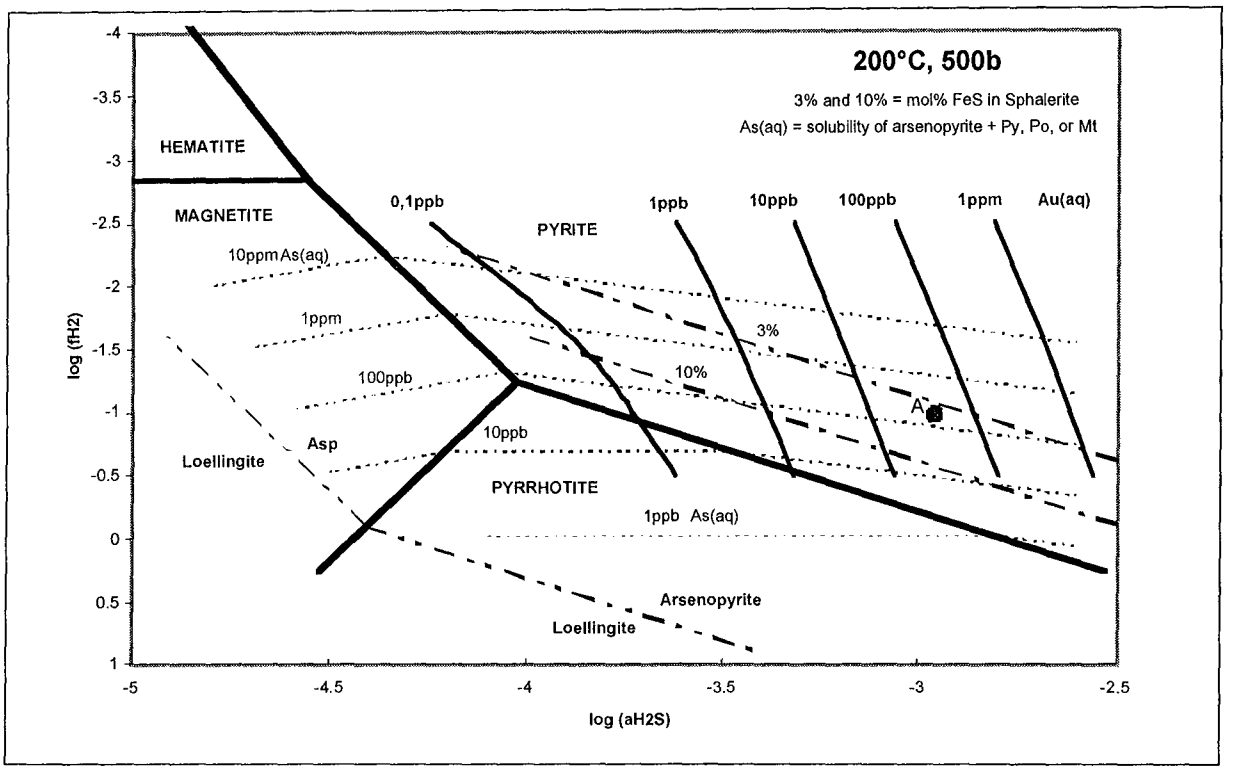


Figure V-7 : Diagramme Log(fH_2) vs Log(aH_2S) à T = 200°C et P = 500 bars. (A) correspond à la composition du fluide considéré dans le cas des gisements Sud-Ibériques.

On vérifie que la variation de salinité n'influe guère sur la solubilité de l'or. Les paramètres contrôlant la précipitation du métal sont la baisse de la température et les variations des concentrations en H_2S et H_2 lors du mélange.

On a pris l'exemple d'un fluide L1 à 200°C, saturé avec la pyrite et situé en (A) dans la Figure V-7. Pour ces valeurs de fH_2 et aH_2S, il contient 42 ppb d'or aqueux (AuHS(H2S)3° dominant) à saturation avec l'or cristallin. Son mélange avec de l'eau pure à 170°C entraîne une baisse progressive de température et une dilution, notamment un abaissement des concentrations en H_2 et H_2S.

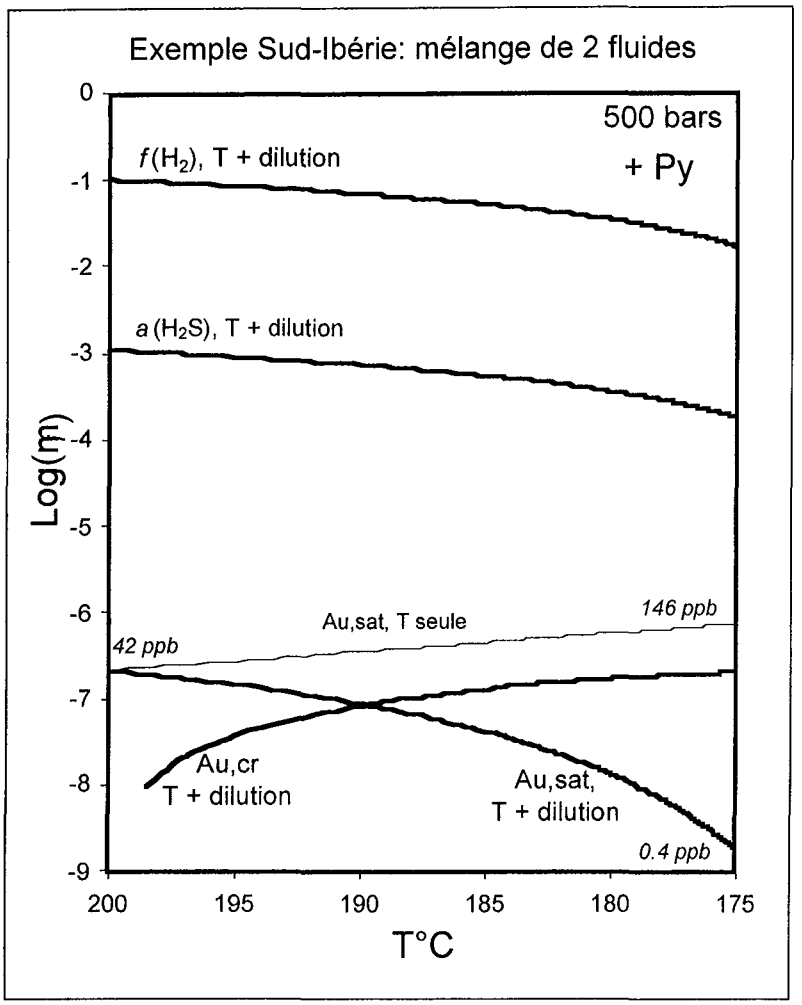


Figure V-8 : Effet du mélange de deux fluides à des températures différentes (fluide L1, (A) saturé en or, à 200°C ; fluide L2 à 170°C, dépourvu d'or et de H_2S) sur la solubilité de l'or (courbes renforcées). La courbe fine montre l'effet de la seule baisse de température.

La Figure V-8 présente les variations de fH_2 et aH_2S ainsi que celles de la solubilité de l'or en fonction de l'abaissement de la température de 200 à 175°C dans le fluide à l'équilibre avec la pyrite. Si le fluide L1 subit seulement un abaissement de la température, sans mélange avec L2, la solubilité de l'or augmente de 42 ppb à 200°C à 146 ppb à 175°C. Par contre, si l'on combine dilution et abaissement de température, la solubilité passe de 42 à 0.4 ppb, ce qui montre que la précipitation de l'or est essentiellement due à la baisse de l'activité de H2S lors de la dilution. L'abaissement de la température tend à augmenter la solubilité si bien qu'un processus de dilution isotherme serait nettement plus efficace que celui que l'on a envisagé.

En prenant L2 complètement dépourvu de H_2S, on a choisi un cas extrême de sorte que les résultats sont à nuancer. Cependant on a une idée de l'efficacité du processus. On doit évidemment considérer un fluide L1 sous-saturé en or. S'il contenait, par exemple, 20 ppb d'or, le dépôt aurait commencé à un certain taux de mélange mais le processus aurait été tout aussi efficace.

Conclusion Générale

VI. IMPORTANCE DE L'EVENEMENT TECTONO-METAMORPHIQUE VARISQUE

1. Les minéralisations polymétalliques et la place de l'or dans les séquences paragénétiques

Dans tous les échantillons étudiés, qu'ils soient issus d'amas ou de leur stockwerks ou des encaissants, les évènements tectonométamorphiques varisques sont facilement reconnaissables comme le montrent les textures mylonitiques dans les veines de quartz précoces et les effets de pressions sur les sulfures. Il est alors possible de définir les associations minéralogiques, anté-, syn- et post-cinématiques.

- l'assemblage précoce (syn-VMS) consiste en l'association pyrite + quartz + chlorite.

- l'assemblage polymétallique, sphalérite – chalcopyrite – galène s'est formé pendant les évènements post-cinématiques.

Trois générations de quartz ont été différenciées :

- QI, quartz précoce en « stockwerk » probablement liés aux VMS, affecté par les épisodes tectono-métamorphiques varisques

- QII, fibres de quartz résultant d'effet de pression observé autour de la pyrite et en fente de tension se forme durant les épisodes de déformation.

- QIII, quartz clair montrant des figures de dissolution et de rares micro-veines associés aux sulfures polymétalliques, à la chlorite et aux carbonates tardifs.

La distinction des types de quartz, et des phyllosilicates associés (chlorite, phengite) permet de replacer les différents types de fluides identifiés sous forme d'inclusions par rapport à l'évolution de la déformation et des évènements métamorphiques.

Les circulations hydrothermales qui ont accompagné la fin de la déformation et du métamorphisme varisque se sont donc traduites par l'importance des redistributions d'éléments polymétalliques dans les stockwerks. Initialement, seule une (faible) partie du stockwerk sulfuré (à quartz pyrite) contenait des minéraux polymétalliques et avait donc valeur de zone d'alimentation. Les associations polymétalliques précoces semblent en fait restreintes à des faciès particuliers :

- « Silicatado » de La Zarza, zone silicifiée précoce à réseaux de barytine et pyrite, où la présence (d'ailleurs non systématique) de sphalérite (± chalcopyrite ± galène) est attestée. Faciès carbonatés de La Zarza et de Tharsis, où la présence

précoce de minéraux d'arsenic (cobaltifère à Tharsis, arsénopyrite à La Zarza) est également démontrée.

A la suite de la redistribution varisque, les minéraux polymétalliques sont présents partout, et on peut penser que, comme récemment décrit à Neves Corvo (Noronha et al, 2001), les concentrations en cuivre et bismuth observées vers la base des amas sont en fait le fruit de la circulation tardive. On peut enfin remarquer que, malgré leurs positions structurales différentes, dans deux unités distinctes (Tharsis étant dans l'unité inférieure et La Zarza dans l'unité supérieure), l'évolution tardi à post-cinématique des deux gisements est fondamentalement la même.

2. Conditions P-T-X

Bien que l'on observe des inclusions fluides primaires dans le quartz précoce Q1 (zone de croissance préservée), ces inclusions ont implosé durant les évènements tectono-métamorphiques varisques. Par conséquent, l'information relative au dépôt des sulfures massifs a été perdue.

Tous les fluides observés sont post-cinématiques et s'observent soit en plan d'inclusions fluides, soit en inclusions fluides primaires dans le quartz QI ou QIII. La plupart des inclusions fluides sont aqueuses, cependant on observe des inclusions aquo-carboniques de faible densité, dans l'environnement proche de la minéralisation et des inclusions carboniques triphasées à CO_2 dominant dans l'environnement régional dans les zones de quartz recristallisé associées à la paragenèse à chlorite-phengite (Virgen de la Pena).

En ce qui concerne les circulations fluides régionales, des fluides à $CH_4 - N_2 \pm CO_2$, ont été observées autour du gisement de Rio Tinto, et de Tharsis (région de Virgen de la Pena, Calana, et El Moranti).

Les inclusions fluides aquo-carboniques triphasées associées à la paragenèse à chlorite phengite présentent des températures d'homogénéisation allant jusqu' à 350°C. Les inclusions fluides aquo-carboniques de faible densité de phase volatile observées à Tharsis et La Zarza dans les quartz QII-QIII montrent des salinités modérées et des température d'homogénéisation variable entre 180 et 380°C. Les pressions de piégeage couvrent un domaine assez considérable qui ne peut s'interpréter que par l'enchaînement de deux tendances évolutives générales :

- la décompression généralisée liée à l'uplift soit un passage de pressions lithostatiques de 300 MPa, correspondant à des enfouissements de l'ordre de 11 à 12 km de profondeur, qui est peut être isotherme si elle est suffisamment rapide, soit à température croissante si l'on tient compte des contraintes apportées par les domaines P-T dérivés des données des inclusions fluides, ce qui atteste d'une recharge thermique lors de l'uplift,

- une seconde tendance qui peut être interprétée comme l'enregistrement d'un processus de décompression depuis une profondeur initiale de l'ordre de 6 km (1,6 kbars) avec un passage de conditions lithostatiques à des conditions hydrostatiques.

Deux tendances évolutives sont ensuite distinguées :

- Les inclusions fluides aqueuses (QII-QIII) précoces présentent des salinités relativement étalées (5 à 9 % poids eq. NaCl) et des températures d'homogénéisation comprises entre 150 et 385°C, ce qui implique des phénomènes de mélange entre deux pôles fluides dès les stades de dilution et de refroidissement. Ceci peut correspondre au refroidissement du système à basse pression depuis des températures d'environ 380°C jusqu'à 250°C, après uplift et décompression jusqu'à des pressions hydrostatiques ou intermédiaires.

- une seconde tendance montre des variations de salinité avec des fluctuations faibles de températures d'homogénéisation.

Ceci s'observe clairement pour les fluides piégés dans le quartz QIII et la sphalérite et par conséquent est donc à mettre en relation avec le dépôt de l'association polymétallique chalcopyrite –galène (Au). Le stade final de cristallisation de la sphalérite (± galène et chalcopyrite ± Au) se caractérise en effet par une tendance de dilution entre un pôle dilué (salinité de quelques % poids eq. NaCl et Th d'environ 150°C) et un pôle salé (15% poids eq. NaCl et Th voisine de 180-200°C). Le piégeage à des pressions supposées de type hydrostatique se réalise à des températures de l'ordre de 170 à 240°C. Venant en fin de refroidissement du système, les mélanges sub-isothemes de fluides de salinité distinctes ont pu avoir un rôle important sur les dépôts des sulfures, et de l'or tardif (cf. modèle proposé par B. Moine et F. Gilbert).

3. Origine des fluides

Les analyses des fluides et des quartz porteurs permettent les conclusions suivantes :

❶ Les fluides synchrones de l'amas sont en grande partie perdus, qu'ils aient été piégés ou non sous forme d'inclusions fluides. La déformation a eu pour effet d'expulser et de libérer les fluides des inclusions initiales. Il est probable qu'une partie du stock chlore lixivié par les fluides du métamorphisme rétrograde soit issus du micro-piégeage des fluides marins initiaux, et qui ont évolué en condition de diagenèse thermique , d'enfouissement, puis de métamorphisme.

❷ Lors du pic du métamorphisme, l'équilibre entre les fluides existants (expulsion par enfouissement, déshydratation des argiles des sédiments de type argillites actuellement sous la forme de shales, plus ou moins graphiteux) et les matières organiques ayant subi diagenèse et métamorphisme (bitumes et graphitoïdes) conduit à la genèse de fluides aquo-carboniques, comme dans la plupart des terrains de même type soumis au métamorphisme hercynien (sédiments paleozoïques du nord de la chaine varisque : Portugal, Espagne, Bretagne, Massif central, Boiron et al., 1992, Doria, 1999, Guedes, 2001).

❸ Lors de l'uplift hercynien, un accroissement de la température permet de maintenir les équilibres dans le système C-O-H. Cependant dans un grand nombre d'échantillons, les fluides aquo-carboniques se caractérisent par une faible densité de la phase volatile ce qui indique une faible disponibilité de CO_2 et CH_4. Ceci peut être lié à une insuffisance de production de volatiles (trop faible quantité de matière organique ? ; maturation déjà atteinte, ou absence d'équilibre eau-graphite, les températures étant essentiellement inférieures à celles généralement nécessaires pour l'équilibre (plus de 380°C, Ramboz et al., 1985)). A cela se superposent des phénomènes de mélange avec des fluides à prédominance aqueuse.

❹ Les rapports ioniques montrent que les fluides observées diffèrent significativement de l'eau de mer et des fluides associés à des granites. Ils s'apparentent à des fluides de bassins sédimentaires (log (Cl/Br) est compris entre –3 et –2,7). Il est probable que les eaux marines piégées dans les sédiments ont évolué lors de l'enfouissement et que les fluides du métamorphisme rétrograde ont en partie remanié les stocks chlore issus de la diagenèse thermique, puis du métamorphisme des sédiments. Les tendances de mélange observées dans les stades post-uplift indiquent que trois pôles fluides peuvent être distingués :
① les fluides résiduels du métamorphisme

② un pôle relativement salin, dont l'origine n'est pas complètement élucidée (ébullition des fluides à basse pression et forte température, après l'uplift et le passage à des conditions hydrostatiques ?, ou résidus des stades primaires (saumures d'origine hydrothermale stockées dans les sédiments),
③ un pôle aqueux de très faible salinité, souvent indicateur de réservoir superficiel, sinon météorique.

L'ensemble de caractéristiques isotopiques des quartz est, par ailleurs, globalement peu compatible avec un modèle unitaire de cristallisation des quartz des stockwerks à partir de fluides d'origine marine. Dans les gisements de la province pyriteuse, on ne peut donc pas faire abstraction de l'impact des fluides métamorphiques sur les caractéristiques des veines. De surcroît, le degré de ré-équilibration isotopique est très variable d'un cas à l'autre, ce qui traduit vraisemblablement une grande hétérogénéité du degré d'ouverture aux fluides, lors du métamorphisme rétrograde des séries.

En raison des faibles perméabilités, les quantités de fluides percolant étaient probablement faibles, ce qui explique :
④ l'absence de remaniement et lessivage des éléments métalliques sur des distances importantes par rapport aux concentrations initiales,
⑤ l'absence d'homogénéisation isotopique des quartz recristallisés lors des stades II et III,
⑥ l'absence d'empreintes préservées des fluides aqueux dilués de caractéristiques strictement météorique, ce qui implique une interaction forte avec les roches encaissantes (fort rééquilibrage isotopique des eaux de recharge d'origine superficielle).

4. Comparaison avec les autres gisements de la Ceinture Pyriteuse

Les observations montrent qu'en ce qui concerne les stockwerks, les gisements de Tharsis et de La Zarza sont beaucoup plus modifiés par les évènements tectono-métamorphiques varisques qu'il n'a été dit jusqu'à présent. A la faveur de la perméabilité créée par la déformation ductile et surtout ductile-fragile, des circulations de fluides pénétratives ont sensiblement modifié la minéralogie des

stockwerks, par recristallisation et surtout, en apportant des métaux. C'est en effet le plus souvent au stade post-cinématique qu 'apparaissent les sulfures polymétalliques (Cu-Pb-Zn-Bi), que s'exprime l'arsénopyrite et que l'on voit l'or. Il ne s'agit pas d'une simple redistribution de ces éléments en fonction de la plus avec la plus ou moins grande ductilité de minéraux porteurs (Tornos et al. 1998), car, quand ces minéraux étaient présents dans la paragenèse antécinématique (syn-amas), les preuves de leur existence sont parfaitement préservées (porphyroclastes et recristallisations syn-cinématiques).

Dans tous ces gisements, aucun témoin des circulations fluides associées au dépôt des sulfures massifs n'est préservé, la majorité des inclusions fluides ayant implosé. Ces fluides n'ont donc pas survécu aux conditions pression température du métamorphisme durant les événements varisques.

La succession de migration fluides observée qui commence par des circulations à haute pression de fluides aquo-carboniques suivies par des fluides aqueux de salinité variable est en bon accord avec les données acquises dans le gisement de Neves Corvo (Moura et al., 1997 ; Noronha et al, 2001). Les fluides observés dans le quartz QIII sont très comparables à ceux qui sont décrits dans le gisement de Aznalcollar (Almodovar et al., 1998) et ceux décrits à Rio Tinto (Nehlig et al., 1998), mais où ils ont été considérés comme typiques des conditions de formation des amas.

Ce sont les évènements fluides notamment les plus tardifs qui sont à notre sens responsables des dépôts d'associations poly-métalliques, et non des manifestations terminales de l'activité hydrothermale syn-sédimentaire, comme présentaient Marcoux et al. (1996).

VII. CONCLUSIONS

Les circulations de fluides mis en évidence dans les gisements de Tharsis et de Zarza (province de Huelva) par la présence de colmatage de drains anté-, syn- à post déformation à toutes échelles (fentes à quartz, fractures, ...) témoignent notamment à l'échelle microscopique d'une évolution pluriphasée des assemblages sous l'effet de modifications des paramètres physico-chimiques lors de la succession d'évènements fluides et de déformation qui incluent :

i) les stades de mise en place des amas,

ii) l'enfouissement , la déformation et le métamorphisme lors des stades tardi-hercyniens, puis

iii) l'exhumation du socle (phases terminales du métamorphisme rétrograde tardi-hercynien).

Si les grands ensembles pétrologiques ne sont pas modifiés profondément (amas, stockwerks précoces), la déformation et la recristallisation sous l'effet du chemin prograde et rétrograde conduisent à tout un ensemble de modifications texturales très significatives , et à des mobilisations de métaux, sur des distances difficiles à définir, probablement restreintes, mais qui amènent à identifier les porteurs (Au, Cu, Zn, Pb) dans des sites pétrographiques et micro-structuraux distincts des microsites originels des amas et stockwerks associés.

Une des conséquences importantes est la difficulté à appliquer des modèles interprétatifs visant à n'intégrer que des processus syn-amas aux interprétations des données analytiques, notamment toute l'interprétation des paléofluides, des données isotopiques sur silicates (quartz, phyllites) et oxydes (cassitérite), et des assemblages de phyllosilicates (chlorite, phengite) souvent considérés comme uniquement de type hydrothermal (syn-amas) malgré les évidences de cristallisation post-déformation.

La concentration en or apparaît, comme dans beaucoup de concentrations filoniennes hercyniennes, comme le résultat d'un enchaînement de processus, notamment la formation de pièges micro-structuraux (résultat de la déformation) et chimiques (interfaces redox particulières comme la présence d'une grande masse sulfurée), et des processus d'évolution des fluides tardi-hercyniens, qui là encore comme dans le nord de la Chaîne (Boiron et al., 1992, Boiron et al., 2000, Cathelineau et al., 2000, Essarraj et al., 2001), impliquent à la fois, une chute importante de pression (lithostatique à hydrostatique), un refroidissement, et des phénomènes de mélange de fluides (dilution des fluides du métamorphisme rétrograde).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Almeida A. et Noronha F. (1998). Fluid associated with W and Au-Ag deposits of the Minandela area, NE Portugal: an example of perigranitic zoning. Bull. Mineral., 111, 331-342.

Almodovar G. R., Saez R., Pons J. M., Maestre A., Toscano M. et Pascuala E. (1998). Geology and genesis of the aznalcollar massif sulphide deposit, Mineralium deposita, 33, 111-136.

Almodovar G., Toscano M., Pascual E. (1995). Co, Ni and "immobil" element behaviour in ancient hydrothermal systems, aznalcollar, Iberian pyrite belt, Spain. In Pasava J, Kribek B, Zak K (eds). Mineral deposit: from their origin to their environmental impact, Balkema,Rotterdam, 217-220.

Anderson P.G. and Hodgson C.J. (1989). The structure and geological development of the Erickson gold mine, Cassiar district, British Columbia, with implications for the origine of mother-lode-type gold deposits. Can. Jour. Earth Sci. 26, p. 2645-2660.

Angus S., Armstrong B., Dereuck K. M., Altunin V. V., Gadetski O. G., Chapela G. A. et Rowilson J. S. (1976). Thermodynamic tables of the fluid state, 3, carbon dioxide. Pergamon Press. Oxford, England, 385p.

Arnold M., Bernard A. J. et Soler E. (1977). Premier apport de la géochimie isotopique du soufre à la compréhension de la genèse des minéralisations Pyriteuses de la province de Huelva (Espagne). Mineralium Deposita, 12, 197-218.

Aye F. (1974). Géologie et gîtes mettalifères de la moyenne vallée de l'Odiel (Huelva, Espagne) : Relations entre la genèse des amas pyriteux, stratiformes et celles de leurs enveloppes volcano-sédimentaires Devono-Dinantienne. Thèse de 3° cycle, Paris, Université P. et M. Curie, 216p.

Aye F. (1975). Mise en évidence d'un sill basique de grande dimension dans la ceinture pyrteuse sud Ibérique (Calana, El Buitron,) C. R. Acad. Sc. Paris; 281, 965-968.

Aye F. et Strauss G. K. (1975). Identification de la symeriete (Ba, Al3sio8OH) dans la province pyriteuse sud-Ibérique: Minéraux acossiés (La Zarza, Huelva, Espagne). Comptes Rendus de l'Académid des Sciences, Paris, 281, 1935-1938.

Bakker R. J. et Jansen B. H. (1990). Preferential water leakage from fluid inclusions by means of mobile dislocations. Nature, 345, 58-60.

Bakker R. J. et Jansen B. H. (1991). Experimental post-entrapment water loss from synthetic CO_2-CH_4 inclusions in natural quartz. Geochimica Cosmochimica Acta, 55, 2215-2230.

Bakker R.J. et Jansen B.H. (1994). A mecanism for preferential H_2O leakage from fluid inclusions in quartz, based on TEM observations. Contribution to Mineralogy and Petrology, 116-120.

Banks D. A., Davies G. R. et Yardley B. W. D. (1992). Crush-leach analysis of fluid inclusions in small natural and synthetic samples. Geochimica Cosmochomica Acta, 56. 245-248.

Banks D. A; Davies G.R., Yardley B. W. D., Mc Caig A. M., et Grant. N.T. (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 Cosmochomica Acta, 55, 1021-1030.

Barakat A., Cathelineau M., Canals M., Boiron M.C., Durisova J. et Banks D. (1995). 3D reconstruction and PVTX conditions of microfissural fluid migration and extensional vein formation: examples of Mokrsko (Bohemia) and Malpica -Tuy shear zone granites (Galicia). ECROFI XIII, Bolletin de la. Sociedad Espanola de Mineralogia, 18-1, 22-23.

Barriga F. J. A. S. et Carvalho D. (1983). Carboniferous volcanogenic sulphide mineralization in South Portuguese (Iberian pyrite Belt).Memorias do Serviços Geologicos de Portugal, 29, 99-115

Barriga F. J. A. S. et Fyfe W. S. (1988). Giant pyritic base-metal deposits: the example of Feitas (Aljustre, Portugal). Chemical Geology, 69, 331-343.

Batman A. M. (1927). Ore deposit of the Rio Tinto district. Economic. Geology, 22, 569-614.

Becq-Giraudon J. F. (1998). Aspects tectono-sédimentaires de la mise en places de amas sulfurés de la Ceinture Pyriteuse Sud Ibérique. BRGM, Rapport BRGM 39984, 5p.

Bernard, Ch. (1988). Méthodologie d'études des circulations fluides: approche microstructurale et microthermométrique. Application au site minier des Bondons, Lozère (Massif central Français) D.E.A., Université de Nancy I.

Bernard A. J.et Soler A. (1974). Aperçu sur la province pyriteuse sud Ibérique. In Bartolomé P. (ed): Gisement stratiformes et province cuprifères. Liege, Société Géologique. Belge, 287-315.

BISHOP B.P. and BIRD D.K. (1987). Variation in séricitic compositions from fracture zone within the Coso hot springs géothermal system. Geoch. Cosmoch. Acta 51, p. 1245-1256.

Bodnar R. J. (1993). Revised equation and table for determining the freezing point depression of H_2O-NaCl solutions. Geochimica Cosmochimica Acta, 57, 683-684.

Bodnar R. J. (1993). Revised equation and table from determining the freezing point depression of H_2O-NaCl solution. Geochimica Cosmochimica Acta, 7, 683-684.

Bodnar R. J. et M.O. Vityk. (1994). Fluid inclusions in minerals: methods and applications. Virginia Tech, Blacksburg, USA, 117-130.

Bodnar R. J. (1983). A method of calcul fluid inclusions volumes based in vapor bubble diameter and P-V-T-X propreties on inlusions fluid. Economic Geology, 78, 535-542.

Bodnar R. J., Binns P. R. et Hall D. L. (1989). Synthetic fluid inclusions VI. Quantitative évaluation on the decrepitation behaviour of fluid inclusions in quartz at on atmosphers, confirming pressure. Journal of Metamorphic Geology, 7, 229-242.

Boiron M. C. (1987). Minéralisations à Au, As et Sb, Altération hydrothermales et fluides associés dans le bassin de Villerange (Combrailles, Massif Central francais). Géologie et Géochimie de l'Uranium; Mémoire, Nancy, 15, 310p.

Boiron M. C. Cathelineau M. et Trecases. J. J. (1989). Conditions of gold-bearing arsenopyrite crystallisation in the Villeranges basin- Marche-Cobraille shear zone, France. A mineralogical and fluid inclusions study. Economic Geology, 84, 1340-1362.

Boiron M. C., Cathelineau M, Dubessy J. et Bastoul A. M. (1990). Fluids in Hercynian Au-veins from the french variscan belt. Mineralogical Magazine, 54, 231-243.

Boiron M. C., Cathelineau M., Essaraj S., Lespinasse M. et Sellier E. (1991). Characterisation of the relationships between deformation, fluid migration and Au deposit in quartz veins: methodology and modeling. Brazil gold'91, E. Ladeira Ed, Balkema, 637-643.

Boiron M.C., Essaraj S., Sellier E., Cathelineau, M., Lespinasse M. et Poty B. (1992). Identification of fluid inclusions in relation with their host microstructural domains in quartz by cathodoluminescence. Geochimica Cosmochimica Acta, 56, 175-185.

Boiron M. C., Cathelineau M., Banks D., Noronha F. et Yardley B. (1995). Fluid circulation during retrograde metamorphism and uplift : an integrated study of bulk and individual fluid inclusion chemistry of NW Iberian quartz veins. EUG VIII, Strasbourg, April 1995.

Boiron M. C., Cathelineau M., Banks D., Yardley B. et Noronha F. (1996). P-T-X conditions of fluid penetration in the basement during retrograde metamorphism and uplift: A multidisciplinary

investigation of bulk and individual fluid inclusion chemistry from NW Iberian quartz veins. Geochimica Cosmochimica Acta, 60, 43-57.

Boiron M. C., Cathelineau M., Dubessy J., Kibonzy B., Tollon F. et Normand M. (1989). Physical and chemical conditions of gold deposition in quartz veins from the Salsigne and Montagne Noire (France) gold district. «gold 80 in Europe», Terra Abstract, 1, p28.

Boiron M. C., Cathelineau M., Essarraj S., Barakat A., Castroviejo R., Noronha F., Nogueira P., Yardley B., Banks D., Marignac C., Pereira E., Urbano R., Florido P. et Garcia Palomero F.(1993). Chemical evolution of the C-H-O-N fluids in gold deposits: the example of Northwestern Iberian massif. Final Meeting of IGCP project n°291 "Metamorphic fluids and mineral deposits". Prague, 5-6.

Boiron M. C., Essarraj S., Barakat A., Castroviejo R., Cathelineau M., Noronha F., Nogueira P., Yardley B., Banks D., Marignac C., Pereira E., Urbano R., Florido P. et Garcia Palomero F. (1993). P-V-T-X changes throughout the formation of intragranitic Au concentrations in the Northwestern Iberian massif (Spain-Portugal): an integrated fluid inclusion study. Proceedings of the second biennial SGA meeting "Current research in geology applied to ore deposits", Granada, 605-608.

Boiron M. C; Ahmed B; Cathelineau Banks D; Durvà J; Moravek P. (2000). Geometry and P-V-T-X conditions of microfissural ore fluid migration: The Morosko gold deposit (Bohemia). *Chemical. Geology*-173. 207-225.

Bonnemaison M., (1987). Les concentrations aurifères dans les zones de cisaillement métallogénie et prospection. Thèse, Univ Paul Sabatier, Toulouse.

Bonnemaison M., Couzet J., Thiercelin F. et Tollon F. (1986). Controls on exhalative gold deposits hosted by volcanoclastic sediments in «Schistes X» Salsigne gold district, Montagne Noire, France. Proceeding of gold' 86 Symposium, Toronto, 457-469.

Bonnemaison M., et Marcous E. (1987). Les zones de cisaillement aurifères du socle hercynien francais. Chron. Reche. Min., 478, 29-42.

Bouchot V., Gros Y. et Bonnemaison M. (1989). Structural controls on the auriferous shear zones of the Saint-Yrieix District, Massif Central, France: evidence from the Le Bourneix and Laurieras gold deposits. Economic Geology, 84, 1315-1327.

Boullier A.M. and Robert F. (1992). Paleoseismic events recorded in archean gold-quartz vein networks, Vel d'Or, Abitibi, Quebec, Canada. Journ. Struct. Geol. (14), N°2, p. 161-179.

Bowers T. S. et Helgeson H. C. (1983). Calculations of the thermodynamic and geochemical consequence of non-ideal mixing in the system H_2O-CO_2-NaCl, on Phase relations in geologic systems: Equation of state for H_2O-NaCl fluid at high pressure and temperatures. Geochimica Cosmochimica Acta, 47, 1247-1275.

Brad, J.P, (1971). Sur l'alternance des zones métamorphiques et granitique dans le segment hercynien sud-Ibérique, comparaison de la variabilité des cartctères géotectoniques des ces zones avec les orogénèges "orthotectoniques". Boletin geologico y minero, 82 (3/4), p. 324-345.

Branltley S. (1992). The effect of fluid chemistry on microcrack lifetimes. Earth Planet. Sc. Let., 113, 145-156.

Brantley S., Evans B., Hickman H. et Crerar D. (1990). Healing of microcracks in quartz : implications for fluid flow. Geology, 18, 136-139.

Brown P. E. (1989). FLINCOR: a fluid inclusion data reduction and exploration program (ebstr). PACROFI II. p14.

Brown P. E. et Lambert W.N. (1986). Mixing of H_2O-CO_2 in fluid inclusion; geobarometry and Archean gold deposits. Geochimica Cosmochimica Acta, 50, 847-852.

Carvalho D., Conde L., Hernandez Enrile J., Olineira V., et Schermerhorn L. J. G. (1976) Livro-guia das excursões geologicas Faixa Piritosa Iberica. III Reuniao de geologia do Sudoeste do Maciço Hesperico da peninsula Iberica, Huelva-Beja, 1975, Comunicaçoes dos. Serviços Geologicos de Portugal, LX, 271-315.

Carvalho D. and Ferreira A (1993) ; Geologia de Neves-Corvo : estado actual de conhecimento. : Symp on the polymetallic sulpfides of the Iberian pyrite belt, Evora 3-6 Oct 1993, Portugal, PP 1.11.1-1.11.21

Cathelineau M. (1987). Les interactions entre fluides et roches: thermométrie et modélisation. Exemple d'un système géothermique actif (Los Azufres, Mexique) et d'altérations fossiles dans la chaine Varisque. Thèse d'Etat. INPL Nancy, 520 p.

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

Cathelineau M. et Izquierdo G. (1988). Temperature composition relation ships of autigenic micaceous mineral in the Los Azufres geothermal system. Contribution to Mineralogy and Petrology, 100, 418-428.

Cathelineau M. et Nieva. D. (1985). A Chlorite solid solution geothermometer the Los Azufres (Mexico) geothermal system: Contribution to Mineralogy and Petrology, 91, 235-244.

Cathelineau M., Boiron M. C., Essaraj S., Dubessy J., Lespinasse M. et Poty B. (1993). Fluid pressure variation in relation to multistage deformation and uplift: A fluid inclusion study of Au quartz veins. European Journal of Mineralogy., 5; 707-721.

Cathelineau M., Boiron M. C., Essarraj S., Barakat A., Garcia Palomero F., Urbano R., Toyos J. M., Florido P., Pereira E., Meireiles C., Ferreira N., Castro P., Noronha F., Doria A., Ribeiro M. A., Nogueira P., Barriga F., Mateus A., Yardley B. et Banks D. (1993). Major structural factors of Au concentrations in the northwestern Iberian massif (Spain-Portugal): a multidisciplinary and multiscale study. Proceedings of the second biennial SGA meeting "Current research in geology applied to ore deposits", Granada, 613-616.

Cathelineau M., Boiron M.C., Holliger Ph., Marion P., and Denis M. (1989) Gold-rich arsenopyrite : crystal chemistry, gold location and state, physical chemical conditions of crystallization. Econ. Geol, Monograph 6,"The geology of gold deposits : The perspective in 1988", 328-341.

Cathelineau M., Marignac C., Boiron M. C. et Poty B. (1991). Hercynian gold bearing quartz veins from western Europe: The "shear zone model" revisited. Proceedings of Gold 91, Brazil, A. A. Balkema Pub., 115-119.

Cathelineau M.; Boiron M.C; Ahmed B; Baks D; Durvà J; Moravek. (2000). Microfisuration and ore fluid migration in granodiorite hosted gold deposit (Mokrsko, Bohemia).

Charoy B. (1979). Définition et importance des phénomènes deutéritiques et des fluides associés dans les granites, conséquences métallogéniques. Sci. de la Terre, Mem. N°37, 364 P.

Collin P. L. F. (1979). Gas hydrate in CO_2-bearing fluid inclusions and the use of freezing data for estimation of salinity. Economic Geology, 74, 1435-1444.

Cordier P., Doukhan J. C. et Ramboz C. (1994). Influence of dislocations on water Leakage from fluid inclusions in quartz; a quantitative reappraisal. *European Journal of Mineralogy*, 6, 745-752.

Cox S. F; Wall V., Etheridge M. A, Potter T. F. (1991). Deformation and metmorphic processes in the formation of mesothermal vein-hosted gold deposit-examples from the Lachlan Fold Belt in central Victoria, Australia. *Ore Geol. Rev.*, 6 p, 391-423.

Cox S.F., Etheridge M.A. and Wall V.J. (1986). The role of fluids in syntectonic mass transport and localization of metamorphic vein-type ore deposits. Ore Geology Reviews (2), p. 65-86.

Crawford M.L; (1981). Phase equilibria in aqueous fluid inclusions. In fluid inclusions: apllication to petrology (Hollister L.S., Crawford M.L eds). *Mineral . Assos. Canada*, 6, pp. 75-79.

Dallmeyer R. D., Martinez-Garcia E. (1990). An introduction to the pre-Mesozoic Geology of Iberia. In: Dallmeyer RD; Martinez-Garcia (eds) pre-Mesozoic Geology of Iberia. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, 3-4.

Darimon A. et Coipel J. (1982). Dispersion des températures d'homogénéisations des inclusions aqueuses. Ebullition ou division par étranglement. Chemical Geology, 37, 151-163.

De Alvarenga C. J. S., Cathelineau M. et Dubessy J. (1990). Chronology and orientation of N_2-CH_4, CO_2-H_2O and H_2O-rich fluid inclusion trails in intrametamorphic quartz veins from the Cuba gold district, Brazil. Mineralogical Magazine, 54, 245-255.

Diagana B., Cathelineau M., Marignac C., Boiron M. C., Banks D. Fourcade S. et Martineau F. (2000). Post-deformation metamorphic fluids and metal transfer in the VMS deposits of the South Iberian Pyrite Belt: Fluids inclusion and δ18O study. Metallogeny (2000), Nancy.

Diamond L.W. (1990). Fluid inclusion evidence for P-V-T-X evolution of hydrothermal solution in the late-Alpine gold-quartz veins at Brusson, Val d'Ayas, northwest Italia Alps. American Journal of Sciences, 290, 912-958.

Doria A. (1999). Evolução dos fluidos associados a prossecos mineralizantes : Aplicação à Regiao aurifera de Vila Pouca de Aguiar Departemento de Geologia Facultade de Ciências da Universidade do Porto. Thèse 1999.

Doria A., Noronha F., Boiron M. C. et Cathelineau M. (1993). Geochemical characterization of the fluids from a gold district. The example of Vila Pouca de Aguiar (Northen Portugal). II congresso de Geoquimica, Porto.

Dowling K. and Morrison G.(1988). Application of quartz textures to the classification of Gold deposits using North Queensland Examples. Econ. Geol.Monograph 6 (1988).

Dubessy J. (1984). Simulations des équilibres chimiques dans le système C-O-H conséquence méthodologique pour les inclusions fluides. Bulletin de Mineralogie, 107, 157-168.

Dubessy J. et Thiéry R. (1994). Fluid inclusions in minerals: methods and applications. Virginia Tech, Blacksburg, USA, 159-170.

Dubessy J., Boiron M. C., Moisette, A., Monnin, C. et Sretenskaya N. (1992). Water, hydrates and pH determination by micro-raman spectrometry in fluid inclusions European Journal of Mineralogy (in press).

Dunoyer de Segonza G. (1970). The transformation of clay minerals during diagenesis and low-grade metamorphism. A view. Sedimentology, 15, 218-346.

Dussell E.(1986). Listwanites and their relationship to gold mineralization at Erickson Mine, British Columbia, Canada. Thèse Univ. Western Washington.

Eastoe C. J., Solomon M. et Garcia Py F. (1986). A sulfure isotope study of the massive and stockwork pyrite deposit at Rio Tinto, Spain. Trans. Inst. Min. Metall., 95, 201-207.

Essaraj S. (1989). Microstructuration et circulation fluides dans les filons de quatrz aurifères : Exemple du gisement de Lauriéras Massif Central). DEA, Université de Nancy I., 71p.

Essaraj S; Boiron M.c; Catelineau M; Forcade S. (2000). Multistage deformatio of Au-quartz veins (Laurieras, Frensch Massif Central): evidence for late gold introduction from microstructural, isotopic and fluid inclusion studies (sous press).

Essarraj S. (1992). Migration des fluides, microfissuration et conditions de dépôt de l'or dans les veines de quartz aurifères. Thèse 3° cycle, I.N.P.L., Nancy, 399 p.

Frey M., Teichmuller M., Teichmuller R., Mullis J., Kunzi B., Breitschmid A., Gruner U. et Schwizer B. (1980). Very low-grade metamorphism in external parts of central Alpes: illites cristallinity, coal rank and fluid inclusions data. Eclogae Geologicae Helveticae (73), N°1, 173-203.

Garcia Palomero F. (1974). Caracteres estratigraficos del anticlinal de Rio Tionto: Studia Geol. (Salamanca), V, 8, 93-124.

Garcia Palomero F. (1980). Caractere geologicos y relaciones morfologicas y geneticas de los yacimiantos del anticlinal de Rio Tinto. Thesis Univ, Salamanca, 263p.

Geologie and VMS deposit of the Iberian Pyrite belt. Guidebook series volume 27

Giese U., Nierhoff R. et Walter R. (1994). Geology of the Southwestern Iberian Meseta III. The northern margin of the South Portuguese Zone between Almonanster la Real and Rio Tinto (Huelva province, SW Spain). Neues Jahrbuch für Mineralogie Abhandlungen, 192, 361-381.

Gratier J. P. et Jenatton L. (1984). deformation by solution-deposition and reequilbration of fluid inclusions depending on temperature, internal pressure and stress. Journal of Structural Geology, 6, 189-200.

Guedes A. Evoluçao das condições PVTX dos paleofluidos em contextos metamórficos do soco Hercinico. Departemento de Geologia Facultade de Ciências da Universidade do Porto. Thèse 2001.

Hannington P. J. M et Scott. (1986). Gold in seafloor polymetallic sulfide deposit. Economic Geology, 81, 1867-1883.

Haynes F. M. (1985). Determination of fluid inclusions composition bye sequential freezing. Economic Geology, 80, 181-186.

Hodgson C.J (1989). The structure of shear-retated,veins type gold deposit: a reviw. Ore Geol. Rev., 294, 203-206.

Hollister L. H. (1990). Enrichment of CO_2 in fluid inclusions in quatrz by removal of H_2O during crustal plastic deformation. Journal of Structural Geology, 12, 895-907.

Hower J. et Mowatt T. C. (1966). The mineralogy of illites and mixed layer illites/Monmorillonites. American Mineralogist, 51, 825-854.

Hubert P. (1986). Textures et inclusions fluides des quartz aurifères. Application au gîte de Cros-Gallet (Haute-Vienne - France) et au prospect de Sanoukou (district de Kenieba - Mali). Thèse 3° cycle, Orléans, 367 p.

Johan Z., Marcoux E., Bonnemaison M. (1989). Arsénopyrite aurifère : mode de substitution de Au dans la structure de FeAsS. C.R. Acad. Sci. Paris, t. 308, Série II, p. 185-191

Kase K., Yamomoto M., Nakamura T. et Mistuno C., (1990). Ore mineralogy and sulfure isotope study of the massive sulphide deposit of filon Norte, Tharsis mine, Spain. Mineralium Deposita,

Kerrick D. M, Jacobs G. K. (1981). A modified Redlich-Knong equation for H2O, CO2 and H2O-CO2 mixtures at elevated pressures and temperature. Amer. J. Sci., 281, p. 735-767.

Kubler B. (1967). La cristallinité de l'illite dans les zones tout à fait supérieures du métamorphisme. Etages tectoniques. Colloque Neuchatel, 105-122.

Kubler B. (1969). Evaluation quantitative du métamorphisme par la cristallinité de l'illite. Bulletin du Centre de Recherche de Pau. SNPA 212, 385-397.

Large R. R. (1977). Chemical evolution and zonation of massif sulfide deposits in volcanic terrances. Economic Geology, 72, 549-552.

Large R. R. (1992). Australian volcanic-hosted deposits; feature, styles and genetic models. Economic Geology, 87, 471-510.

Lattanzi P., Curti E. et Bastogi M. (1989). Fluid inclusions studies on the gold deposits of the upper Valle Anzasca, northwest Alps, Italy. Economic Geology, 84, 1382-1397.

Lecolle M. (1972). Succession lithologiques et stratigraphique dans la province de Huelva (Espagne); position des minéralisations magnésifères et pyriteuses. Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, Paris, 274, 505-508.

Lecolle M. (1977). La ceinture sud-Ibérique: un exemple de province à amas sulfuré volcano-sédimentaire. Thèse, Université P. et M. Curie Paris, 613 p.

Leistel J. M., Marcoux E. (1995). Geochemical Au and Sn signature of the massive sulphide deposits of the Iberian Pyrite Belt. In . In: Pasava, J Kribek B, Zak K (eds) Mineral deposit from their origin to their environmental impact. Balkema,Rotterdam, 229-232.

Leistel J. M., Marcoux E. et Deschamps Y. (1995). Chert and associated facies of the Iberian Pyrite Belt Province; petrography and geochemistry. In: Pasava, J Kribek B, Zak K (eds) Mineral deposit: from their origin to their environmental impact. Balkema,Rotterdam, 233-236.

Leistel J. M., Marcoux E., Deschamps Y. et Joubert M. (1998). Anthithetic behaviour of gold in the volcanogenic massif sulphide deposit in the Iberian Pyrite Belt. Mineralium deposita, 33, 82-97.

Leroy J. (1984). Episyénitisation dans le gisement d'uranium du Bernardan (Marche): comparaison avec des gisements similaires du Nord Ouest du massif central Français. Mineralium. Deposita, 19, 26-35.

Leroy J. et Cathelineau M. (1982). Les minéraux phylliteux dans les gisements hydrothermaux d'uranium. I : Cristallochimie des micas hérités et néoformés. Bulletin de Minéralogie, 105, 99-109.

Leroy J. (1978). Contribution à l'étalonnage de la pression interne des inclusions fluides lors de leurs décrépitation. Bull Mineral, 102, 584-592.

Leroy J. (1978). Métallogénèse des gisements d'uranium de la division de la Crouzille (COGEMA, Nord Limousin France). Memoire des Sciences de la Terre, Nancy, 36, 278p.

Lescuyer J. L., Leistel J. M., Marcoux E., Milesi J. P. et Thiéblemont D. (1998). Late devonian-Early Carboniferous peak sulphide mineralization in the Western Hercynides. Mineralium deposita, 33, 208-220.

Lespinasse M. (1984). Contexte structural des gisements d'Uramium de la marche occidentale: fracturation, circulations fluides, propagation de l'épisyénétisation. Thèse 3° cycle INPL, 200p.

Lespinasse M. and Pecher A. (1986). Microfracturing and regional stress field : a study of preferred orientations of fluid inclusion planes in a granite from the Massif Central, France. Journal of Sructural Geology, 8, (2), 169-180.

Lespinasse M. et Cathelineau M. (1990). Fluid percolations in a fault zone: a study of fluid inclusion planes (F.I.P.) in the St Sylvestre granite (N W French Massif Central). Tectonophysics, 184, 173-187.

Lespinasse M., Essarraj S. et Cathelineau M. (1991). Geometry and chronology of ore fluid migration in gold bearing quartz veins: a multidisciplinary approach. Plinius, 5, 192-130.

Lydon J. W. (1988). Ore deposits model, volcanogenic massive sulphide deposits Part 2: Genetic models. Geosciences Canada, 15, 43-65.

MC Dowell S.D. and Elders W. A. (1980). Authigenic layer silicate minerals in borehole ELMORE 1, Salton Sea geothermal field, California, USA. Contrib. Mineral. Pet. (74), p. 293-310.

Marcoux E. (1998). Lead isotope systematics in the giant massive sulphide deposits in the Iberian Pyrite Belt. Mineralium Deposita, 33, 45-58.

Marcoux E., Leistel J. M; Sobol F; Milési J.P; Lescurey J.L, Leca X. (1992). Signature isotopique du plomb des amas sulfurés de la Province de Huelva, Espagne. Conséquences métallogéniques et géodynamiques. CR. Acad Sci, Fr 314 (II): 1469-1476.

Marcoux E., Moëlo Y. et Leistel J. M. (1996). Bismuth and cobalt minerals as indicators of stinger zone to massive sulphide deposits, Iberian Pyrite Belt. Mineralium deposita, 31, 1-26.

Marion P., Regnard J. R., Wagner F. E., (1986). Etude de l'état chimique de l'or dans les sulfures aurifères par spectrométrie Mössbauer de ^{197}Au: premiers resultats. C. R Acad. Sci. Paris, t. 302, série II; N° 8; 571-574.

Marion P., Holliger P., Boiron M.C., Cathelineau M., et Wagner F. E., (1991). New improvements in the characterization of the refractory gold in pyrite: an electron microprobe Mössbauer spectrometry and ion micoprobe study. Procceedings of gold 91, Brasil, A. A. Balkema Pub.

Marrtin Gonzalez E. (1981). Mineralogia y génesis del Cerro Colorado (Rio Tinto) con especial énfasis en la filosofia y técnica de la explotation minera. PHD thesis, Unive of Computense Madrid, 238 pp.

Mathur R., Ruiz J. et Tornos F. (1999). Age and source of ore at Tharsis and Rio Tinto, Iberian Pyrite Belt, from Re-Os isotopes. Mineralium Deposita, 34, 790-793.

Mc Dowell S. D. et Elders W. A. (1980). Authigenic Layer silicate minerals in borehole ELMORE 1, Salton Sea geothermal field, California, USA. Contribution to Mineralogy and Petrology, 74,

Mullis J. (1975). Growth condition of quartz cristals from Val d'Illiez (Valais, Switzerland). Schweizerische Mineralogische und Petrographische. Mitteilungen, 55, 419-429.

Mullis J. (1979). The system methane water as a geologic thermometer and barometer from external part of the central Alps. Bulletin de Minéralogie, 102, 526-536.

Mullis J. (1988). Rapid subsidence and upthrusting in the Northern Apennines, deduced by fluid inclusions studies in quartz crustals from Porreta Terme. Schweizerische Mineralogische und Petrographische. Mitteilungen, 68, 157-170.

Munha J, Barriga F.J.A.S, Kerrich R; (1986). High 18O ore-forming fluid in volcanic hosted base metal massive sulphide deposits: geologic 18O/16O and D/H evidence for the Iberian Pyrite Belt; Crandon, Wisconsin; and Blue Hill , Maine. Econ Geol 81: 191-200.

Munha J. (1983). Low grade regional metamophism in the Iberian Pyrite belt. Comunicaçoes dos Serviços Geologicos de Portugal, 69, 3-35.

Munha J.(1990) . Metamorphic evolution of the South Portuguese/Pulo do Lobo Zone. In: Dallmeyer RD, Martinez Garcia E (eds) Pre-Mesozoic geolgy of Iberia. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, p 363-368.

Nehlig P., Cassard D. et Marcoux E. (1998). Geometry and genesis of feed zone of massif sulphide deposits: contraints from Rio Tinto ore deposit (Spain). Mineralium deposita, 33, 137-149.

Noronha F., Cathelineau M., Boiron M. C., Banks D. A., Doria A., Ribeiro, M. A., Nogeira P. et Guedes A. (2000). A three stage fluid flow model for Variscan gold metallogenesis in northern Portugal. Journal of Geochemical Exploration, 71, 209-224.

Noronha F., Cathelineau M., Marignac C., Boiron M. C., Banks D; Doria A; Ribeiro M.A; Nogueira A; Guedes A. (2001). A tree stage fluid flow model for variscan gold metallogenesis in northern Portugal. Journal of Geochimical Exploration 71; 209-224.

Noronha F., Doria A., Boiron M. C. et Cathelineau M. (1993). Geochemical characterization of the fluids from a gold bearing metamorphic area in north Portugal. Final Meeting of IGCP project n°291 "Metamorphic fluids and mineral deposits", Prague, 39-40.

Noronha F., Doria A., Nogueira P., Boiron M. C. et Cathelineau M. (1995). A comparative study of the fluid evolution in late-hercynian W (Sn-Cu) and Au (As) quartz veins in Northern Portugal. Metallogenic implications. Universidade do Porto, Faculdade de Ciencias - Museu e Laboratorio Mineralogico e Geologico, Memoria n° 4, 587-592.

Noronha F., Cathelineau M, Boiron MC; Ferreira; (200), Neves-Corvo a metamorphosed VMS deposit : The Textural and fluid inclusion evidence; Mettalogénie 2000; Nancy (France) 7-8 décembre 2000.

Oliveira J. T. (1990). Stratigraphy and syn-sedimentary tectonism in South Portuguese Zone. In: R.D. Dallmeyer & E.M Garcia (Editors), Pre-Mesozoic Geology of Iberia, Springer, Berlin, 334-347.

Oliveira J. T., Carvalho P., Pereira Z., Pacheco N., Fernades J. P. et Korn D. (1997). Stratigraphy of Neves-Corvo mine region. In: F. J. A. S. Barriga (Editor), The society of Economic Geologist, Neves-Corvo field conference, Lisbon (Portugal), 86-87.

Onézime J. (2001). Environnement structural et géodynamique des minéralisations de la Ceinture Pyriteuse Sud-Ibérique: Leur place dans l'évolution hercynienne. Thèse 3° cycle, Université d'Orléans.

Parry W. T. (1986). Estimation of XCO_2, P and fluid inclusions volume from fluid inclusions temperature measurements in the system NaCl-CO_2-CH_4. Econ. Geol. Petrol., 100, 226-235.

Parry W. T. et Bruhn R. L. (1990). Fluid pressure transients on seismogenic normal faults. Tectonophysic, 179, 335-344.

Pastier P. (1992). Typologie des granitoides de l'Ouest du Massif Central Français. Géochimie et minéralogie des granites alumineux. Evolution épigénétique dans le district de Saint Yrieix. Thèse 3° cycle, Limoges, 334 p.

Pecher A. (1978). Déformation et métamorphisme associés à une zone de cisaillement: exemple du grand chevauchement central Himalayen (M.C.T), transversal des Annapurnas et du Manaslu, Nepal. Thèse d'état, Université de Grenoble, 354p.

Pecher A. (1981). Experiental decrepitation and reequilibration of fluid inclusions in synthetic quartz. Tectonophysics, 78, 567-583.

Pecher A. et Boulier A. M. (1984). Evolution à pression et température élevées d'inclusions fluides dans un quartz synthétique. Bulletin de Minéralogie, 107, 139-153.

Pecher A., Lespinasse M., et Leroy J. (1985). Relation between fluid inclusion trail and regional stress field; a tool for fluid chronology-An example of an intragranitic uranium ore deposit (northwest Massif Central, France). Lithos, 18, 229-237.

Perry E.A. and Hower J. (1972). Late stage deshydration in deeply buried pelitic sediments. Bull. Amer. Assoc. Petr. Geol. 56; p. 2013-2100.

Pinedo Vara I. (1963). Piritas de Huelva. Su historia, mineria y aprovechamiento. Summa, Madrid, 1003 p.

Pisutha-Arnond V. et Ohomoto H. (1983). Thermal history, chemical and isotopic compositions of the ore-forming fluid responsible for the Kuroko massive sulfide deposits in the Hokuroki district of Japan. Economic Geology Monography, 5, 523-558.

Poty B., Leroy J. et Jachimowicz L. (1976). Un nouvel appareil pour la mesure des températures sous le microscope : l'installation de microthermométrie Chaixmeca. Bulletin de la Société Française de Minéralogie et de Cristallographie, 99, 182-186.

Quessada C. (1996) Estructura del sector espanol de la faja piritica: implicationes para la exploracion de yacimientos. Boletin Geologico y Minero, 107, (3-4), 265-278.

Quessada C. (1998). A reappraisal of the structure of the Spanish segment of the Iberia Pyrite Belt. Mineralium deposita, 33, 31-44.

Ramboz C., Schnapper D. et Dubessy J. (1985). The P-V-T-X-fO_2 evolution of H_2O-CO_2-CH_4-bearing fluid in a wolframite vein: reconstruction from fluid inclusion studies. Geochimica Cosmochimica Acta, 49, 205-219.

Ramboz. C. (1980). Geochimie et étude des phases de gisements et indices d'étain-tungstène du sud du Massif Central (France) Thèse 3° cycle, INPL, Nancy, 278p.

Reynolds R. C. et Hower J. (1970). The nature of inter layering in mixe layered illite-montmorillonites. Clays minerals, 18, 25-36.

Ribeiro A. et Silva J. B. (1983). Structure of South Portuguese Zone. In: M. J. L. Sousa & J. T. Oliveira (Editors), The carboniferous of Portugal. Communicaçoes dos Serviços Geologicos de Portugal, 29, p. 83-90.

Ribeiro A., Antune M. V., Ferreire M. P., Rocha R. B., Soares A. F., Zbyszewski G., Alméida F. M., Carvalho D., Monteiro J. H. (1979). Introduction à la géologie générale du Portugal. Serviços Geologicos de Portugal, 11, 114p.

Richards D. G., Carvalho P. et Side E. J. (1991). Geology and reserves of complex sulfides at Neves-Corvo. In Symp Los Sulfuros complejos del suroeste de España, Seville, 20-30 Avril 1991.

Robert F. et Brown A. C. (1984). Progressive alteration associated with gold-quartz tourmaline veins at the Sigma mine, Abitibi greenstone belt. Quebec. Econ. Geol., 79, 393-399

Robert F. et Kelly W. C. (1987). Ore forming fluid in gold bearing veins at the sigma mine, abitibi greenstone belt, Quebec, Canada. Economic Geology, 82, 1464-1482.

Roedder E. (1962). Studies of fluid inclusions I: Low temperature application of a dual purpose freezing and heating stage. Economic Geology, 57; 1045-1061.

Roedder E. (1972). The composition of fluid inclusions. Chapter II in Data of geochemestry. U. S. Geological Survey, Prof. Pap., 44033, 164 p.

Roedder E. (1984). Fluid inclusions. Reviews in mineralogy N°12, Mineralogical Society of America, 644p.

Roedder E. et Bodnar R. J. (1980). Geologic pressure determination from fluid inclusions studies. Annual Review of Earth and Planetary Science, 8, 263-301.

Rona P.A (1988) : Hydrothermal mineralization at oceanic ridges. Can Mineral 26 : 431-466.

Routhier P., Aye F., Boyer C., Lecolle M., Molière P., Picot P. et Roger G. (1978). La ceinture sud-Ibérique à amas sulfurés dans sa partie Espagnole médiane. Mémoire du BRGM, 94, 265p.

Routhier P., Aye F., Boyer C., Lecolle M., Molière P., Picot P. et Roger G. (1977). Amas sulfuré volcano sédimentaire. La ceinture sud Ibérique à amas sulfuré dans sa partie Espagnole médiane. C.R. Université P. et M. Curie, Paris, 387p.

Ruiz de Almodovar Gàez R. (1992). Los yacimientos de sulfuros masivos de la Faja Piritica Sur-Ibérica. In: Garcia Guinea J. et Martinez Frias J. (eds), Recursos Minerales de España, CSIC, Madrid, 1309-1324.

Sàez R. et Almodovar G. (1993). An Introduction to the ore geology of the Iberian Pyrite Belt. In Fenoll P., Torres-Ruiz J., Gervilla F. et Velasco F. (eds), Second Biennial SGA Meeting, Field trip Guid, University of Granada, Spain, 1-17.

Sàez R., Almodovar G. R. et Pascal E. (1996). Geological constraint on the massive sulphide genesis in the Iberian Pyrite belt. Ore Geology Review, 11, 429-451.

Sàez R., Pascal E., Toscano M. et Almodovar G. R. (1999). The Iberian type of volcano-sedimentary massive sulphide deposit. Mineralium deposita, 34, 549-570.

Schoen R. et white D. E. (1966). Hydrothermal clays mineral in granodiorite in main terrace Steamblot springs, Nevada. Clays and clays minerals, 13, 121-122.

Shaw R.P. et Morton R. D. (1990). A fluid inclusions studies of quartzite-hosted lode gold mineralization at Athabasca Pass, Central Rocky Mountains, Canada. Economic Geology, 85, 1881-1893.

Shepherd T. J., Rankin A. H. et Alderton D. H. M. (1985). A pratical guide to fluid inclusion studies. Blackie, Glasgow/London, 239p.

Shimoda S., Hohyama M. et Ishikawa Y. (1974). J; Mineral. Soc. Jgs. II, Cité in Sudo T. et Shimoda S. 1978, in "Development in Sedimentology", n°26; Elservier.

Sibson R. H., (1987). Earthquake rupturing as a mineralizing agent in hydrothermal systeme. Geology, 15, 701-704.

Sibson R. H., Robert F. et Poulsen K. H. (1988). High angle reverse fault; fluid-pressure cycling and mesothermal gold quartz deposit. Geology, 16, 551-555.

Sibson, R. H (1990). Faulting and fluid flow. In: B. E Nesbitt (ED), fluid in tectonically active regimes of the continental crust, mineralogical association of Canda, 93-132.

Sibson, R. H (1990). Faulting and fluid flow. In: B. E Nesbitt (ED), fluid in tectonically active regimes of the continental crust, mineralogical association of Canda, 93-132.

Silva I. B., Oliveira, J. T. et Ribeiro A. (1990). Structure outline of the South Portuguese Zone. In: R. D. Dallmeyer & E.M Garcia (Editors), Pre-Mesozoic Geology of Iberia, Springer, Berlin, 348-362.

Steiner A. (1968). Clay minerals in hydrothermally altered rocks at Wairakei; New Zealand. Clays and Clay Mineral, 16, 193-213.

Strauss G. K. et Beck J. S. (1990). Gold mineralisation in the SW Iberian Pyrite Belt. Mineralium deposita, 25, 237-245.

Strauss G. K. et Grey K. G. (1981). Complex pyritic ores of the Iberian peninsula and their beneficiation, with special reference to Tharsis Co.Mines, Spain. Int. Min. Metall., London.

Strauss G. K., Madel J. et Fernandez-Also F. (1977). Exploration pratice for strata-bound volcanogenic sulfide deposits in the Spanish-portuguese pyrite Belt. In: Time-and strata-bound ore deposit, D. D. Klemm et H. J. Schneider Eds., Berlin Heidelberg-new york, Springer, 55-93

Strauss G. K., Roger G., Lecoller M. et Lopera E. (1981). Geochemical and geologic study of the

Sketchley D. A., Sinclair A.J. and Godgin C.I. (1986). Early cretaceous gold-silver mineralization in the sylvester allochtone, near Cassiar, north central British Columbia. Can. J. Earth Sci. (23), p. 1455-1458.

volcanic-sedimentary sulfide orebody of la zarza, Huelva province,Spain. Economic Geology, 76, 1975-2000.

Strauss, G. K. et Madel J. (1974). Geology of massif sulfide deposits in the Spanish-portuguese Pyrite Belt. Geologische Rundschau, 63, 191-211

Thieblemont D., Marcoux E., Tegyey M., Leistel J. M. (1994); Genèse de la province pyriteuse sud-Ibérique dans un paléo-prisme d'accrétion? Bulletin de la Société Géologique de France, 165, 407-423.

Thiery R., Van den Kerkhoff, A. M. et Dubessy J. (1994). VX properties of CH_4-CO_2 and CO_2-N_2 fluid inclusions: modeling for T<31°C and P<400bars. European Journal of Mineralogy, 6, 753-771.

Tomason J et Kristmannsdottir H. (1972). High temperature hydrothermal brines. Reykjanes. Iceland. Contribution to Mineralogy and Petrology, 36, 49-65.

Tornos F. et Spiro B. (1997) The carbonate-rich hydrothermal alteration related to the massive sulfide in the Iberian Pyrite Belt: SEG Neves Corvo Field Conference.

Tornos F., Gonzales Clavijo E. et Spiro B. (1998) The filon Norte massive sulphide orebody (Tharsis, Iberian pyrite belt: hydrothermal and tectonic evolution. Mineralium Deposita, 33, 150-169.

Touray J C. (1987). Transport et dépot de l'or dans les fluides de la croûte continentale, l'apport des études d'inclusions fluides. Chron. Rech. Min., 488, 43-54.

Touray J. C., Marcoux E., Hubert P. and Proust D. (1989). Hydrothermal processes and ore-forming fluids in the Le Bourneix gold deposit, Central France. Econ. Geol. 84, 1328-1339.

Velde B. (1965). Phengite Micas, synthesis, stability and natural occurrences: American Journal of Sciences, 263, 886-913.

Velde B. (1977). Clays and clay minerals in natural and synthetic systems. Development in sedimentology (21). Elsevier, Amsterdam.

Velde B. (1985). Clay minerals A physico-chemical explanation of their occurrence. Development in Sedimentology (40) Elsevier, Amsterdam.

Weaver C. E. (1959). The clay petrology of sediment. Clays and clay minerals, 6, 154-187.

Weaver C. E. et Pollard L. D. (1973). The chemical of clay minerals. Development in Sedimentology. Elsevier Publi., 15, 213.

Weisbrod A. (1984). Utilisation des inclusions fluides en géothermobarométrie. In : "thermométrie et barométrie géologique", M; Lagache ed. Société Française de Minéralogie, 2, 413-459.

Willliams D., Stanton R. L. et Rambaud F. (1975). The planes-San Antonio pyrite deposit of Rio Tinto, Spain: its nature; environment and genesis. Trans. Instn. Min. Metall., Sec. B, 84, 73-82.

WU X. et DELBOVE F. (1989). Hydrothermal synthesis of gold-bearing arsenopyrite. Econ. Geol. 84, p. 2029-2032.

Zang Y. G. et Frantz J. D. (1987). Determination of homogeneization temperatures and densities of supercritical fluid in the system NaCl-$CaCl_2$-H_2O using fluid inclusions. Chemical Geology, 64.

Zouhair M. (1992). Les paléocirculations fluides dans la Tagraga d'Akka (Anti-Atlas Marco). Etudes combinées des inclusions fluides et de déformation des quatrz aurifères: Conséquences pour la métallogènie de l'or. Thèse de l'INPL., Nancy, 392p.

ANNEXE I

Annexe I

Formules structurales chlorite Tharsis

ANNEXE I

Label	Si	Al IV	Al VI	Al	Fe	Mg	Mn	Ca	Na	K	Ti
THA4/1-4	2,689	1,311	1,585	2,896	1,948	2,330	0,000	0,000	0,000	0,000	0,00
THA4/1-12	2,654	1,346	1,553	2,899	1,907	2,421	0,010	0,006	0,000	0,000	0,00
THA4/2-9	2,654	1,346	1,505	2,850	1,908	2,481	0,000	0,019	0,000	0,001	0,00
THA4/3-14	2,665	1,335	1,526	2,861	1,968	2,385	0,000	0,020	0,000	0,006	0,00
THA4/4-6	2,689	1,311	1,563	2,874	1,847	2,445	0,002	0,016	0,000	0,000	0,00
THA4/4-7	2,683	1,317	1,552	2,870	1,922	2,404	0,000	0,004	0,000	0,000	0,00
THA4/4-8	2,645	1,355	1,548	2,903	1,867	2,474	0,003	0,000	0,000	0,000	0,01
THA4/4-9	2,669	1,331	1,552	2,883	1,927	2,396	0,000	0,002	0,011	0,001	0,00
THA4/4-10	2,669	1,331	1,527	2,858	1,916	2,445	0,004	0,001	0,003	0,000	0,00
THA4/4-11	2,686	1,314	1,525	2,839	1,967	2,380	0,009	0,010	0,006	0,000	0,00
THA4/5-4	2,507	1,493	1,405	2,898	2,074	2,526	0,003	0,005	0,051	0,009	0,00
THA4/5-5	2,614	1,386	1,530	2,916	2,007	2,368	0,004	0,008	0,016	0,007	0,00
THA4/5-6	2,642	1,358	1,540	2,897	1,908	2,444	0,001	0,001	0,003	0,002	0,01
THA4/5-7	2,657	1,343	1,562	2,905	2,115	2,203	0,004	0,006	0,001	0,002	0,00
THA4/5-8	2,654	1,346	1,579	2,925	1,900	2,397	0,002	0,000	0,004	0,006	0,00
THA3C/6-2	2,558	1,442	1,618	3,061	2,802	1,458	0,025	0,000	0,012	0,002	0,00
THA3C/6-2	2,612	1,388	1,639	3,027	2,712	1,483	0,031	0,000	0,005	0,000	0,00
THA3C/6-3	2,573	1,427	1,548	2,975	2,784	1,565	0,039	0,002	0,003	0,000	0,00
THA3C/6-4	2,669	1,331	1,663	2,994	2,860	1,246	0,045	0,015	0,000	0,000	0,00
THA3C/6-5	2,597	1,403	1,573	2,976	2,822	1,483	0,035	0,003	0,000	0,000	0,00
THA3C/6-6	2,563	1,437	1,594	3,031	2,819	1,481	0,022	0,006	0,000	0,000	0,00
THA3C/5-1	2,523	1,477	1,413	2,891	2,927	1,665	0,021	0,005	0,000	0,000	0,00
THA3C/5-2	2,540	1,460	1,523	2,982	2,864	1,530	0,044	0,003	0,002	0,003	0,00
THA3C/5-5	2,589	1,411	1,592	3,003	2,794	1,492	0,026	0,000	0,008	0,001	0,00
THA3C/5-6	2,584	1,416	1,586	3,002	2,815	1,492	0,022	0,000	0,000	0,000	0,00
THA3C/4-2	2,549	1,451	1,592	3,043	2,829	1,434	0,048	0,025	0,000	0,000	0,00
THA3C/4-3	2,593	1,407	1,602	3,009	2,769	1,497	0,026	0,008	0,002	0,000	0,00
THA3C/4-4	2,629	1,371	1,568	2,939	2,801	1,492	0,029	0,000	0,000	0,001	0,01
THA3C/3-4	2,555	1,445	1,567	3,012	2,798	1,481	0,042	0,046	0,000	0,000	0,00
THA3C/3-6	2,601	1,399	1,591	2,990	2,770	1,490	0,028	0,019	0,014	0,000	0,00
THA3C/3-7	2,673	1,327	1,673	3,000	2,676	1,443	0,030	0,004	0,000	0,000	0,00
THA3C/3-8	2,604	1,396	1,603	2,998	2,853	1,371	0,047	0,003	0,015	0,003	0,01
THA3C/1-1	2,598	1,402	1,638	3,040	2,734	1,473	0,029	0,006	0,000	0,000	0,00

Label	Si	Al IV	Al VI	Al	Fe	Mg	Mn	Ca	Na	K	Ti
THA3C/1-2	2,588	1,412	1,594	3,007	2,759	1,509	0,032	0,001	0,000	0,006	0,01
THA 3C/3-83	2,580	1,420	1,507	2,928	2,849	1,551	0,027	0,008	0,004	0,017	0,002
THA 3C/3-84	2,640	1,360	1,564	2,925	2,804	1,508	0,022	0,000	0,000	0,000	0,000
THA 3C/3-86	2,628	1,372	1,528	2,900	2,852	1,486	0,047	0,000	0,008	0,010	0,000
THA15-120/1-1	2,587	1,413	1,536	2,949	2,802	1,550	0,033	0,005	0,024	0,000	0,00
THA15-120/1-2	2,546	1,454	1,544	2,998	2,904	1,460	0,036	0,004	0,004	0,000	0,00
THA15-120/1-3	2,632	1,368	1,493	2,861	3,040	1,293	0,033	0,016	0,029	0,032	0,02
THA15-120/1-4	2,610	1,390	1,589	2,980	2,896	1,343	0,044	0,000	0,013	0,002	0,01
THA15-120/1-5	2,577	1,423	1,618	3,041	2,922	1,304	0,040	0,003	0,010	0,000	0,01
THA15-120/1-6	2,559	1,441	1,507	2,948	2,968	1,452	0,037	0,000	0,000	0,000	0,00
THA15-120/1-7	2,589	1,411	1,603	3,014	2,865	1,397	0,038	0,000	0,000	0,000	0,00
THA15-120/1-8	2,626	1,374	1,581	2,955	2,828	1,442	0,031	0,010	0,009	0,001	0,00
THA15-120/1-9	2,580	1,420	1,516	2,936	2,929	1,464	0,031	0,000	0,020	0,005	0,00
THA15-120/2-1	2,583	1,417	1,544	2,960	2,916	1,435	0,036	0,005	0,000	0,000	0,00
THA15-120/2-2	2,585	1,415	1,541	2,956	2,961	1,408	0,025	0,000	0,006	0,000	0,00
THA15-120/2-3	2,542	1,458	1,515	2,973	2,966	1,445	0,037	0,000	0,015	0,000	0,00
THA15-120/2-4	2,557	1,443	1,480	2,923	2,978	1,468	0,038	0,009	0,007	0,000	0,00
THA15-120/2-5	2,569	1,431	1,516	2,946	2,930	1,482	0,030	0,000	0,000	0,000	0,00
THA15-120/2-6	2,542	1,458	1,529	2,987	2,960	1,439	0,034	0,000	0,000	0,003	0,00
THA15-120/2-7	2,549	1,451	1,534	2,985	2,949	1,439	0,035	0,001	0,003	0,000	0,00
THA15-120/2-8	2,574	1,426	1,518	2,944	2,983	1,404	0,040	0,007	0,000	0,005	0,00
THA15-120/2-9	2,586	1,414	1,547	2,961	2,972	1,373	0,041	0,000	0,000	0,000	0,00
THA15-120/2-10	2,551	1,449	1,538	2,987	2,937	1,437	0,027	0,000	0,000	0,003	0,01
THA15-120/3-1	2,546	1,454	1,519	2,973	2,967	1,441	0,037	0,001	0,005	0,000	0,00
THA15-120/3-2	2,583	1,417	1,542	2,960	2,977	1,382	0,033	0,002	0,000	0,001	0,00
THA15-120/3-3	2,559	1,441	1,495	2,936	3,026	1,406	0,037	0,005	0,008	0,000	0,00
THA15-120/3-4	2,599	1,401	1,462	2,863	3,013	1,447	0,039	0,007	0,002	0,000	0,00
THA15-120/3-5	2,525	1,475	1,459	2,934	3,191	1,291	0,037	0,004	0,008	0,007	0,01
THA15-120/3-6	2,603	1,397	1,505	2,902	2,950	1,440	0,034	0,004	0,019	0,000	0,00
THA15-120/3-7	2,547	1,453	1,499	2,952	2,986	1,450	0,039	0,000	0,004	0,000	0,00
THA15-120/3-8	2,576	1,424	1,557	2,981	2,925	1,403	0,039	0,000	0,015	0,000	0,00
THA15-120/4-3	2,594	1,406	1,548	2,955	2,841	1,493	0,020	0,000	0,009	0,015	0,01
THA15-120/4-5	3,129	0,871	2,370	3,241	1,725	0,904	0,025	0,005	0,041	0,367	0,01

ANNEXE I

Label	Si	Al IV	Al VI	Al	Fe	Mg	Mn	Ca	Na	K	Ti
THA15-120/4-8	2,565	1,435	1,505	2,940	3,017	1,393	0,039	0,000	0,009	0,007	0,00
THA15-120/4-11	2,578	1,422	1,536	2,958	2,863	1,493	0,037	0,001	0,024	0,002	0,00
THA15-120/5-1	2,550	1,450	1,496	2,946	3,070	1,364	0,043	0,000	0,000	0,000	0,00
THA15-120/5-2	2,599	1,401	1,557	2,957	2,900	1,416	0,036	0,001	0,000	0,001	0,01
THA15-120/5-3	2,588	1,412	1,514	2,926	3,039	1,349	0,038	0,003	0,013	0,001	0,00
THA15-120/5-5	2,641	1,359	1,513	2,871	2,848	1,531	0,023	0,000	0,000	0,000	0,00
THA15-120/5-6	2,734	1,266	1,694	2,959	2,706	1,320	0,031	0,003	0,000	0,063	0,00
THA15-120/5-7	2,638	1,362	1,680	3,042	2,907	1,153	0,037	0,011	0,006	0,073	0,01
THA15-120/5-8	2,597	1,403	1,547	2,950	2,927	1,393	0,035	0,002	0,032	0,017	0,00
THA15-120/5-10	2,630	1,370	1,577	2,947	2,974	1,315	0,023	0,003	0,000	0,010	0,00
THA15-120/5-12	2,595	1,405	1,606	3,010	3,039	1,210	0,029	0,003	0,021	0,005	0,00
THA15-30.20/1-1	2,630	1,370	1,577	2,947	3,025	1,277	0,011	0,001	0,004	0,004	0,00
THA15-30.20/1-2	2,696	1,304	1,619	2,923	2,934	1,273	0,008	0,003	0,007	0,000	0,00
THA15-30.20/1-3	2,704	1,296	1,622	2,918	2,902	1,286	0,019	0,004	0,000	0,000	0,00
THA15-30.20/2-2	2,708	1,292	1,642	2,934	2,912	1,252	0,010	0,000	0,005	0,003	0,00
THA15-30.20/2-3	2,691	1,309	1,686	2,995	2,872	1,242	0,006	0,000	0,001	0,002	0,00
THA15-30.20/0-1	2,692	1,308	1,648	2,956	2,978	1,182	0,014	0,000	0,003	0,000	0,00
THA15-30.20/0-2	2,622	1,378	1,700	3,078	3,127	0,970	0,018	0,011	0,000	0,000	0,01
THA15-30.20/0-3	2,630	1,370	1,686	3,056	2,987	1,151	0,010	0,002	0,002	0,000	0,00
THA15-30.20/0-4	2,641	1,359	1,619	2,978	3,024	1,188	0,018	0,004	0,013	0,003	0,00
THA15-30.20/0-5	2,651	1,349	1,646	2,995	3,010	1,163	0,017	0,000	0,000	0,000	0,01
THA15-30.20/3-1	2,650	1,350	1,659	3,009	2,808	1,350	0,011	0,000	0,017	0,006	0,00
THA15-30.20/3-2	2,604	1,396	1,657	3,053	3,125	1,070	0,013	0,000	0,008	0,000	0,00
THA15-30.20/3-3	2,629	1,371	1,662	3,034	3,124	1,036	0,022	0,004	0,005	0,002	0,00
THA15-30.20/3-4	2,696	1,304	1,579	2,883	2,912	1,349	0,017	0,000	0,002	0,000	0,00
THA15-30.20/3-5	2,612	1,388	1,642	3,030	2,957	1,246	0,015	0,002	0,006	0,004	0,00
THA15-30.20/4-1	2,666	1,334	1,668	3,002	2,917	1,235	0,011	0,002	0,000	0,000	0,00
THA15-30.20/4-2	2,641	1,359	1,621	2,980	2,960	1,254	0,020	0,000	0,007	0,002	0,00
THA15-30.20/4-3	2,635	1,365	1,599	2,964	2,917	1,351	0,014	0,000	0,002	0,000	0,000
THA15-30.20/4-4	2,659	1,341	1,624	2,965	2,876	1,329	0,011	0,003	0,009	0,007	0,004
THA15-30.20/4-5	2,635	1,365	1,618	2,983	3,008	1,231	0,014	0,003	0,001	0,000	0,000
THA15-30.20/4-6	2,655	1,345	1,617	2,962	3,015	1,213	0,008	0,002	0,000	0,001	0,005
THA15-30.20/5-1	2,651	1,349	1,635	2,984	2,939	1,250	0,015	0,005	0,000	0,006	0,005

Label	Si	Al IV	Al VI	Al	Fe	Mg	Mn	Ca	Na	K	Ti
THA15-30.20/5-2	2,620	1,380	1,580	2,960	2,993	1,307	0,012	0,000	0,000	0,007	0,002
THA15-30.20/5-3	2,663	1,337	1,535	2,872	3,023	1,320	0,015	0,006	0,000	0,000	0,001
THA15-30.20/5-4	2,595	1,405	1,692	3,097	3,103	1,038	0,022	0,003	0,000	0,000	0,000
THA15-30.20/5-5	2,612	1,388	1,636	3,024	3,036	1,179	0,022	0,000	0,004	0,001	0,000
THA 15 23.15/1-1	2,654	1,346	1,632	2,979	3,037	1,167	0,006	0,006	0,008	0,000	0,002
THA 15 23.15/1-2	2,829	1,171	1,444	2,614	3,040	1,343	0,018	0,005	0,015	0,000	0,004
THA15-23,15/1-1	2,630	1,370	1,500	2,869	3,267	1,156	0,002	0,001	0,013	0,003	0,000
THA15-23,15/1-2	2,629	1,371	1,502	2,873	3,247	1,173	0,009	0,000	0,002	0,003	0,000
THA15-23,15/1-3	2,667	1,333	1,494	2,826	3,074	1,320	0,017	0,000	0,000	0,006	0,006
THA15-23,15/1-4	2,641	1,359	1,509	2,868	3,047	1,344	0,005	0,000	0,003	0,006	0,008
THA15-23,15/1-5	2,681	1,319	1,456	2,776	3,228	1,223	0,023	0,000	0,000	0,000	0,000
THA15-23,15/1-6	2,606	1,394	1,473	2,866	3,144	1,297	0,026	0,011	0,014	0,005	0,000
THA15-23,15/1-7	2,596	1,404	1,479	2,883	3,241	1,206	0,031	0,000	0,010	0,000	0,000
THA15-23,15/1-8	2,659	1,341	1,463	2,803	3,106	1,338	0,008	0,000	0,006	0,011	0,008
THA15-23,15/2-P1	2,616	1,384	1,505	2,890	3,222	1,190	0,007	0,000	0,000	0,002	0,007
THA15-23,15/2-P1	2,626	1,374	1,493	2,867	3,287	1,142	0,001	0,004	0,011	0,000	0,005
THA15-23,15/2-P2	2,923	1,077	1,579	2,656	3,060	1,076	0,012	0,000	0,013	0,005	0,006
THA15-23,15/3-2	2,629	1,371	1,513	2,884	3,251	1,124	0,015	0,003	0,011	0,000	0,009
THA15-23,15/3-3	2,636	1,364	1,489	2,853	3,228	1,188	0,021	0,007	0,005	0,003	0,000
THA15-23,15/3-4	2,660	1,340	1,487	2,828	3,042	1,346	0,021	0,000	0,019	0,005	0,009
THA15-23,15/3-5	2,642	1,358	1,405	2,764	3,319	1,237	0,012	0,000	0,005	0,000	0,000
THA15-23,15/3-6	2,688	1,312	1,583	2,895	3,223	1,025	0,030	0,001	0,000	0,002	0,001
THA 15 23.15/2-2	2,702	1,298	1,594	2,892	2,907	1,318	0,015	0,002	0,021	0,000	0,003
THA 15 23.15/2-3	2,657	1,343	1,546	2,889	3,106	1,212	0,020	0,003	0,012	0,000	0,003
THA 15 23.15/4-1	2,679	1,321	1,625	2,946	2,801	1,392	0,017	0,000	0,012	0,004	0,003
THA 15 23.15/4-2	2,610	1,390	1,670	3,060	3,112	1,062	0,012	0,004	0,000	0,000	0,000
THA 15 23.15/4-3	2,581	1,419	1,692	3,111	3,096	1,050	0,021	0,001	0,004	0,000	0,001
THA 15 23.15/3-1	2,593	1,407	1,588	2,995	3,048	1,232	0,013	0,000	0,020	0,000	0,009
THA 15 23.15/3-2	2,621	1,379	1,579	2,959	3,087	1,211	0,013	0,002	0,013	0,000	0,000
THA 15 23.15/3-3	2,635	1,365	1,618	2,983	3,014	1,208	0,011	0,004	0,012	0,000	0,006
THA 15 23.15/3-4	2,665	1,335	1,574	2,909	3,097	1,176	0,014	0,007	0,025	0,000	0,000
THA 15,39-8-67	2,661	1,339	1,356	2,696	3,165	1,294	0,007	0,011	0,136	0,156	0,006
THA 15,39-8-68	2,676	1,324	1,376	2,700	3,207	1,347	0,015	0,008	0,022	0,000	0,004

ANNEXE I

Label	Si	Al IV	Al VI	Al	Fe	Mg	Mn	Ca	Na	K	Ti
THA 15,39-2-71	3,102	0,898	1,620	2,518	2,823	1,168	0,022	0,000	0,014	0,000	0,000
THA15,39-2-75	2,724	1,276	1,393	2,670	3,200	1,337	0,008	0,000	0,007	0,000	0,000
THA15,39-4-78	2,638	1,362	1,523	2,885	3,005	1,357	0,007	0,009	0,026	0,001	0,002
THA15,39-9-80	2,596	1,404	1,449	2,853	3,245	1,247	0,028	0,000	0,000	0,008	0,002
THA15,39-9-81	2,666	1,334	1,442	2,776	3,232	1,247	0,016	0,006	0,001	0,000	0,001
THA15,39-9-82	2,645	1,355	1,419	2,774	3,244	1,273	0,022	0,010	0,000	0,000	0,000
THA15,39-9-83	2,633	1,367	1,445	2,813	3,261	1,232	0,014	0,001	0,002	0,000	0,003
THA15,39-9-85	2,667	1,333	1,471	2,804	3,114	1,322	0,018	0,002	0,005	0,001	0,000
THA15,39-3-86	2,612	1,388	1,494	2,882	3,157	1,269	0,024	0,000	0,000	0,004	0,001
THA15,39-3-87	2,615	1,385	1,522	2,907	3,180	1,196	0,027	0,004	0,000	0,004	0,000
THA15,39-3-88	2,621	1,379	1,481	2,859	3,222	1,209	0,024	0,000	0,000	0,005	0,005
THA15,39-5-90	2,527	1,473	1,549	3,023	3,091	1,287	0,024	0,000	0,005	0,002	0,004
THA15,39-5-91	2,513	1,487	1,532	3,019	3,152	1,274	0,016	0,000	0,000	0,001	0,001
THA3B/2-1	2,621	1,379	1,356	2,735	3,470	1,132	0,034	0,009	0,000	0,007	0,003
THA3B/2-3	2,610	1,390	1,473	2,863	3,319	1,114	0,040	0,002	0,016	0,002	0,001
THA3B/2-4	2,654	1,346	1,408	2,753	3,341	1,102	0,050	0,061	0,014	0,000	0,001
THA3B/1-1	2,617	1,383	1,430	2,813	3,477	1,037	0,020	0,005	0,011	0,005	0,000
THA3B/1-2	2,592	1,408	1,346	2,755	3,454	1,188	0,039	0,000	0,007	0,001	0,000
THA3B/1-3	2,635	1,365	1,439	2,804	3,371	1,092	0,039	0,012	0,017	0,002	0,000
THA3B/1-7	2,623	1,377	1,540	2,917	3,246	1,108	0,016	0,005	0,000	0,003	0,001
THA3B/1-8	2,647	1,353	1,496	2,849	3,217	1,162	0,040	0,000	0,007	0,005	0,004
THA3B/1-9	2,687	1,313	1,605	2,918	3,182	1,011	0,035	0,006	0,022	0,012	0,000
THA3B/1-11	2,635	1,365	1,425	2,790	3,350	1,141	0,048	0,003	0,000	0,006	0,000

Annexe II

Formules structurales chlorite Zarza

ANNEXE II

Label	Si	Al IV	Al	Al VI	Fe	Mg	Mn	Ca	Na	K	Ti
ZA3-398,4/1-1	2,712	1,288	2,668	1,380	2,605	1,937	0,022	0,003	0,012	0,000	0,000
ZA3-398,4/1-2	2,736	1,264	2,633	1,369	2,580	1,962	0,033	0,000	0,007	0,000	0,000
ZA3-398,4/1-3	2,710	1,290	2,737	1,446	2,618	1,821	0,027	0,000	0,004	0,014	0,000
ZA3-398,4/1-4	2,680	1,320	2,670	1,350	2,675	1,927	0,019	0,006	0,011	0,002	0,000
ZA3-398,4/1-5	2,678	1,322	2,758	1,436	2,662	1,774	0,029	0,001	0,021	0,011	0,013
ZA3-398,4/1-6	2,689	1,311	2,689	1,377	2,615	1,935	0,032	0,002	0,000	0,003	0,002
ZA3-398,4/1-7	2,681	1,319	2,716	1,397	2,609	1,898	0,025	0,000	0,035	0,015	0,004
ZA3-398,4/1-8	2,707	1,293	2,648	1,355	2,630	1,941	0,020	0,000	0,018	0,009	0,004
ZA3-398,4/1-9	2,651	1,349	2,689	1,339	2,664	1,968	0,027	0,001	0,006	0,006	0,000
ZA3-398,4/1-10	2,692	1,308	2,738	1,430	2,602	1,870	0,027	0,000	0,004	0,003	0,002
ZA3-398,4/2-1	2,744	1,256	2,586	1,330	2,575	2,029	0,023	0,004	0,003	0,000	0,001
ZA3-398,4/2-2	2,718	1,282	2,643	1,361	2,610	1,962	0,027	0,000	0,000	0,000	0,000
ZA3-398,4/2-3	2,815	1,185	2,495	1,310	2,490	2,101	0,025	0,004	0,000	0,005	0,003
ZA3-398,4/2-4	2,783	1,217	2,571	1,353	2,582	1,969	0,021	0,003	0,000	0,000	0,002
ZA3-398,4/2-5	2,718	1,282	2,624	1,341	2,587	2,008	0,027	0,007	0,000	0,000	0,000
ZA3-398,4/2-6	2,804	1,196	2,670	1,474	2,380	1,975	0,019	0,000	0,011	0,014	0,000
ZA3-398,4/2-7	2,779	1,221	2,531	1,310	2,531	2,079	0,021	0,007	0,009	0,006	0,000
ZA3-398,4/2-8	2,674	1,326	2,681	1,355	2,677	1,919	0,023	0,006	0,000	0,009	0,000
ZA3-398,4/2-9	2,669	1,331	2,672	1,341	2,705	1,908	0,031	0,002	0,000	0,003	0,003
ZA3-398,4/2-10	2,729	1,271	2,618	1,348	2,629	1,951	0,024	0,004	0,007	0,003	0,000
ZA3-398,4/2-11	2,636	1,364	2,823	1,459	2,644	1,790	0,030	0,024	0,010	0,001	0,000
ZA3-398,4/2-12	2,717	1,283	2,721	1,438	2,605	1,842	0,029	0,004	0,000	0,006	0,000
ZA3-398,4/2-13	2,728	1,272	2,669	1,397	2,648	1,864	0,020	0,000	0,006	0,009	0,000
ZA3-398,4/3-2	2,669	1,331	2,863	1,532	2,371	1,965	0,020	0,005	0,000	0,002	0,003
ZA3-398,4/3-3	2,682	1,318	2,773	1,455	2,510	1,952	0,014	0,000	0,000	0,000	0,000
ZA3-398,4/3-4	2,663	1,337	2,790	1,453	2,497	1,946	0,027	0,004	0,024	0,001	0,002
ZA3-398,4/3-5	2,695	1,305	2,648	1,343	2,689	1,906	0,031	0,004	0,010	0,006	0,000
ZA3-398,4/3-6	2,670	1,330	2,768	1,437	2,674	1,811	0,016	0,002	0,002	0,001	0,002
ZA3-398,4/3-8	2,731	1,269	2,692	1,423	2,603	1,847	0,026	0,006	0,020	0,006	0,002
ZA3-398,4/3-9	2,667	1,333	2,809	1,476	2,638	1,772	0,034	0,001	0,010	0,000	0,002
ZA3-398,4/3-10	2,682	1,318	2,727	1,409	2,597	1,913	0,026	0,001	0,014	0,001	0,000
ZA3-398,4/3-12	2,704	1,296	2,872	1,576	2,516	1,714	0,032	0,003	0,023	0,013	0,001
ZA3-398,4/3-13	2,691	1,309	2,736	1,427	2,634	1,851	0,028	0,000	0,000	0,000	0,000
ZA3-398,4/3-14	2,694	1,306	2,700	1,394	2,664	1,851	0,029	0,004	0,010	0,005	0,003
ZA3-398,4/3-15	2,673	1,327	2,726	1,399	2,596	1,941	0,020	0,001	0,000	0,013	0,000
ZA3-398,4/4-1	2,745	1,255	2,706	1,451	2,612	1,795	0,026	0,003	0,012	0,012	0,002
ZA3-398,4/4-2	2,670	1,330	2,714	1,383	2,625	1,915	0,028	0,002	0,033	0,008	0,000
ZA3-398,4/4-3	2,691	1,309	2,724	1,415	2,604	1,890	0,036	0,003	0,000	0,001	0,000
ZA3-398,4/4-4	2,708	1,292	2,704	1,412	2,662	1,812	0,034	0,001	0,037	0,000	0,000
ZA3-398,4/4-5	2,775	1,225	2,651	1,426	2,589	1,795	0,027	0,011	0,063	0,035	0,001
ZA3-398,4/4-6	2,700	1,300	2,741	1,441	2,672	1,748	0,025	0,007	0,061	0,012	0,000
ZA3-398,4/5-1	2,686	1,314	2,688	1,375	2,641	1,900	0,036	0,005	0,025	0,000	0,000
ZA3-398,4/5-2	2,708	1,292	2,747	1,455	2,613	1,811	0,033	0,001	0,010	0,000	0,000
ZA3-398,4/5-3	2,717	1,283	2,657	1,375	2,608	1,921	0,029	0,002	0,005	0,003	0,008
ZA3-398,4/5-4	2,697	1,303	2,765	1,462	2,620	1,805	0,025	0,005	0,006	0,003	0,000

ANNEXE II

Label	Si	Al IV	Al	Al VI	Fe	Mg	Mn	Ca	Na	K	Ti
ZA3-398,4/5-5	2,699	1,301	2,743	1,441	2,644	1,812	0,029	0,004	0,000	0,001	0,000
ZA3-398,4/6-1	2,720	1,280	2,736	1,456	2,569	1,855	0,028	0,001	0,000	0,006	0,000
ZA3-398,4/6-3	2,617	1,383	2,947	1,564	2,453	1,866	0,021	0,005	0,000	0,000	0,000
ZA3-398,4/6-4	2,748	1,252	2,825	1,572	2,530	1,718	0,014	0,000	0,004	0,006	0,000
ZA3-398,4/6-6	2,677	1,323	2,726	1,403	2,699	1,829	0,028	0,000	0,000	0,000	0,000
ZA3-398,4/6-7	2,688	1,312	2,734	1,422	2,627	1,866	0,023	0,000	0,000	0,000	0,003
ZA3-398,4/6-8	2,809	1,191	2,523	1,332	2,450	2,122	0,025	0,000	0,000	0,001	0,000
ZA16-159,8/1-3	2,625	1,375	2,689	1,314	3,912	0,771	0,017	0,004	0,023	0,001	0,000
ZA16-159,8/2-1	2,719	1,281	2,573	1,292	3,710	0,971	0,014	0,000	0,000	0,000	0,004
ZA16-159,8/2-2	2,662	1,338	2,662	1,324	3,828	0,835	0,014	0,000	0,000	0,003	0,002
ZA16-159,8/2-3	2,683	1,317	2,628	1,311	3,748	0,927	0,012	0,000	0,010	0,000	0,000
ZA16-159,8/3-2	2,681	1,319	2,592	1,273	3,865	0,845	0,013	0,002	0,013	0,000	0,009
ZA16-159,8/3-3	2,703	1,297	2,676	1,379	3,800	0,762	0,013	0,000	0,007	0,002	0,000
ZA16-159,8/4-2	2,686	1,314	2,676	1,362	3,706	0,885	0,015	0,001	0,005	0,000	0,003
ZA16-159,8/4-3	2,840	1,160	2,488	1,328	3,774	0,779	0,014	0,006	0,014	0,016	0,000
ZA16-159,8/5-2	2,709	1,291	2,666	1,375	3,696	0,871	0,014	0,001	0,002	0,000	0,000
ZA16-159,8/5-3	2,610	1,390	2,741	1,351	4,008	0,643	0,009	0,001	0,013	0,001	0,000
ZA2 449.2-1	2,698	1,302	2,774	1,472	2,207	2,192	0,029	0,006	0,013	0,005	0,000
ZA2 449.2-2	2,682	1,318	2,788	1,470	2,366	2,051	0,023	0,000	0,022	0,005	0,000
ZA2 449.2-3	2,732	1,268	2,653	1,385	2,171	2,341	0,023	0,004	0,002	0,005	0,007
ZA2 449.2-4	2,697	1,303	2,864	1,561	2,194	2,075	0,023	0,001	0,021	0,010	0,000
ZA2 449.2-5	2,653	1,347	2,902	1,554	2,129	2,171	0,023	0,004	0,012	0,004	0,003
ZA2 449.2-6	2,710	1,290	2,740	1,450	2,159	2,285	0,021	0,000	0,000	0,000	0,002
ZA2 449.2-7	2,662	1,338	2,849	1,510	2,185	2,187	0,024	0,001	0,004	0,006	0,001
ZA2 449.2-8	2,689	1,311	2,752	1,442	2,228	2,222	0,019	0,001	0,030	0,008	0,001
ZA2 449.2-9	2,720	1,280	2,776	1,495	2,170	2,196	0,022	0,001	0,017	0,001	0,000
ZA2 449.2-10	2,680	1,320	2,769	1,449	2,283	2,175	0,017	0,002	0,006	0,013	0,000
ZA2 449.2-11	2,751	1,249	2,754	1,505	2,363	1,980	0,020	0,000	0,000	0,008	0,000
ZA2 449.2-12	2,741	1,259	2,651	1,392	2,285	2,224	0,022	0,000	0,010	0,006	0,002
ZA2 449.2-13	2,743	1,257	2,742	1,485	2,343	2,034	0,021	0,000	0,003	0,001	0,000
ZA2 449.2-14	2,654	1,346	2,819	1,473	2,177	2,267	0,014	0,000	0,009	0,001	0,000
ZA2 449.2-15	2,715	1,285	2,771	1,486	2,205	2,180	0,024	0,000	0,002	0,003	0,001
ZA2 449.2-16	2,688	1,312	2,869	1,557	2,129	2,160	0,025	0,000	0,000	0,000	0,003
ZA2 449.2-17	2,681	1,319	2,825	1,506	2,163	2,207	0,020	0,000	0,006	0,006	0,002
ZA2 449.2-18	2,644	1,356	2,889	1,533	2,185	2,156	0,021	0,007	0,014	0,005	0,000
ZA2 449.2-19	2,641	1,359	2,886	1,527	2,186	2,176	0,018	0,005	0,006	0,000	0,000
ZA2 449.2-20	2,732	1,268	2,769	1,501	2,061	2,307	0,010	0,000	0,003	0,000	0,002
ZA2 449.2-21	2,741	1,259	2,715	1,456	2,534	1,891	0,014	0,003	0,004	0,003	0,000
ZA2 449.2-22	2,763	1,237	2,714	1,477	2,502	1,873	0,020	0,000	0,016	0,001	0,000
ZA2 449.2-23	2,613	1,387	2,840	1,453	2,276	2,203	0,022	0,001	0,011	0,007	0,002
ZA2 449.2-24	2,738	1,262	2,718	1,455	2,514	1,918	0,013	0,001	0,000	0,000	0,001
ZA2 449.2-25	2,623	1,377	2,726	1,349	2,541	2,096	0,016	0,001	0,006	0,009	0,002
ZA2 449.2-26	2,869	1,131	2,591	1,460	2,322	2,030	0,011	0,007	0,009	0,004	0,000
ZA2 449.2-27	2,745	1,255	2,669	1,414	2,428	2,048	0,020	0,000	0,012	0,008	0,000
ZA2 449.2-29	2,741	1,259	2,709	1,450	2,311	2,120	0,019	0,000	0,008	0,000	0,000

ANNEXE II

Label	Si	Al IV	Al	Al VI	Fe	Mg	Mn	Ca	Na	K	Ti
ZA2 449.2-30	2,724	1,276	2,796	1,520	2,376	1,955	0,016	0,006	0,000	0,007	0,000
ZA2 449.2-31	2,758	1,242	2,762	1,520	2,215	2,112	0,012	0,000	0,000	0,000	0,001
ZA2 449.2-32	2,780	1,220	2,660	1,440	2,216	2,196	0,019	0,000	0,000	0,005	0,008
ZA2 449.2-33	2,720	1,280	2,761	1,481	2,266	2,118	0,014	0,000	0,015	0,001	0,006
ZA2 449.2-34	2,738	1,262	2,796	1,534	2,275	2,027	0,020	0,005	0,003	0,001	0,001
ZA2 449.2-35	2,779	1,221	2,749	1,528	2,203	2,073	0,021	0,005	0,007	0,012	0,003
ZA2 449.2-36	2,844	1,156	2,722	1,566	2,223	1,977	0,014	0,000	0,029	0,000	0,000
ZA4-62,1-9-1	2,657	1,343	2,794	1,451	2,772	1,663	0,048	0,000	0,010	0,003	0,004
ZA4-62,1-9-2	2,647	1,353	2,770	1,417	2,689	1,816	0,036	0,000	0,005	0,004	0,003
ZA4-62,1-9-3	2,675	1,325	2,790	1,465	2,724	1,678	0,043	0,004	0,019	0,008	0,001
ZA4-62,1-9-4	2,664	1,336	2,847	1,511	2,762	1,593	0,041	0,001	0,000	0,000	0,002
ZA4-62,1-9-5	2,601	1,399	2,886	1,487	2,764	1,655	0,047	0,000	0,002	0,003	0,000
ZA4-62,1-9-6	2,585	1,415	2,891	1,476	2,797	1,636	0,039	0,001	0,016	0,015	0,002
ZA4-62,1-9-7	2,662	1,338	2,932	1,594	2,631	1,569	0,037	0,003	0,017	0,052	0,001
ZA4-62,1-1-2	2,600	1,400	2,974	1,574	2,698	1,596	0,042	0,000	0,000	0,007	0,000
ZA4-62,1-1-4	2,664	1,336	2,966	1,630	2,614	1,556	0,030	0,006	0,006	0,030	0,000
ZA4-62,1-2-2	2,643	1,357	2,945	1,588	2,733	1,523	0,031	0,000	0,000	0,015	0,001
ZA4-62,1-2-3	2,649	1,351	2,916	1,565	2,697	1,578	0,042	0,000	0,009	0,013	0,000
ZA4-62,1-2-5	2,922	1,078	3,118	2,040	2,082	1,223	0,027	0,000	0,036	0,242	0,005
ZA4-62,1-2-6	2,613	1,387	2,845	1,458	2,782	1,665	0,046	0,003	0,007	0,003	0,003
ZA4-62,1-2-9	2,512	1,488	2,891	1,403	3,004	1,590	0,033	0,000	0,011	0,000	0,003
ZA4-62,1-2-10	2,572	1,428	2,935	1,508	2,790	1,590	0,056	0,000	0,013	0,006	0,004
ZA4-62,1-2-11	2,566	1,434	2,969	1,535	2,758	1,605	0,051	0,000	0,000	0,000	0,000
ZA4-62,1-2-15	2,605	1,395	3,018	1,623	2,684	1,547	0,022	0,000	0,016	0,005	0,000
ZA4-62,1-2-16	2,609	1,391	2,936	1,545	2,778	1,574	0,021	0,000	0,008	0,000	0,000
ZA4-62,1-4-1	2,657	1,343	2,831	1,488	2,857	1,552	0,029	0,000	0,000	0,000	0,001
ZA4-62,1-4-2	2,631	1,369	2,962	1,592	2,705	1,554	0,028	0,002	0,013	0,002	0,000
ZA4-62,1-4-3	2,615	1,385	2,872	1,487	2,759	1,654	0,040	0,006	0,000	0,004	0,000
ZA4-62,1-4-4	2,599	1,401	2,948	1,547	2,744	1,607	0,025	0,000	0,005	0,005	0,000
ZA4-62,1-4-6	2,638	1,362	2,861	1,500	2,720	1,663	0,032	0,001	0,018	0,014	0,000
ZA4-62,1-4-9	2,718	1,282	2,987	1,705	2,556	1,460	0,019	0,000	0,005	0,090	0,000
ZA4-62,1-4-38	2,571	1,429	2,912	1,483	2,837	1,606	0,035	0,000	0,011	0,000	0,003
ZA4-62,1-4-39	2,594	1,406	2,964	1,558	2,774	1,548	0,037	0,000	0,000	0,000	0,004
ZA4-62,1-4-42	3,401	0,599	2,571	1,972	2,089	1,143	0,033	0,006	0,020	0,121	0,000
ZA4-62,1-5-45	2,648	1,352	2,905	1,553	2,894	1,408	0,039	0,000	0,000	0,009	0,000
ZA4-62,1-5-46	2,591	1,409	2,867	1,457	2,889	1,557	0,048	0,000	0,035	0,012	0,000
ZA4-62,1-5-47	3,001	0,999	3,146	2,147	1,950	1,135	0,034	0,001	0,015	0,291	0,003
ZA4-62,1-5-48	2,572	1,428	2,996	1,568	2,782	1,531	0,046	0,004	0,001	0,000	0,000
ZA4-62,1-5-50	2,617	1,383	2,891	1,509	2,811	1,574	0,044	0,000	0,000	0,000	0,000
ZA4-62,1-5-53	2,719	1,281	2,828	1,547	2,674	1,593	0,035	0,003	0,015	0,013	0,000
ZA4-62,1-5-54	2,617	1,383	2,875	1,492	2,815	1,561	0,043	0,006	0,020	0,021	0,004
ZA4-62,1-5-55	2,723	1,277	2,686	1,409	2,754	1,695	0,047	0,000	0,029	0,013	0,003
ZA4-62,1-5-56	2,765	1,235	2,772	1,537	2,582	1,652	0,048	0,009	0,031	0,010	0,000
ZA4-62,1-12-59	2,644	1,356	2,883	1,527	2,718	1,607	0,034	0,003	0,024	0,016	0,002
ZA4-62,1-12-62	2,603	1,397	2,870	1,473	2,991	1,463	0,031	0,000	0,000	0,000	0,002

ANNEXE II

Label	Si	Al IV	Al	Al VI	Fe	Mg	Mn	Ca	Na	K	Ti
ZA462,1-a-93	2,630	1,370	2,858	1,488	2,757	1,637	0,041	0,008	0,015	0,002	0,001
ZA462,1-b-98	2,632	1,368	2,936	1,568	2,677	1,590	0,036	0,002	0,025	0,012	0,004
ZA3 286.3/1-0	2,840	1,160	2,530	1,371	1,644	2,851	0,018	0,000	0,017	0,002	0,000
ZA3 286.3/1-1	2,782	1,218	2,682	1,465	1,657	2,745	0,006	0,003	0,001	0,000	0,000
ZA3 286.3/1-2	2,779	1,221	2,648	1,427	1,611	2,828	0,018	0,005	0,006	0,006	0,001
ZA3 286.3/1-3	2,819	1,181	2,570	1,389	1,598	2,886	0,015	0,000	0,011	0,000	0,001
ZA3 286.3/1-4	2,815	1,185	2,519	1,333	1,721	2,870	0,000	0,002	0,000	0,000	0,000
ZA3 286.3/1-6	2,810	1,190	2,592	1,402	1,688	2,781	0,015	0,000	0,012	0,004	0,000
ZA3 286.3/1-7	2,796	1,204	2,560	1,356	1,695	2,851	0,013	0,000	0,004	0,001	0,003
ZA3 286.3/1-8	2,810	1,190	2,558	1,368	1,605	2,903	0,022	0,005	0,014	0,003	0,000
ZA3 286.3/1-9	2,766	1,234	2,603	1,369	1,737	2,802	0,016	0,000	0,014	0,000	0,000
ZA3 286.3/1-10	2,800	1,200	2,642	1,442	1,639	2,777	0,012	0,000	0,009	0,000	0,002
ZA3 286.3/3-1	2,780	1,220	2,628	1,407	1,667	2,805	0,018	0,000	0,015	0,000	0,001
ZA3 286.3/3-2	2,784	1,216	2,665	1,449	1,591	2,810	0,023	0,006	0,007	0,000	0,000
ZA3 286.3/3-3	2,748	1,252	2,657	1,405	1,678	2,794	0,032	0,000	0,000	0,000	0,007
ZA3 286.3/3-4	2,829	1,171	2,612	1,441	1,583	2,819	0,011	0,000	0,000	0,008	0,003
ZA3 286.3/3-5	2,785	1,215	2,632	1,417	1,644	2,817	0,010	0,008	0,005	0,001	0,000
ZA3 286.3/3-7	2,781	1,219	2,621	1,401	1,656	2,839	0,003	0,007	0,005	0,000	0,000
ZA3 286.3/3-8	2,762	1,238	2,660	1,422	1,664	2,793	0,013	0,005	0,007	0,000	0,004
ZA3 286.3/3-9	2,804	1,196	2,604	1,407	1,611	2,857	0,014	0,004	0,000	0,001	0,000
ZA3 286.3/3-10	2,810	1,190	2,638	1,447	1,587	2,809	0,020	0,004	0,006	0,005	0,000
ZA3 286.3/3-11	2,836	1,164	2,536	1,372	1,671	2,832	0,018	0,000	0,006	0,000	0,000
ZA3 286.3/3-12	2,963	1,037	2,240	1,203	1,565	3,132	0,000	0,005	0,000	0,001	0,005
ZA3 286.3/3-13	3,042	0,958	2,056	1,098	1,495	3,320	0,012	0,005	0,000	0,000	0,000
ZA3 286.3/3-14	2,750	1,250	2,664	1,414	1,618	2,867	0,006	0,000	0,000	0,000	0,006
ZA3 286.3/4-1	2,910	1,090	2,346	1,256	1,619	3,009	0,018	0,007	0,011	0,003	0,000
ZA3 286.3/4-2	2,861	1,139	2,491	1,352	1,584	2,957	0,000	0,000	0,000	0,002	0,000
ZA3 286.3/4-3	2,793	1,207	2,552	1,345	1,717	2,844	0,017	0,000	0,014	0,000	0,000
ZA3 286.3/5-1	2,789	1,211	2,552	1,341	1,712	2,857	0,014	0,002	0,014	0,000	0,001
ZA3 286.3/5-2	2,803	1,197	2,576	1,379	1,692	2,813	0,011	0,002	0,009	0,004	0,002
ZA3 286.3/5-3	2,833	1,167	2,511	1,344	1,752	2,769	0,027	0,005	0,025	0,006	0,000
ZA3 286.3/5-4	2,789	1,211	2,591	1,380	1,682	2,842	0,008	0,002	0,000	0,002	0,000
ZA3 286.3/5-5	2,815	1,185	2,556	1,371	1,666	2,838	0,018	0,010	0,000	0,008	0,000
ZA3 286.3/5-6	2,784	1,216	2,527	1,311	1,610	3,016	0,008	0,001	0,001	0,000	0,003
ZA3 286.3/5-7	2,809	1,191	2,577	1,386	1,610	2,878	0,019	0,004	0,008	0,003	0,000
ZA3 286.3/5-8	2,725	1,275	2,667	1,393	1,714	2,815	0,008	0,000	0,013	0,000	0,002
ZA3 286.3/6-1	2,811	1,189	2,592	1,403	1,638	2,834	0,017	0,001	0,000	0,000	0,000
ZA3 286.3/6-2	2,792	1,208	2,628	1,421	1,638	2,820	0,014	0,000	0,000	0,000	0,000
ZA3 286.3/6-3	2,851	1,149	2,514	1,365	1,587	2,923	0,012	0,001	0,004	0,004	0,000
ZA3 286.3/6-4	2,786	1,214	2,666	1,452	1,636	2,788	0,000	0,003	0,001	0,004	0,000
ZA3 286.3/6-5	2,780	1,220	2,638	1,418	1,636	2,813	0,018	0,007	0,011	0,000	0,001
ZA3 286.3/6-6	2,819	1,181	2,558	1,377	1,628	2,849	0,026	0,007	0,027	0,004	0,000
ZA3 286.3/6-7	2,792	1,208	2,621	1,413	1,625	2,832	0,018	0,002	0,012	0,000	0,001
ZA3 286.3/2-1	2,751	1,249	2,623	1,374	1,748	2,786	0,017	0,003	0,001	0,004	0,004
ZA3 286.3/2-2	2,867	1,133	2,723	1,590	1,558	2,601	0,012	0,005	0,010	0,000	0,000

ANNEXE II

Label	Si	Al IV	Al	Al VI	Fe	Mg	Mn	Ca	Na	K	Ti
ZA3 286.3/2-3	2,833	1,167	2,586	1,419	1,667	2,761	0,022	0,002	0,005	0,001	0,000
ZA3 286.3/2-4	2,671	1,329	2,776	1,447	1,710	2,747	0,018	0,012	0,006	0,008	0,000
ZA3 286.3/2-5	2,817	1,183	2,576	1,393	1,650	2,823	0,014	0,003	0,010	0,007	0,002
ZA3 286.3/2-6	2,756	1,244	2,672	1,428	1,673	2,781	0,011	0,004	0,020	0,000	0,000
ZA3 286.3/2-7	2,781	1,219	2,572	1,353	1,725	2,821	0,021	0,003	0,003	0,004	0,002
ZA3 286.3/2-8	2,685	1,315	2,801	1,486	1,652	2,718	0,021	0,011	0,037	0,016	0,000
ZA3 286.3/2-9	2,891	1,109	2,396	1,287	1,627	2,973	0,013	0,002	0,014	0,003	0,000
ZA3 286.3/2-11	2,898	1,102	2,430	1,328	1,640	2,886	0,022	0,000	0,015	0,008	0,000

Annexe III

Formules structurales phengite Tharsis

Label	Si	Al IV	Al	Al VI	Fe	Mg	Mn	Ca	Na	K	Ti
THA-3C/1-4	3,115	0,885	2,801	1,916	0,042	0,062	0,000	0,002	0,110	0,765	0,003
THA-3C/1-7	3,091	0,909	2,834	1,924	0,029	0,054	0,004	0,001	0,097	0,829	0,001
THA-3C/1-8	3,119	0,881	2,811	1,930	0,037	0,053	0,000	0,006	0,065	0,783	0,004
THA-3C/1-9	3,092	0,908	2,834	1,926	0,022	0,045	0,002	0,009	0,120	0,821	0,002
THA-3C/1-10	3,123	0,877	2,794	1,917	0,023	0,056	0,000	0,002	0,108	0,813	0,005
THA-3C/1-13	3,118	0,882	2,807	1,925	0,022	0,044	0,000	0,001	0,095	0,843	0,003
THA-3C/2-28	2,833	1,167	2,707	1,540	0,430	0,250	0,005	0,004	0,075	0,637	0,007
THA-3C/2-29	3,075	0,925	2,818	1,893	0,052	0,050	0,005	0,004	0,088	0,867	0,004
THA-3C/2-30	3,128	0,872	2,788	1,916	0,043	0,057	0,000	0,004	0,075	0,789	0,002
THA-3C/2-31	3,133	0,867	2,788	1,921	0,024	0,050	0,004	0,003	0,080	0,824	0,004
THA-3C/5-42	3,061	0,939	2,820	1,882	0,043	0,050	0,000	0,013	0,135	0,903	0,000
THA-3C/5-43	3,119	0,881	2,798	1,917	0,035	0,054	0,000	0,004	0,090	0,800	0,005
THA-3C/5-44	3,158	0,842	2,753	1,911	0,025	0,069	0,000	0,005	0,075	0,798	0,003
THA-3C/5-45	3,094	0,906	2,814	1,907	0,029	0,056	0,000	0,002	0,102	0,874	0,001
THA-3C/5-46	3,097	0,903	2,814	1,911	0,024	0,056	0,007	0,002	0,114	0,837	0,004
THA-3C/5-47	3,076	0,924	2,849	1,925	0,032	0,052	0,010	0,001	0,107	0,820	0,000
THA-3C/5-48	3,112	0,888	2,793	1,905	0,022	0,070	0,000	0,007	0,099	0,850	0,001
THA-3C/5-49	3,101	0,899	2,816	1,917	0,033	0,051	0,000	0,008	0,106	0,823	0,001
THA-3C/5-50	3,092	0,908	2,825	1,917	0,030	0,046	0,000	0,007	0,107	0,825	0,007
THA-3C/5-51	3,140	0,860	2,754	1,893	0,044	0,043	0,004	0,005	0,083	0,841	0,005
THA-3C/5-52	3,087	0,913	2,827	1,914	0,033	0,047	0,000	0,003	0,121	0,842	0,001
THA-3C/5-53	3,090	0,910	2,820	1,910	0,042	0,056	0,000	0,010	0,094	0,813	0,003
THA-3C/5-54	3,144	0,856	2,807	1,951	0,033	0,058	0,000	0,007	0,065	0,689	0,005
THA-3C/5-56	3,099	0,901	2,803	1,902	0,039	0,055	0,005	0,006	0,089	0,839	0,005
THA-3C/5-57	3,121	0,879	2,776	1,898	0,035	0,058	0,006	0,024	0,083	0,801	0,005
THA-3C/5-58	3,089	0,911	2,845	1,934	0,032	0,039	0,003	0,009	0,089	0,810	0,003
THA-3C/6-59	3,114	0,886	2,785	1,900	0,045	0,060	0,000	0,008	0,078	0,807	0,008
THA-3C/6-60	3,145	0,855	2,763	1,909	0,038	0,049	0,000	0,000	0,085	0,805	0,006
THA-3C/6-61	3,120	0,880	2,784	1,904	0,034	0,056	0,000	0,002	0,105	0,820	0,006
THA-3C/6-62	3,121	0,879	2,795	1,917	0,031	0,057	0,005	0,006	0,090	0,805	0,001
THA-3C/6-63	3,123	0,877	2,805	1,928	0,035	0,046	0,001	0,000	0,100	0,794	0,000
THA-3C/6-64	3,107	0,893	2,809	1,916	0,038	0,050	0,001	0,006	0,098	0,810	0,002
THA15_120/1-77	3,175	0,825	2,702	1,876	0,048	0,077	0,000	0,000	0,050	0,842	0,001
THA15_120/1-78	3,153	0,847	2,725	1,878	0,046	0,068	0,000	0,004	0,073	0,830	0,007
THA15_120/1-79	3,189	0,811	2,737	1,925	0,033	0,066	0,002	0,000	0,063	0,738	0,000
THA15_120/1-80	3,148	0,852	2,758	1,906	0,044	0,063	0,000	0,000	0,079	0,789	0,002
THA15_120/1-81	3,181	0,819	2,697	1,878	0,050	0,077	0,000	0,000	0,039	0,839	0,001
THA15_120/1-83	3,185	0,815	2,701	1,886	0,047	0,074	0,000	0,003	0,027	0,828	0,002
THA15_120/1-84	3,132	0,868	2,763	1,895	0,043	0,071	0,005	0,004	0,054	0,826	0,003

Label	Si	Al IV	Al	Al VI	Fe	Mg	Mn	Ca	Na	K	Ti
THA15_120/2-85	3,169	0,831	2,711	1,880	0,053	0,080	0,000	0,000	0,035	0,834	0,000
THA15_120/2-88	3,093	0,907	2,816	1,909	0,044	0,058	0,000	0,004	0,093	0,832	0,000
THA15_120/2-89	3,164	0,836	2,704	1,868	0,054	0,083	0,000	0,007	0,030	0,825	0,008
THA15_120/2-90	3,114	0,886	2,768	1,882	0,050	0,074	0,000	0,011	0,033	0,860	0,006
THA15_120/3-98	3,143	0,857	2,766	1,908	0,037	0,068	0,000	0,000	0,074	0,811	0,000
THA 3C/0	3,194	0,806	2,693	1,887	0,040	0,059	0,000	0,000	0,066	0,835	0,002
THA 3C/1-55	3,158	0,842	2,724	1,883	0,045	0,061	0,000	0,006	0,088	0,827	0,003
THA 3C/1-56	3,175	0,825	2,678	1,852	0,032	0,048	0,000	0,008	0,093	0,836	0,033
THA 3C/1-57	3,186	0,814	2,682	1,868	0,037	0,065	0,000	0,001	0,093	0,851	0,005
THA 3C/1-59	3,158	0,842	2,738	1,895	0,031	0,054	0,002	0,003	0,084	0,861	0,000
THA 3C/1-60	3,131	0,869	2,736	1,868	0,022	0,047	0,004	0,007	0,106	0,795	0,045
THA 3C/1-61	3,169	0,831	2,711	1,880	0,031	0,053	0,004	0,006	0,092	0,858	0,005
THA 3C/1-62	3,171	0,829	2,727	1,898	0,036	0,053	0,004	0,005	0,071	0,812	0,004
THA 3C/1-64	3,174	0,826	2,719	1,893	0,028	0,047	0,004	0,010	0,083	0,859	0,000
THA 3C/1-65	3,187	0,813	2,714	1,901	0,028	0,054	0,000	0,004	0,077	0,824	0,002
THA 3C/1-66	3,187	0,813	2,726	1,912	0,024	0,051	0,009	0,009	0,055	0,811	0,000
THA 3C/1-67	3,173	0,827	2,724	1,897	0,032	0,057	0,001	0,007	0,086	0,814	0,003
THA 3C/1-68	3,150	0,850	2,747	1,897	0,024	0,046	0,007	0,002	0,134	0,838	0,001
THA 3C/1-69	3,179	0,821	2,711	1,890	0,036	0,062	0,003	0,008	0,078	0,821	0,000
THA 3C/4-71	3,155	0,845	2,736	1,891	0,042	0,060	0,001	0,003	0,062	0,852	0,001
THA 3C/5-76	3,151	0,849	2,745	1,896	0,043	0,062	0,000	0,017	0,071	0,801	0,000
THA 3C/5-77	3,169	0,831	2,706	1,874	0,036	0,064	0,000	0,000	0,068	0,885	0,005
THA 3C/5-78	3,122	0,878	2,791	1,912	0,040	0,053	0,000	0,000	0,085	0,820	0,003
THA 3C/5-81	3,120	0,880	2,774	1,893	0,054	0,056	0,002	0,000	0,070	0,848	0,002
THA 3C/5-82	3,187	0,813	2,690	1,876	0,055	0,058	0,001	0,004	0,055	0,820	0,004
THA3C/5-4	3,108	0,892	2,823	1,932	0,032	0,048	0,000	0,002	0,100	0,783	0,004
THA3C/1-3	3,114	0,886	2,841	1,954	0,026	0,040	0,000	0,001	0,091	0,772	0,000
THA3C/1-4	3,123	0,877	2,826	1,949	0,024	0,050	0,000	0,005	0,106	0,727	0,004
THA3C/1-5	3,136	0,864	2,803	1,939	0,021	0,060	0,002	0,006	0,073	0,777	0,000

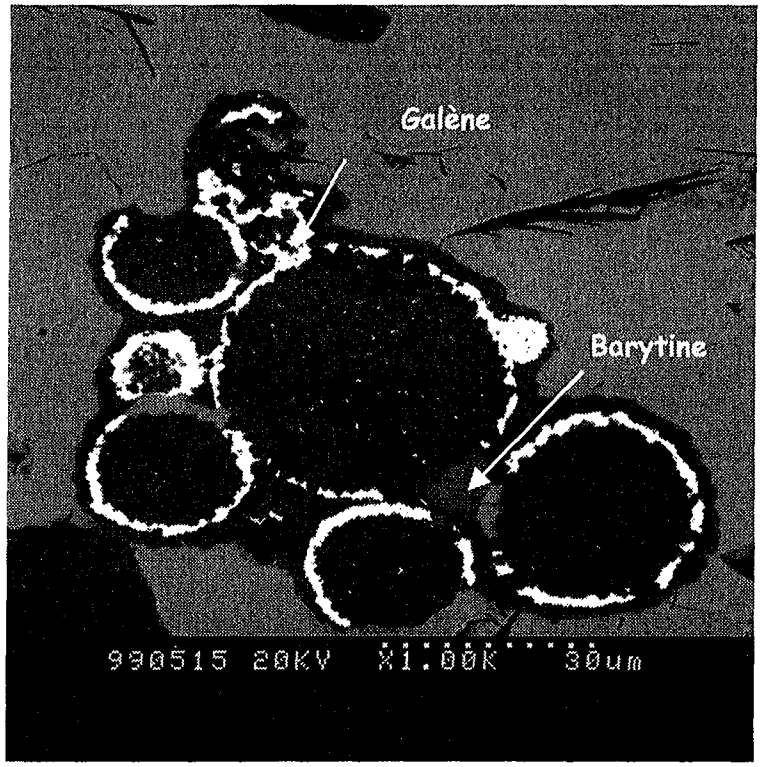
Annexe IV

Formules structurales phengite Zarza

Label	Si	Al IV	Al	Al VI	Fe	Mg	Mn	Ca	Na	K	Ti
ZA4-62,1-5-44	3,10	0,90	2,76	1,86	0,09	0,10	0,00	0,00	0,06	0,78	0,00
ZA4-62,1-5-49	3,10	0,90	2,75	1,85	0,09	0,09	0,00	0,00	0,06	0,81	0,00
ZA4-62.1/6-71	3,09	0,91	2,80	1,88	0,06	0,08	0,00	0,00	0,07	0,84	0,00
ZA4-62,1-2-12	3,00	1,00	2,72	1,72	0,24	0,17	0,01	0,00	0,07	0,71	0,00
ZA4-62,1-2-13	3,09	0,91	2,81	1,91	0,06	0,08	0,00	0,00	0,05	0,79	0,00
ZA4-62,1-2-16	3,08	0,92	2,79	1,87	0,08	0,08	0,00	0,00	0,08	0,81	0,00
ZA4-62,1-2-18	3,09	0,91	2,81	1,90	0,06	0,09	0,00	0,00	0,06	0,77	0,00
ZA4-62,1-2-17	3,11	0,89	2,78	1,89	0,06	0,11	0,00	0,00	0,05	0,78	0,00
ZA4-62,1-5-57	3,01	0,99	2,76	1,77	0,25	0,06	0,00	0,00	0,06	0,74	0,00
ZA4-62,1-1-1	3,11	0,89	2,72	1,83	0,11	0,12	0,00	0,00	0,06	0,77	0,00
ZA4-62,1-1-3	3,03	0,97	2,71	1,74	0,22	0,17	0,00	0,00	0,04	0,71	0,00
ZA4-62,1-4-7	3,10	0,90	2,78	1,88	0,05	0,09	0,00	0,00	0,09	0,79	0,01
ZA4-62,1-4-8	3,04	0,96	2,79	1,83	0,13	0,14	0,01	0,00	0,06	0,72	0,00
ZA4-62,1-12-65	3,14	0,86	2,74	1,87	0,07	0,09	0,00	0,00	0,05	0,79	0,00
ZA462,1-a-95	3,08	0,92	2,81	1,90	0,07	0,07	0,00	0,00	0,07	0,77	0,01
ZA4-62.1/2-69	3,11	0,89	2,76	1,86	0,06	0,10	0,00	0,00	0,07	0,83	0,00
ZA12,329.2/1-109	3,10	0,90	2,73	1,84	0,05	0,11	0,00	0,01	0,06	0,89	0,01
ZA12,329.2/1-110	3,13	0,87	2,72	1,86	0,05	0,10	0,00	0,00	0,06	0,88	0,00
ZA12,329.2/1-111	3,10	0,90	2,76	1,87	0,05	0,11	0,00	0,00	0,04	0,83	0,01
ZA12,329.2/1-112	3,08	0,92	2,81	1,88	0,04	0,10	0,00	0,00	0,05	0,86	0,01
ZA12,329.2/1-113	3,08	0,92	2,81	1,89	0,04	0,09	0,00	0,00	0,05	0,88	0,00
ZA12,329.2/1-115	3,10	0,90	2,77	1,87	0,05	0,10	0,00	0,00	0,04	0,87	0,01
ZA12,329.2/2-118	3,14	0,86	2,70	1,83	0,06	0,11	0,00	0,00	0,05	0,90	0,00
ZA12,329.2/2-119	3,15	0,85	2,71	1,86	0,04	0,10	0,01	0,00	0,05	0,85	0,00
ZA12,329.2/2-121	3,13	0,87	2,73	1,86	0,05	0,10	0,00	0,00	0,05	0,86	0,00
ZA12,329.2/2-122	3,12	0,88	2,72	1,84	0,04	0,10	0,01	0,01	0,05	0,90	0,01
ZA12,329.2/4-129	3,13	0,87	2,71	1,85	0,05	0,12	0,00	0,00	0,04	0,91	0,00
ZA12,329.2/4-131	3,10	0,90	2,74	1,84	0,06	0,11	0,00	0,00	0,06	0,93	0,00
ZA12,329.2/5-134	3,15	0,85	2,67	1,82	0,06	0,13	0,00	0,00	0,07	0,89	0,00
ZA12,329.2/6-139	3,12	0,88	2,75	1,86	0,05	0,10	0,00	0,00	0,04	0,88	0,01
ZA12,329.2/6-140	3,11	0,89	2,76	1,87	0,05	0,09	0,01	0,01	0,06	0,86	0,00
ZA12,329.2/6-141	3,02	0,98	2,88	1,90	0,05	0,10	0,00	0,00	0,05	0,87	0,01
ZA12,329.2/6-142	3,16	0,84	2,68	1,85	0,05	0,10	0,00	0,01	0,05	0,88	0,01
ZA12,329.2/7-146	3,18	0,82	2,64	1,82	0,06	0,11	0,00	0,01	0,06	0,89	0,00
ZA12,329.2/7-147	3,13	0,87	2,74	1,87	0,05	0,08	0,00	0,00	0,05	0,87	0,01
ZA12,329.2/7-148	3,17	0,83	2,67	1,85	0,05	0,10	0,00	0,00	0,04	0,84	0,01
ZA12,329.2/7-150	3,11	0,89	2,75	1,86	0,04	0,11	0,01	0,00	0,04	0,89	0,01

Annexe V

Planches



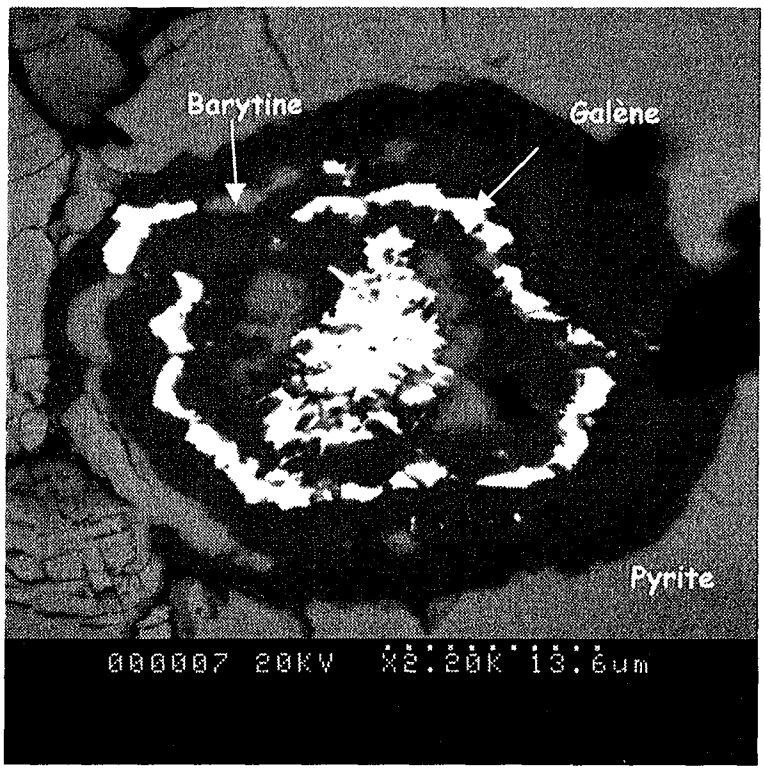
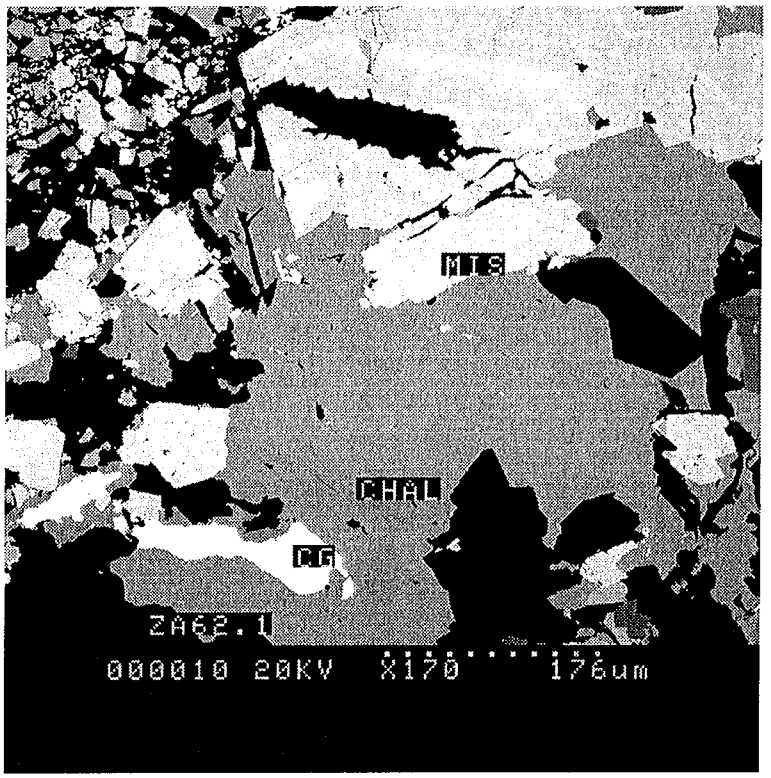


Planche B : MEB, Textures colloformes observées dans la pyrite. La galène et la barytine s'insinuent le long des microfissures



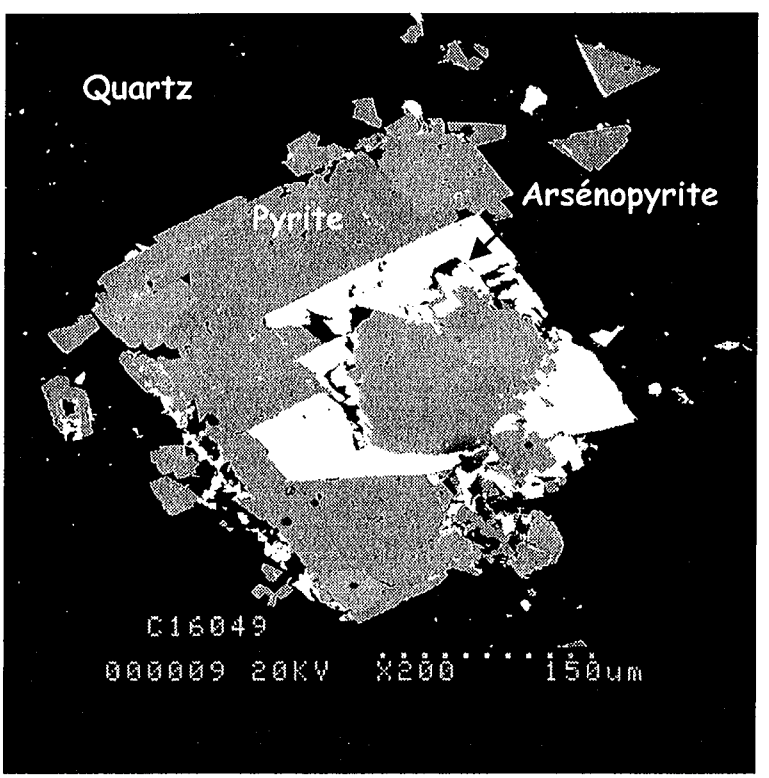


Planche C : MEB ; Association de minéraux tardifs (arsénopyrite, chalcopyrite et cuivre gris) observée dans le gisement de La Zarza. Noter le remplacement de la Pyrite I par l'arsénopyrite.

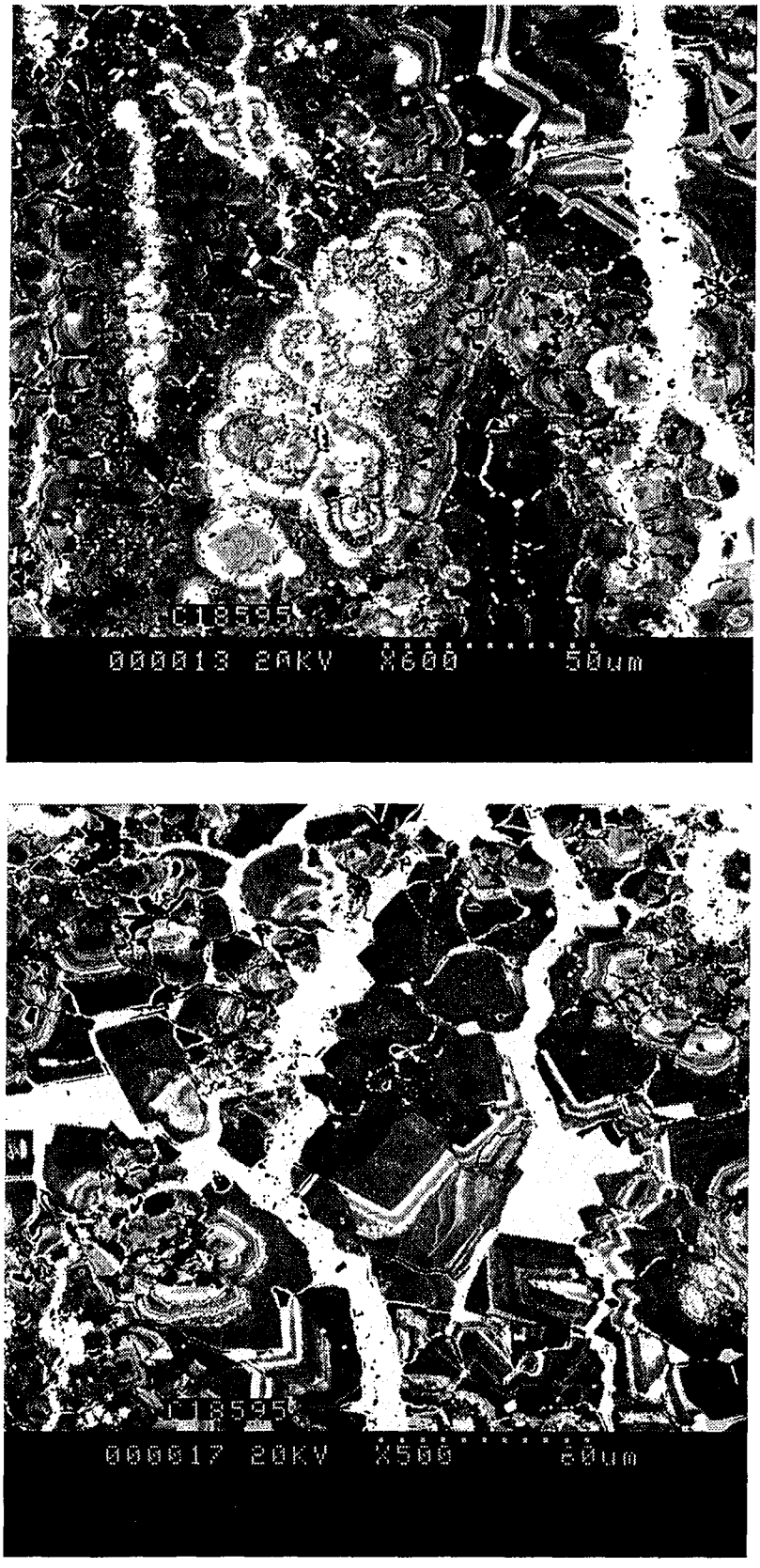
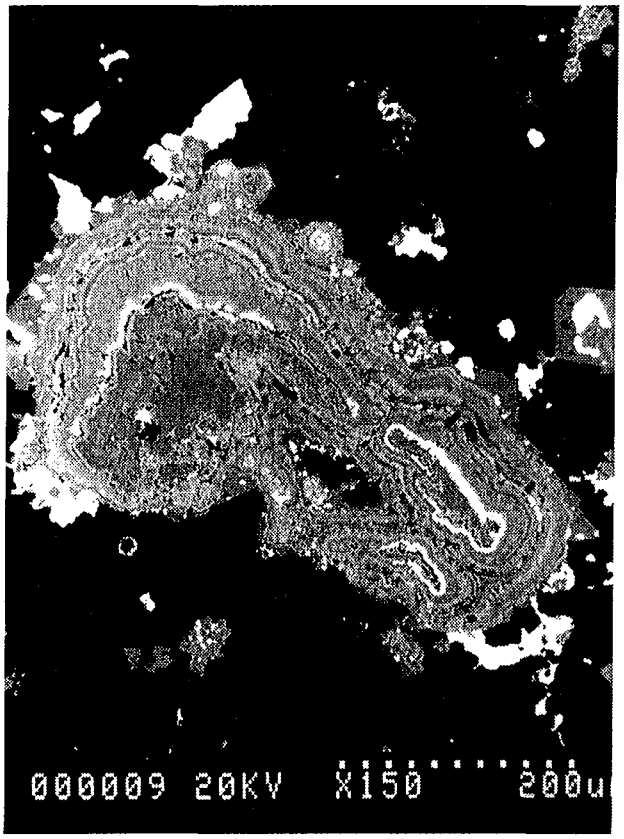


Planche D : Observation au MEB : Sulfures tardifs s'insinuant préférentiellement le long des bandes de surcroissances de la Pyrite.



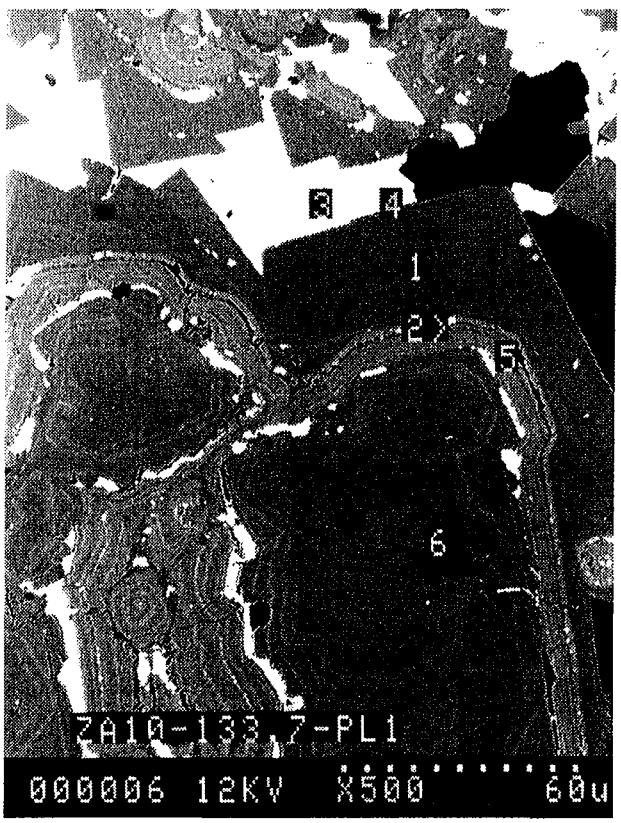


Planche E : Stade de remplissage des fissures laissées dans la pyrite par des minéraux tardifs : 1) pyrite ; 2) Mouche de cuivre gris ; 3) Galène ; 4 Sphalèrite ; 5) Pyrite avec Arsènic, 6) Pyrite proche relativement pure.

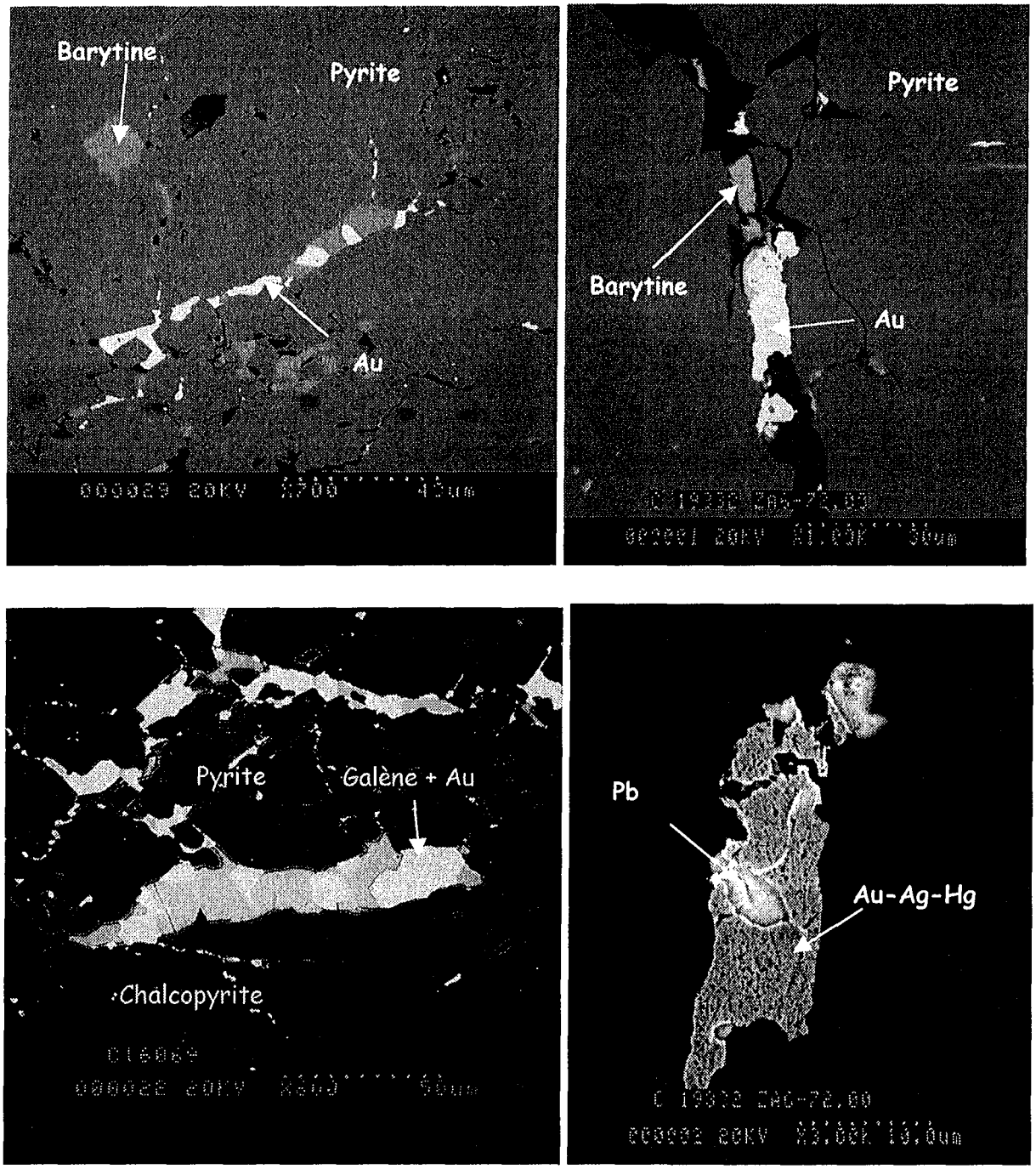


Planche F : Observation au MEB, Association Au, galène, Chalcopyrite et barytine dans les microfissures sécantes sur la pyrites.

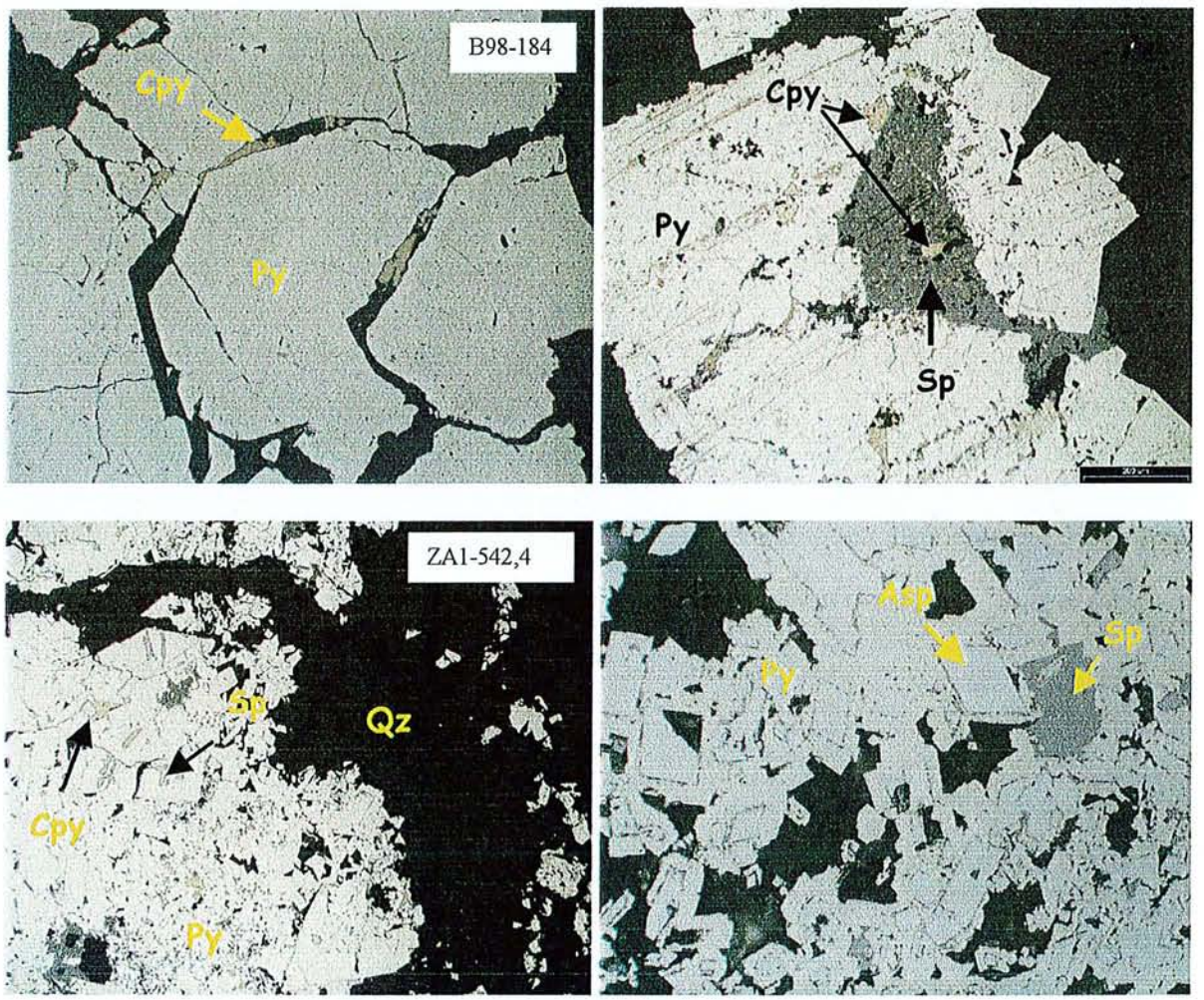


Planche G : Association minéraux post-cinématique (Cpy, Galène et Sphalérite)

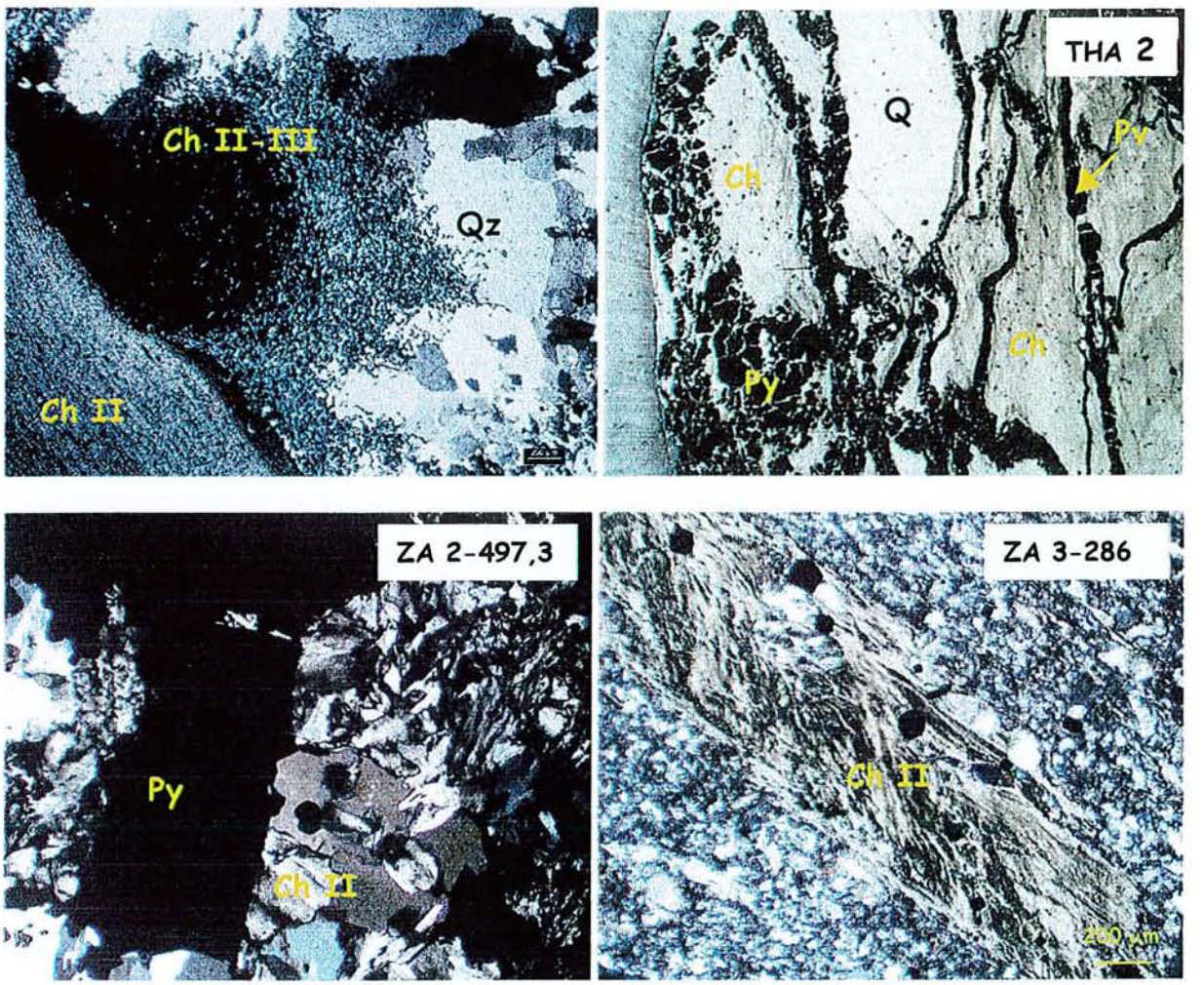


Planche H : Chlorites vermiculaires, chlorites chisteuse et en paillettes.

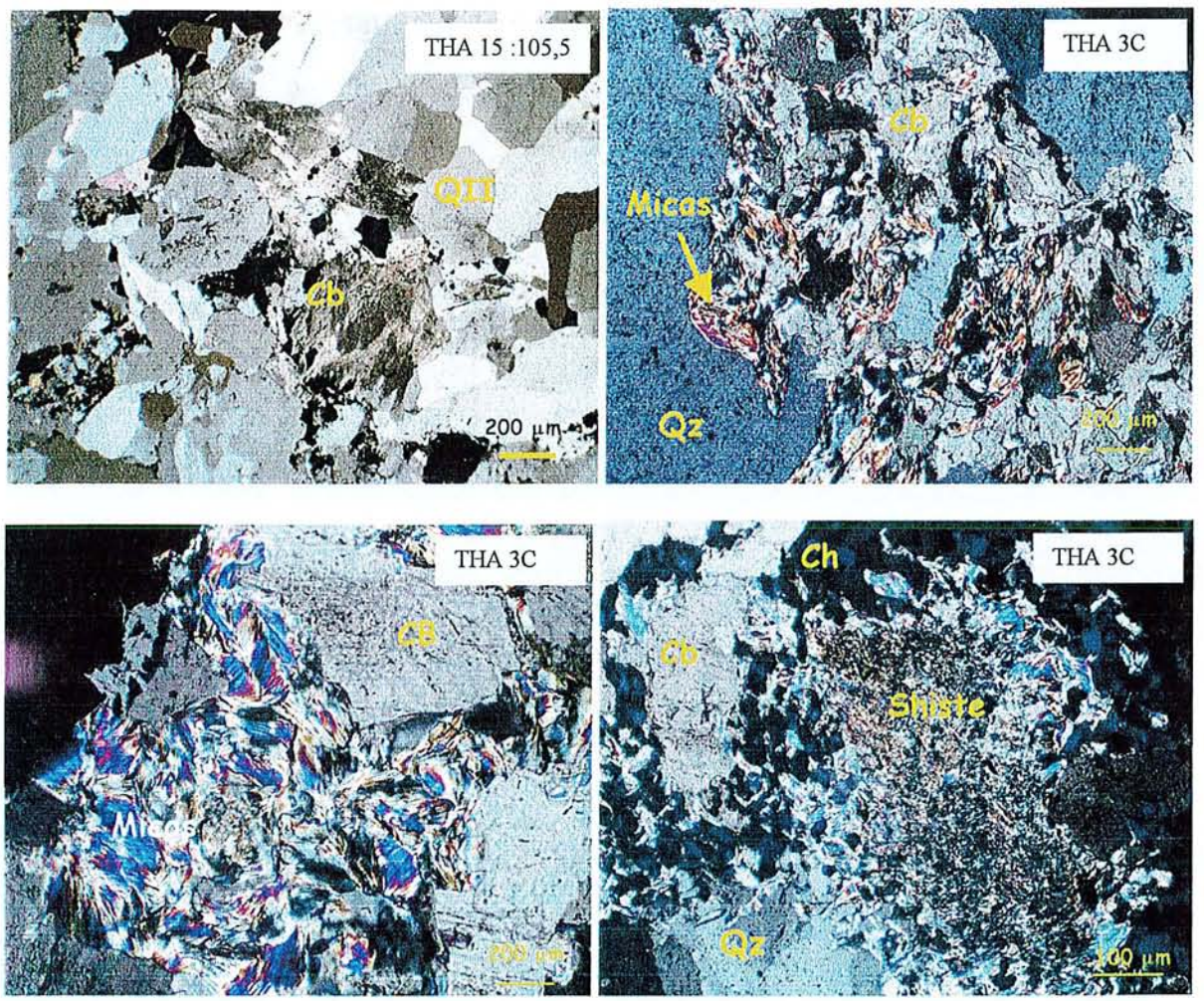


Planche I : Association minéraux syn-à post-cinématique (schistes, carbonates et chlorite)

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES
Rue du Jardin Botanique
54600 VILLERS-LES-NANCY

Monsieur **DIAGANA Bocar Hamet**

DOCTORAT de l'UNIVERSITE HENRI POINCARE, NANCY-I

en SCIENCES DE L'UNIVERS

VU, APPROUVÉ ET PERMIS D'IMPRIMER

Nancy, le 20 juin 2001 n° 534

Le Président de l'Université

UNIVERSITÉ HENRI POINCARÉ, NANCY 1
LE PRÉSIDENT
C. BURLET

Université Henri Poincaré, Nancy-I
24-30 rue Lionnois - B.P. 3069 - 54013 NANCY CEDEX
Tél. : 03 83 85 48 00 - Fax : 03 83 85 48 48

Résumé

Les circulations de fluides mis en évidence dans les gisements de Tharsis et de Zarza (province de Huelva) ont été étudiées afin de replacer les évènements dans l'histoire tectono-métamorphique de la ceinture pyriteuse. Pour cela, une approche pluridisciplinaire de l'étude des inclusions fluides a été menée basée sur l'analyse microthermométrique, la spectroscopie Raman, et l'analyse de micropopulations d'inclusions fluides par écrasement et lessivage. Des analyses isotopiques des quartz (oxygène) ont également été réalisées.

Dans tous les échantillons étudiés, les évènements tectonométamorphiques varisques sont facilement reconnaissables comme le montrent les textures mylonitiques dans les veines de quartz précoces et les effets de pressions sur les sulfures. Il est alors possible de définir les associations minéralogiques, anté- syn- et post-cinématiques.

- l'assemblage précoce (syn-VMS) consiste en l'association pyrite + quartz + chlorite.
- l'assemblage polymétallique, sphalérite – chalcopyrite – galène s'est formé pendant les évènements post-cinématiques.

Tous les fluides observés sont post-cinématiques et s'observent soit en plan d'inclusions fluides, soit en inclusions fluides primaires dans le quartz QII ou QIII. La plupart des inclusions fluides sont aqueuses cependant on observe des inclusions aquo-carboniques de faible densité, dans l'environnement proche de la minéralisation et des inclusions carboniques triphasées à CO2 dominant dans l'environnement régional dans les zones de quartz recristallisé associées à la paragenèse à chlorite-phengite (Virgen de la Pena).

Les inclusions fluides aquo-carboniques triphasées associées à la paragenèse à chlorite, phengite présentent des températures de fusion de CO2 variant de –57,3 à –56,7°C, des températures d'homogénéisation du CO2 comprises entre 22,3 et 29°C et des températures d'homogénéisation variant de 150 à 350°C.. Les inclusions fluides aquo-carboniques de faible densité observées à Tharsis et La Zarza dans les quartz QII-QIII montrent les caractéristiques microthermométriques suivantes : la température de fusion de la glace varie entre –3,5 et –1,5°C et la température d'homogénéisation est observée entre 180 et 380°C.

Les compositions chimiques obtenues par analyses après écrasement sont représentatives des fluides tardifs qui dominent dans les fragments analysés. Les rapports Na/K sont compris entre 15 et 40 , Na/Li et Cl/SO4 sont voisins de 200 et log (Cl/Br) est compris entre –3 et –2,7. Ces rapports ioniques montrent que ces fluides diffèrent significativement de l'eau de mer et des fluides associés à des granites. Ils s'apparentent à des fluides de bassins sédimentaires.

Environ 70 analyses isotopiques de l'oxygène ont été réalisées sur les trois types de quartz définis sur des bases pétrographiques et de typologie des inclusions fluides et réparties sur l'ensemble de la province pyriteuse: Tharsis, La Zarza, Rio Tinto, échantillons «régionaux» de l'environnement de ces gisements. Les données illustrent deux types de comportement: a) les quartz réputés impliqués dans la formation de stockwerks minéralisés (La Zarza) sont très homogènes avec des valeurs autour de +15.8 à +16‰, valeurs sensiblement conservées au niveau des quartz que les études d'inclusions fluides identifient comme remobilisés dans le métamorphisme. Seuls les quartz métamorphiques à inclusions aquo-carboniques (contexte métamorphique de haute température) présentent des valeurs de $\delta\ ^{18}O$ compris entre 12.9 et 13.6‰.

L'ensemble de ces caractéristiques isotopiques est globalement peu compatible avec un modèle unitaire de cristallisation des quartz des stockwerks à partir de fluides d'origine marine. Dans les gisements de la province pyriteuse, on ne peut donc pas faire abstraction de l'impact des fluides métamorphiques sur les caractéristiques des veines. De surcroît, le degré de ré-équilibration isotopique est très variable d'un cas à l'autre, ce qui traduit vraisemblablement une grande hétérogénéité du degré d'ouverture aux fluides, lors du métamorphisme rétrograde des séries.

Mots-clés

Amas sulfurés, Métamorphisme, Stockwerks, Inclusions fluides, Paléofluides Pression-Température, Or