



RAPPORT DE STAGE DE MASTER 2

15 Février - 15 Aout 2023

Tourmalinisations, marqueurs des systèmes magmatiques-hydrothermaux à W de la région de Mata da Rainha, Portugal.

KHOUYA Lahcen

Master 2 SMGE : Systèmes Métallogéniques : Géologie et Exploration.

**Faculté des Sciences et technologies
Vandœuvre-Lès-Nancy**

Encadrants :

**BOIRON Marie-Christine – CATHELINÉAU Michel
(UMR 7359, GeoRessources, Université de Lorraine, CNRS-CREGU)**

SOMMAIRE

Résumé/Abstract

Remerciements

I.	Introduction et état de l'Art	1
II.	Cadre géologique.....	2
III.	Matériels et méthodes d'analyse	6
1.	Méthodologie.....	6
2.	Protocole d'analyse des tourmalines	7
3.	Protocole d'analyse des inclusions fluides	8
IV.	Résultats	11
1.	Partie I: étude géochimique des tourmalines.....	11
1.1.	Composition géochimique des tourmalines	12
1.2.	Composition isotopique en bore	17
2.	Partie II : Paléofluides	19
2.1.	Paléofluides liés aux tourmalinisations et filons minéralisés	19
2.2.	Les inclusions fluides dans les filons de quartz site 2 (MR19).....	19
2.3.	Filons de quartz à tourmaline (MR21).....	22
2.4.	Les inclusions fluides dans la tourmaline	25
V.	Discussion	28
VI.	Conclusion.....	34

Références bibliographiques

Liste des figures

Figure 1: (a) Carte géotectonique du massif ibérique (Ribeiro et al., 1979). CZ-zone cantabrique ; WALZ-zone asturienne-léonaise occidentale ; GTMZ-zone Trás-os-Montes d'Alicia ; CIZ-zone ibérique centrale ; OMZ-zone d'Ossa Morena ; SPZ-zone portugaise méridionale. (b) Carte géologique simplifiée du centre et du nord du Portugal (adaptée de la "Carta Geológica de Portugal 1:1 000 000", Service géologique du Portugal, LNEG, 2010 ; modifiée d'après Mateus et al., 2020). 1-Mine de Panasqueira.....	2
Figure 2 : Carte géologique simplifiée de la zone Segura–Panasqueira avec la zone d'étude encadrée en jaune (Romão et al., 2010)	5
Figure 3 : Carte d'échantillonnage avec indication des différentes zones de prélèvements. Zone 1 : Village de Mata da Raina : excavation et galerie de reconnaissance, en bordure de granite greisenisé et schistes tourmalinisés (échantillons MR10). Zone 2 : Excavations minières et galeries de reconnaissance de filons de quartz puissants dans les schistes (échantillons MR 19A, B et C). Zone 3 : Zones tourmalinisées le long de fentes de tension dans les schistes (MR20) et zone étendue de tourmalinisation (échantillons MR 21 A à I). Zone 4 : Mine de W de Mata da Rainha (échantillons MR8 et MR9).....	10
Figure 4 : Planches photographiques montrant les échantillons dans la zone d'étude : A) schistes fortement tourmalinisés de part et d'autre de la veine de quartz ; B) zone de contact entre les schistes et le quartz ; C) grains de tourmaline automorphe et quartz au contact avec le greisen ; D) contact quartz-tourmaline et greisen ; E) veine de quartz dans des schistes tourmalinisés ; F) tourmalinite et quartz ; G) veine de quartz-tourmaline. Qz = Quartz ; Tur = Tourmaline	11
Figure 5 : Microphotographies des lames épaisses de différents faciès A) tourmalines dans le quartz B) tourmalinite et quartz C) tourmaline dans les greisens D) tourmaline dans le quartz E) tourmalinite (remplacement) F) schiste avec métamorphisme de contact à cordiérite, rétro-morphosé mais peu tourmalinisé G) tourmaline dans les épontes. Qz = Quartz ; Tur = Tourmaline	12
Figure 6 : Images micro-XRF en couleur graduelle, montrant la distribution de Fe et Ti dans les grains zonés.	13
Figure 7 : Diagrammes de classification des tourmalines de Mata Da Rainha. A) $X_{vac}/(Na + X_{vac})$ en fonction de $Mg/(Mg + Fe)$; B) Fe apfu en fonction de Mg apfu	14
Figure 8 : Image MEB d'un grain de tourmaline zonée avec deux profils montrant la distribution des éléments en fonction de la zonation.	15
Figure 9 : Diagrammes en boîtes à moustaches réalisés à partir des concentrations en éléments traces en ppm, selon les différents faciès	17
Figure 10 : Histogramme montrant la fréquence de chaque tourmaline en fonction des valeurs $\delta^{11}B$	19
Figure 11 : Planches microphotographiques montrant la typologie des inclusions fluides dans le quartz dans les filons quartz MR19.	20
Figure 12 : Représentation des données microthermométriques (A) et Raman calculées par les programme Q2 et density: B) densités des volatils en fonction de % de CO_2 ; C) composition des phases volatiles CO_2 , CH_4 et N_2 en % ; D) diagramme ternaire de la composition totale en H_2O , CO_2 et $N_2 + CH_4$ en % mol	22
Figure 13 : Planches microphotographiques montrent la typologie des inclusions fluides dans le quartz des filons quartz-tourmaline MR21	23

Figure 14 : Représentation des données microthermométriques (A) et Raman calculées par les programme Q2 et density : B) densités des volatils en fonction de % de CO ₂ ; C) composition des phases volatiles CO ₂ , CH ₄ et N ₂ en % ; D) diagramme ternaire de la composition totale en H ₂ O, CO ₂ et N ₂ +CH ₄ en % mol	25
Figure 15 : Planches microphotographiques montrant la typologie des inclusions fluides dans les tourmalines des filons quartz-tourmaline MR21.....	26
Figure 16 : Représentation des données microthermométriques (A) et Raman calculées par les programme Q2 et density : B) densités des volatils en fonction de % de CO ₂ ; C) composition des phases volatiles CO ₂ , CH ₄ et N ₂ en % ; D) diagramme ternaire de la composition totale en H ₂ O, CO ₂ et N ₂ +CH ₄ en % mol	28
Figure 17 : Comparaison entre les concentrations des éléments traces dans les tourmalines de Mata Da Rainha et les concentrations en éléments traces dans les tourmalines de Panasqueira à partir des études de (Codeço et al., 2021 ; Carocci et al., 2021).....	30
Figure 18 : Comparaison des valeurs $\delta^{11}\text{B}$ mesurées dans des échantillons de tourmaline du Mata Da Rainha avec d'autres localités de la zone ibérique centrale du Portugal. Les valeurs $\delta^{11}\text{B}$ des granites de type S et de type I, ainsi que les principaux réservoirs mondiaux (croûte continentale, MORB + manteau et eau de mer) sont également indiqués. (Codeço et al., 2017).....	31
Figure 19 : Conditions pression-température dans la zone de Mata Da Rainha comparées avec les données de site de Panasqueira (Dour, 2019 ; Cathelineau et al., 2020).....	33

Liste des tableaux

Tableau 1: Récapitulatif de toutes les données (en profil ou en points séparés) de la composition isotopique ($\delta^{11}\text{B}$ ‰) des tourmalines de Mata Da Rainha et d'autres localités.....	18
Tableau 2 : Compositions isotopique en $\delta^{11}\text{B}$ (‰) obtenues sur les profils effectués dans les tourmalines zonées.	18
Tableau 3 : Données microthermométriques et Raman des inclusions dans le quartz des échantillons MR19.	21
Tableau 4 : Données microthermométriques et Raman des inclusions dans le quartz des échantillons MR21.	24
Tableau 5 : Données microthermométriques et Raman des inclusions dans les tourmalines des échantillons MR21.	27

Résumé

La zone de Mata Da Rainha au centre de Portugal, est caractérisée de fortes tourmalinisations dans les schistes dans l'environnement des mines de W, des filons de quartz à tourmalines automorphes avec bordure greisenisée, et quelques filons à quartz et tourmaline aciculaire de petite taille. Les compositions chimiques des tourmalines dans les différents faciès ne montrent pas de différences significatives. L'occupation des sites dans la formule structurale montre que ces tourmalines sont des schorls du groupe alcalin. Du centre des grains vers les bords, Fe et Ti augmentent, Mg et Na diminuent. La composition isotopique de bore ($\delta^{11}\text{B}$) dans les trois types de tourmalines varie de -6,76 à -14‰, avec un mode autour de -11‰. Ces valeurs sont proches de celles disponibles régionalement et pour lesquelles une source granitique du bore est invoquée.

Les paléofluides ont été étudiés dans les filons de quartz sans ou avec tourmaline. Dans les quartz des deux filons sont identifiées des inclusions fluides (Ifs) aqueuses Lw, aquo-carbonique Lw-c et aquo-carbonique Lc-w et Lc-(w) à $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_4-\text{CO}_2-\text{N}_2-\text{NaCl}$. Au niveau des tourmalines, les deux types d'Ifs sont des aqueuses Lw et des aquo-carboniques Lw-c. Les fluides avec de faible densité de volatils sont piégés à des températures assez élevées sous pression lithostatique. A ces fluides, succèdent des fluides aquo-carboniques à des températures plus faibles. Le premier couple P-T est similaire à celui de Panasqueira pour les stades précoces à W ce qui suggère des similarités entre les deux districts.

Abstract

The Mata Da Rainha zone in central Portugal is characterized by strong tourmalinization in schists in the vicinity of W mines, quartz veins with automorphous tourmalines with a greisenized edge, and a few small quartz and acicular tourmaline veins. The chemical compositions of the tourmalines in the different facies show no significant differences. Site arrangement in the structural formula shows that these tourmalines are schorls of the alkali group. From the center of the grains towards the edges, Fe and Ti increase, while Mg and Na decrease. The isotopic composition of boron ($\delta^{11}\text{B}$) in the three types of tourmalines varies from -6.76 to -14‰, with a mode around -11‰. These values are close to those available regionally and for which a granitic source of boron is invoked.

Paleofluids were studied in quartz veins with and without tourmaline. Aqueous Lw, aquo-carbonic Lw-c and aquo-carbonic Lc-w and Lc-(w) fluid inclusions (Ifs) with $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_4-\text{CO}_2-\text{N}_2-\text{NaCl}$ have been identified in the quartz of both veins. In tourmalines, the two types of Ifs are aqueous Lw and aquo-carbonic Lw-c. Fluids with low volatile density are trapped at fairly high temperatures under lithostatic pressure. These are followed by aquo-carbonic fluids at lower temperatures. The first P-T pair is similar to that of Panasqueira for the early stages at W suggesting similarities between the two districts.

Remerciements

Au terme de ce travail, je tiens à remercier sincèrement toutes les personnes qui m'ont apportées leur aide et qui ont contribué de près ou de loin à la réussite de ce travail.

Mes premiers remerciements vont d'abord à mes encadrants : M. Michel CATHELINÉAU et Mme Marie-Christine BOIRON, chercheurs CNRS au laboratoire, GeoRessources de l'université de Lorraine. Je les remercie infiniment pour leur disponibilité et leur encadrement efficace et généreux, et pour m'avoir donné l'opportunité de réaliser ce travail.

Je voudrais également remercier les enseignants de département de géologie et du laboratoire GeoRessources à la Faculté des Sciences et Technologies de Vandœuvre-Lès-Nancy pour leur support, leur encadrement remarquable et leurs précieux conseils tout au long de mon master.

Je n'oublierai pas mes parents, mes sœurs et mon frère pour leurs encouragements, Yeo Gnieman et mes camarades de promotion de bureau avec lesquels nous avons partagé de très bons moments et dont les conseils m'ont été très utiles.

Ce travail s'intègre dans les thématiques de recherches du LABEX Ressources 21 qui a soutenu ce stage ce master.

Lexique et abréviations utilisés pour l'étude des inclusions fluides (table 3)

Inclusions fluides : Ifs

Paramètres microthermométriques mesurés : température de fusion de CO₂ (TmCO₂), température d'homogénéisation de CO₂ (ThCO₂), température de fusion de clathrate (TmCl), température de fusion de la glace (TmH₂O), température d'homogénéisation globale = Th globale, L = liquide ; V = vapeur ; S = solide.

N.B : Pendant les manipulations et les mesures des températures d'homogénéisation, nous avons remarqué des phénomènes de décrépitation des inclusions lorsque la température dépasse les 300°C, c'est pourquoi nous avons décidé de ne pas dépasser 320°C pour préserver les inclusions.

Type des inclusions	Composition	Températures mesurées
Aqueuse : Lw	H ₂ O-NaCl	TmH ₂ O, Th globale
Aquo-carbonique : Lw-(c)	H ₂ O-CH ₄ -CO ₂ -N ₂ -NaCl	TmH ₂ O, TmCl, Th globale
Aquo-carbonique : Lc-(w)	H ₂ O-CO ₂ -CH ₄ -N ₂ -NaCl	TmCO ₂ , TmH ₂ O, TmCl, ThCO ₂ , Th globale
Aquo-carbonique : Lc, Lc-(w)	CO ₂ -CH ₄ -N ₂ -H ₂ O	TmCO ₂ , TmCl, ThCO ₂ , Th globale

I. Introduction et état de l'Art

Dans la région sud de la Zone Centre Ibérique (ZCI), les travaux récents ont montré que la localisation des principaux systèmes miniers est contrôlée par des zones de faiblesse dans la lithosphère (Mateus et al., 2020 ; Cathelineau et al., 2020; Carocci et al., 2021), en relations avec des intrusions magmatiques. Ces intrusions couvrent une période assez longue de plusieurs dizaines de millions d'années (Ma) allant de 320 Ma environ à 290 Ma (Mateus et al., 2020), synchrones des principales étapes d'exhumation de la ceinture varisque. Dans le cas du gisement de classe mondiale de Panasqueira, plusieurs intrusions successives sont présentes sous le gisement (Marignac et al., 2020). La recherche de marqueurs des intrusions cachées est donc d'une importance primordiale pour les efforts d'exploration. C'est pourquoi il est important d'élaborer de nouveaux modèles, en (i) recherchant les signes de faiblesses crustales profondes limitant la mise en place de différentes pulses granitiques et la progression de systèmes hydrothermaux à longue durée de vie ; (ii) en définissant le rôle spécifique des granites à "métaux rares" (marqués par des associations P-REE-Th-Nb-Ta), discrets mais présents dans la plupart des districts ; (iii) en recherchant des séries métamorphiques enrichies en W-Sn (B) en tant que sources potentielles de métaux ; et (iv) en étudiant le drainage des fluides à partir de différentes sources autour des anomalies thermiques et leur implication dans les interactions fluides/roches à l'écart des principaux gisements et plutons déjà connus.

Ce travail de master fait partie de ces objectifs et s'adresse plus particulièrement aux circulations de fluides mises en évidence par des tourmalinisations, qui nécessitent un apport important de bore, et sont très fréquentes dans la région étudiée au voisinage des zones minéralisées en W (Sn). Ce travail a ainsi été focalisé sur la nature des percolations fluides dans la zone de Mata Da Rainha, qui est une zone encore peu explorée, mis à part l'exploitation ancienne d'un filon de tungstène lors de la seconde guerre mondiale, et pratiquement vierge de toute étude scientifique. L'intérêt était d'obtenir dans des zones particulièrement tourmalinisées de nouvelles informations sur les fluides piégés dans les quartz et tourmalines associées. Les tourmalines ont été également étudiées du point de vue cristallographique et géochimique tout en les comparant à des tourmalines déjà étudiées sur Panasqueira (Codeço et al., 2021 ; Carocci et al., 2021), ou en cours d'étude sur Argemela, et la région de Segura (filons de granites à Sn- Li-(Nb-Ta)). Ces données pourront ainsi

être comparées et intégrées dans un modèle plus large incluant l'ensemble de la zone d'Argemela-Panasqueira et Segura qui font l'objet des travaux du projet Européen Mostmeg (Eramin 2).

II. Cadre géologique

1. Géologie régionale

La péninsule ibérique résulte d'une collision continent-continent entre le Gondwana et la Laurasia durant l'orogénèse hercynienne qui couvre la période allant du Dévonien supérieur au carbonifère supérieur (Matte, 1986 ; Castro, 2002). Il est subdivisé en cinq grandes zones selon des critères tectoniques, métamorphiques et magmatiques (fig. 1a). Différentes zones sont observées d'Ouest en Est et du Nord vers le Sud : la zone Cantabrique, la zone Ouest-Asturienne-Léonienne, la zone Centro-Ibérique, la zone Ossa-Morena puis la zone Sud portugaise, séparées par des grands accidents (Ribeiro et al., 1979). Ces zones ont été interprétées comme une amalgamation des terrains autochtones suite à la collision (Ribeiro et al., 1990).

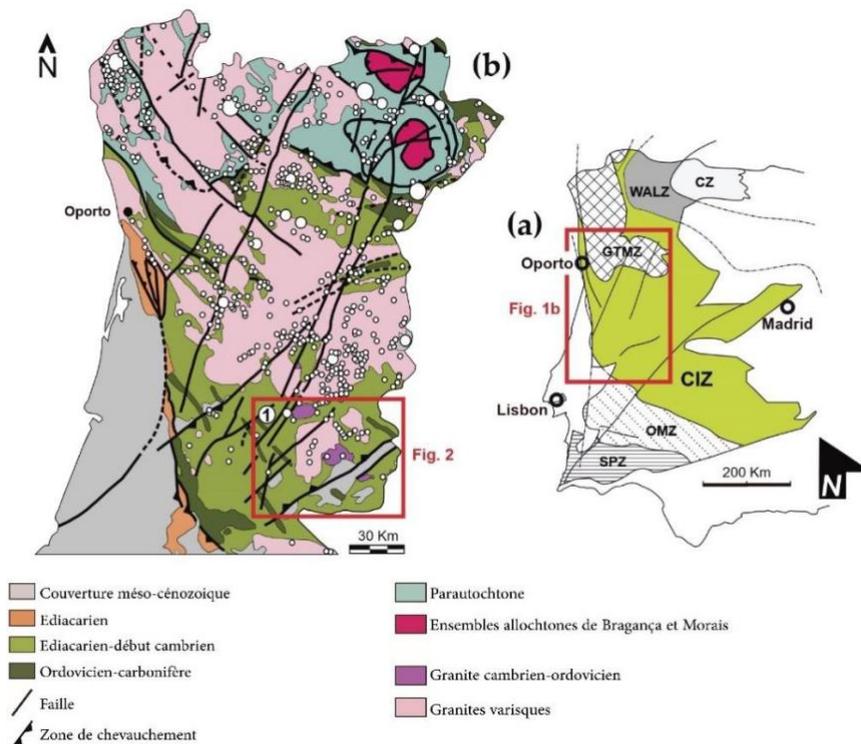


Figure 1: (a) Carte géotectonique du massif ibérique (Ribeiro et al., 1979). CZ-zone cantabrique ; WALZ-zone asturienne-léonaise occidentale ; GTMZ-zone Trás-os-Montes d'Alicia ; CIZ-zone ibérique centrale ; OMZ-zone d'Ossa Morena ; SPZ-zone portugaise méridionale. (b) Carte géologique simplifiée du centre et du nord du Portugal (adaptée de la "Carta Geológica de Portugal 1:1 000 000", Service géologique du Portugal, LNEG, 2010 ; modifiée d'après Mateus et al., 2020). 1-Mine de Panasqueira.

La Zone Centre-Ibérique (ZCI) occupe une large surface dans la partie Nord et Centre du Portugal (fig. 1b) et est dominée par une séquence de roches méta-sédimentaires constituant le complexe schisto-grauwackeux (CSG), formé d'une succession de schistes et de grès métamorphisés avec des intercalations de roches volcaniques. L'ensemble de la ZCI a été intrudé par de très nombreux granites peralumineux hercyniens (Ribeiro da Costa et al., 2014). D'un point de vue structural, le complexe métasédimentaire est subdivisé par la discordance cadomienne en deux unités superposées. A l'échelle de la ZCI, les métasédiments de la partie sud sont géochimiquement différents de ceux de ceux de la partie nord riche en LILE, REE et les HFSE (Th, U, Ta, Nb) et plus pauvre en P (Roda-Robles et al., 2018). Selon Balda et al., (1990); Ribeiro et al., (1990) et Dallmeyer et al., (1997) la zone a subi une forte déformation lors de trois épisodes (D1, D2, D3). D1 et D2 d'âge 360 Ma - 325 Ma sont les plus intenses avec un raccourcissement qui a permis la formation des plis avec une foliation axiale orientée NW-SE. La troisième phase de déformation D3 d'âge carbonifère (315 à 306 Ma) a été responsable de plusieurs types de déformation. Au début de la phase D3, une compression NE-SW a provoqué des plissements et des zones de cisaillement sénestres et dextres NW-SE à NNW-SSE, proches des directions liées à D1 et D2. Une compression N-S plus tardive se traduit par l'apparition de failles conjuguées décrochantes orientées NE-SW et NW-SE avec des mouvements respectivement sénestre et dextre.

Les granites peralumineux de la ZCI ont été subdivisés selon leur nature chimique et leur âge d'emplacement en quatre suites granitiques de type-S (S1, S2, S3, S4) et une cinquième de type-I. La suite 1 (S1) consiste en des batholites allongés et constitués principalement de leucogranites à deux micas et de monzogranites. Sa mise en place est liée aux événements de la phase D3 vers 320 ± 6 Ma (Villaseca et al., 2011; Roda-Robles et al., 2018). La deuxième suite (S2) correspond à des granites hautement peralumineux riches en P et plus jeunes (310 à 300 Ma). Elle forme des batholites, fréquents dans la partie sud de la ZCI. Ces deux suites (S1 et S2) sont issues de la fusion d'importants volumes de métasédiments d'âge néoprotérozoïque riches en Li, F, B, P, H₂O et pauvre en Ca donnant des magmas riches en ces éléments. Les granites S3 sont moyennement peralumineux, pauvres en P. Ces roches contiennent des enclaves microgranulaires mafiques du fait de leur mise en place en même temps que les massifs de roches basiques. Il s'agit d'une série de roches allant de tonalites aux leucogranites à deux micas. La quatrième série de granites S4 est représentée par des granites faiblement peralumineux, formés principalement de monzogranites et de granodiorites issues de deux sources, une méta-sédimentaire et l'autre méta-ignée, lors d'une

période syn- à tardi-orogénique. Une cinquième série granitique de nature felsique à des teneurs élevées en Th, Nb, Y, HREE correspond à des granites faiblement peralumineux de type I (300 à 295 Ma). On note également la présence de champs de dykes d'aplite-pegmatites tardifs. Ces roches sont caractérisées par leur enrichissement en Li ainsi que Na, F et P (Villasaca et al., 2011; Roda-Robles et al., 2018).

2. Géologie locale

La zone d'étude de Mata Da Rainha s'intercale dans l'axe minéralisé de Gois-Panasqueira-Argemela-Segura (Inverno, 1980). Cette zone qui fait partie du Sud de la ZCI est caractérisée également par la présence de très nombreux plutons, située entre le site d'Argemela à 25 Km vers l'Ouest et les deux sites Penamacor-Monsanto à 15 km vers l'Est et fait partie de la zone minéralisée régionale Segura-Panasqueira. Certains plutons affleurent tandis que d'autres sont uniquement révélés en surface par les facies tachetés des schistes (métamorphisme de contact à andalousite-cordierite). L'encaissant est de même nature dans toute cette zone, ce sont les schistes et quartzites d'âge néoprotozoïque supérieur-Cambrien du groupe de Beiras. Certains intrusifs sont hérités de stades très précoces (Dévonien). Mais la grande majorité appartient au cycle hercynien. A Panasqueira, le granite principal de type S, peralumineux et à deux micas s'est mis en place en profondeur sous forme d'un batholite qui n'affleure pas. A Penamacor-Monsanto, le monzogranite est considéré comme post-orogénique (Ribeiro da Costa et al., 2014). L'intrusion d'Argemela forme une intrusion de petite taille (Michaud et al., 2020). Son âge n'a pas été déterminé avec certitude. Cependant le caractère très différencié et le caractère proche des granites différenciés de type « granites à métaux rares » la place dans la dernière phase de magmatisme, tout comme les dykes de Segura à Sn-Li.

A Mata da Rainha, la séquence métasédimentaire silicoclastique du CSG est intrudée par le pluton granitique d'Orca d'âge varisque D3 tardive (Martins et al., 2022) (Fig. 2). Ce pluton montre des zonations avec une zone externe plus différenciée (leucogranite à muscovite) autour d'un facies à porphyroblastes. Des dykes d'aplite-pegmatite sont sécants sur ce granite. Des structures de cisaillement de différentes échelles traversent aussi la zone selon deux orientations opposées. Les zones de cisaillements orientées NW-SE avec un mouvement sénestre présentent une direction similaire à celle des plans de schistosité. Ces structures sont recoupées par d'autres zones de cisaillement orientées NE-SW, ces dernières correspondant apparemment aux zones de failles

conjuguées orientées NE-SW, engendrées pendant les mouvements tardifs de la compression N-S (D3 – 315 Ma à 306 Ma).

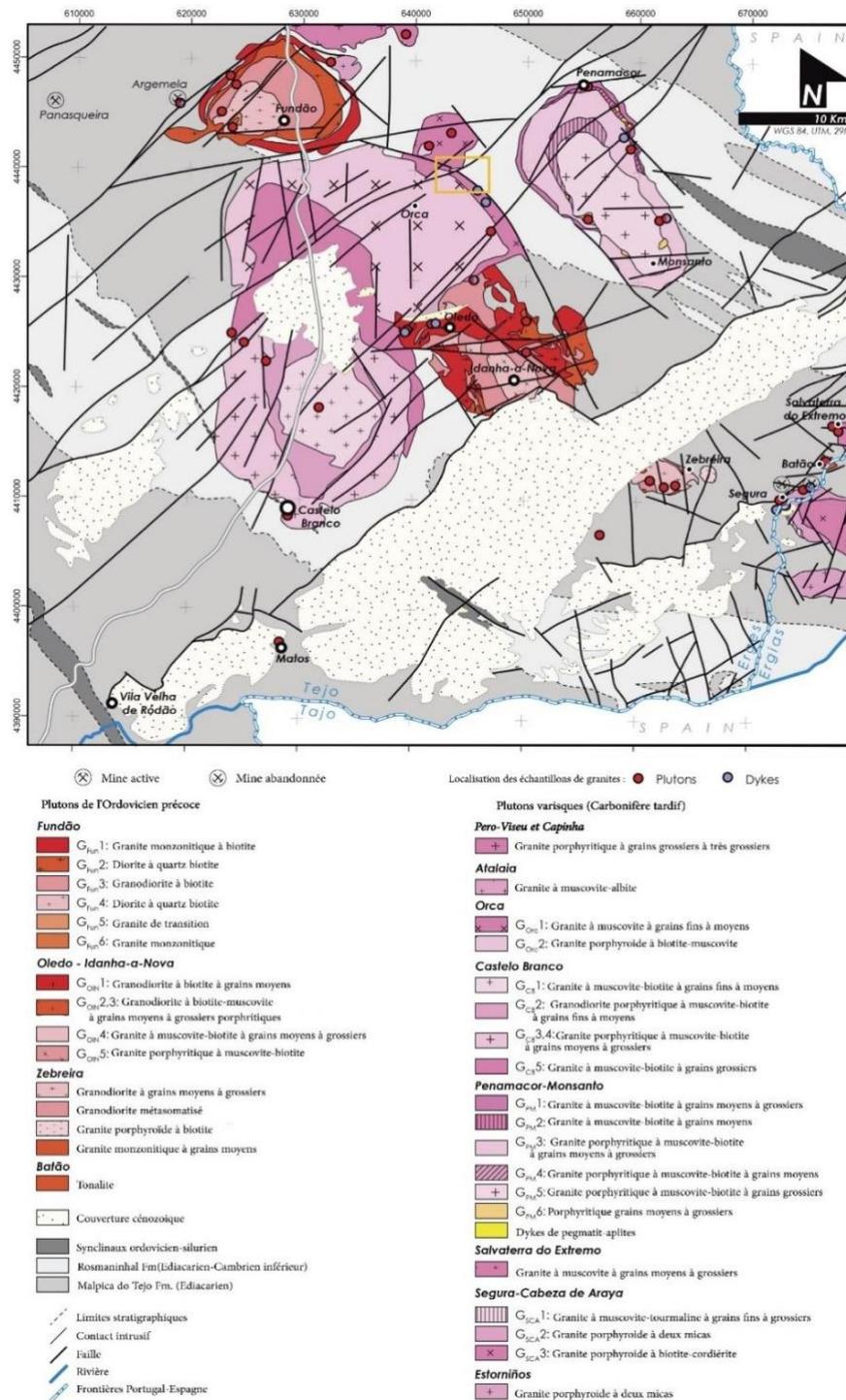


Figure 2 : Carte géologique simplifiée de la zone Segura–Panasqueira avec la zone d'étude encadrée en jaune (Romão et al., 2010).

3. Minéralisations Sn-W, et Sn-Nb-Ta-Li dans la région

Les systèmes minéralisés, souvent appelés "péri-batholitiques" du sud de la ZCI, comprennent des filons et/ou brèches de quartz-wolframite (cassitérite)-sulfure encaissés dans des roches présentant des altérations significatives (greisens, tourmalinisation). Le gisement de Panasqueira (et sa coupole greisenisée) est de loin le plus étudié ainsi que l'intrusion de granite riche en Li d'Argemela où un réseau de filons mineurs de Sn-W a été décrit (Michaud et al., 2020). Les autres occurrences de cette région sont peu étudiées, mis à part les filons de granite à métaux rares de Segura (Antunes et al., 2013). La zone de Mata da Rainha est dépourvue de toute étude. Il existe encore des incertitudes concernant : i) les relations temporelles des filons minéralisés avec les granites affleurant ; (ii) l'importance relative des différentes sources de fluides (magmatiques, métamorphiques ou météoriques) pour expliquer la diversité des systèmes minéralisés.

III. Matériels et méthodes d'analyse

1. Méthodologie

Les zones étudiées sont des zones particulièrement riches en filons de quartz, associés à des tourmalinisations importantes (\pm greisens dans les épontes des granites), qui affectent aussi bien les granites que leur encaissant. Les indices minéralisés ayant fait l'objet de travaux anciens sont tous situés à proximité des granites mais dans les roches encaissantes ou à cheval sur le contact. Ces altérations étant potentiellement des guides à distance des minéralisations, elles ont été étudiées au plan pétrographique et géochimique, et les fluides associés ont été caractérisés. Un des objectifs était de comparer ces altérations développées dans des zones peu minéralisées avec celles décrites à Panasqueira qui est un système de classe mondiale.

A Mata Da Rainha, l'échantillonnage a été réalisé dans 4 sites (fig. 3), au niveau des schistes de l'encaissant, dans les intrusions d'aprites et pegmatites, au niveau des filons de quartz massif et de filons de quartz à tourmaline. 28 échantillons ont été préparés en lames épaisses afin d'étudier les caractéristiques de la tourmaline au niveau de chaque faciès et de déterminer les différents fluides ayant circulés dans la zone. Dans le but de caractériser la tourmaline dans les échantillons, nous avons utilisé différentes méthodes d'analyse. Premièrement, la micro-XRF a été utilisée sur la totalité des lames pour cartographier la distribution des éléments, puis des cartographies à l'échelle des grains ont été menées, ce qui a permis de prédire l'existence d'une répartition des éléments au

sein des grains. Deuxièmement, l'utilisation du microscope électronique à balayage (MEB) a permis d'obtenir des images plus précises sur les surfaces et morphologies des grains ainsi que la composition chimique en éléments majeurs. Ensuite, la microsonde électronique (EPMA) a été la technique indispensable pour pouvoir déterminer la composition chimique, calculer la formule structurale et déterminer la nature et le type des tourmalines. Puis, la spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (LA-ICPMS) a permis de déterminer la composition en éléments traces. Finalement une étude isotopique du bore dans les tourmalines par la spectrométrie de masse ionique secondaire (SIMS) pour faire des liens avec les sources probables de la tourmalinisation intense dans la zone.

L'évolution de la circulation fluide dans la zone a été étudiée par les techniques de caractérisation des inclusions fluides aussi bien dans des quartz filoniens de zones minéralisées que des tourmalines de filons ou de zones tourmalinisées.

2. Protocole d'analyse des tourmalines

Les facies tourmalinisés ont été étudiés pétrographiquement à l'aide du microscope optique et les tourmalines analysées par MEB et microsonde électronique. Pour la pétrographie, un microscope Olympus BX51 équipé d'une caméra AXIOCAM CC1 et CC3 et un microscope numérique Keyence VH-Z100R ont été utilisés.

Des cartographies élémentaires en micro-XRF ont complété l'observation pétrographique et permis de mettre en évidence la zonation des cristaux. Pour cela, un analyseur micro-XRF BRUKER M4 TORNADO du Service Commun de Microscopie Électronique et de Microanalyses (SCMEM) a été utilisé. Le micro-XRF est équipé d'un tube à rhodium et de deux détecteurs EDS de 30 mm (seul le premier détecteur, calibré en usine, a été utilisé pour les analyses). Le micro-XRF été réglé sur 50 KeV avec une intensité de courant de 400 μ A, une vitesse de balayage de 23 mm/s et une distance de 70 μ m entre deux points.

La composition chimique des tourmalines a été obtenue en utilisant le MEB (à effet de champ JEOL JSM-7600F) et la microsonde électronique (CAMECA SX100) installés également au SCMEM à GeoRessources et l'ablation laser couplée à l'ICP MS.

Les analyses par EMPA ont été menées à l'aide de la microsonde électronique qui est équipée d'un canon à filament de tungstène, 5 spectromètres WDS verticaux et un détecteur BSE. Les analyses ont été réalisées avec une tension fixée à 15KV et une intensité de courant à 12 nA. Les standards externes utilisés sont l'albite pour le Na et Al, l'olivine magnésienne (forstérite) pour le Mg, l'orthose pour K et Si, wollastonite pour le Ca, le titane de manganèse ($MnTiO_3$) pour le Ti et Mn et l'hématite pour le Fe.

L'ablation du minéral a été réalisée par LA-ICP-MS (ablation laser couplée à un ICP-MS) avec un diamètre d'ablation de 30 à 60 μm par un laser nanoseconde excimer avec une longueur d'onde de 193 nm (ESI, New Wave). Les produits d'ablation sont analysés par un spectromètre de masse quadripolaire Agilent 7900. Des verres de référence NIST 612/610 ont été utilisés comme des étalons externes. Le standard interne utilisé est le contenu en silicium obtenu par microsonde électronique. Le traitement des spectres de masse pour la quantification des éléments est basé sur la méthode de [Longerich et al., 1996](#) et utilise le code de calcul IOLITE ([Paton et al., 2011](#)).

La signature isotopique du bore a été obtenue par SIMS au CRPG. Les analyses SIMS ont été réalisées à l'aide d'un faisceau principal de 13 kV, 3 nA ^{16}O , focalisé sur un spot de $\sim 10 \mu m$. Le spectromètre de masse a fonctionné en mode multi-collection. La résolution de masse $M/\Delta M \approx 2000$ a été suffisante pour séparer les interférences isobariques. 20 intégrations de la séquence $^{10}B + (4s)$ et $^{11}B + (2s)$ ont été réalisées, ce qui a donné un temps total d'environ 5 minutes pour chaque analyse. Le fractionnement instrumental a été déterminé à l'aide de tourmalines de référence (RM) dont les compositions sont proches de celles analysées : les tourmalines déjà décrites dans [Chaussidon and Uitterdijk Appel, 1997](#). L'incertitude à l'intérieur d'un cycle pour une analyse individuelle (1s moyenne pour 20 cycles) était typiquement $\pm 0,2\%$ et la répétabilité typiquement $< 1\%$. Les données ont été converties en $\delta^{11}B$ par rapport au standard, en utilisant un rapport $^{11}B/^{10}B$.

3. Protocole d'analyse des inclusions fluides

Environ 200 inclusions fluides (Ifs) ont été sélectionnées sur les critères de classification de [Roedder, 1984](#) à température ambiante : assemblages, dimensions, relations mutuelles, nombre des phases, volumes de la phase vapeur. Les différents types d'inclusions fluides étudiés ont été définis à partir de la typologie proposée par [Boiron et al., 1992](#) sur les transitions de phases dans

les inclusions fluides étudiés par un microscope Olympus BX51 équipé de la platine Linkam THMSG 600 et du logiciel Linksys 32. Cette étude microthermométrique a pour objectif de déterminer les températures de fusion de CO₂ (T_mCO₂), fusion de la glace (T_mH₂O), fusion de clathrate (T_mCl), température d'homogénéisation de CO₂ (ThCO₂) puis la température d'homogénéisation totale (TH). Les paramètres de calibration de la platine sont une inclusion H₂O pure (T_mH₂O = 0.1°C), une inclusion H₂O-CO₂ (T_m CO₂= -56.6°C) du standard Camperio et une inclusion à H₂O-CH₄-NaCl du standard Ta.33.2 Holzbalure (TH=165°C) pour la calibration à chaud. Les inclusions fluides les plus représentatives des différents types définis ont été ensuite analysées par spectroscopie Raman pour déterminer la composition quantitative en volatiles (CO₂, CH₄, H₂S, N₂). Le microspectromètre Raman LabRAM a été utilisé avec un laser de puissance de 200 mW et une longueur d'onde de 514,53 nm. Chaque molécule se caractérise par des raies de longueur d'onde caractéristique: CO₂ = 1285 cm⁻¹ / 1388 cm⁻¹ ; N₂ = 2330 cm⁻¹ ; CH₄ = 2917 cm⁻¹ ; H₂S = 2611 cm⁻¹.

Observations de terrain et échantillonnage

Plusieurs réseaux de filons de quartz sont observés aux alentours de Mata Da Rainha : certains sont potentiellement minéralisés en tungstène mais les échantillons minéralisés en W ne sont pas actuellement échantillonnage, seuls des fragments stériles sont accessibles. Les galeries de reconnaissances et les haldes ont permis cependant d'échantillonner des filons ayant toutes les caractéristiques des zones exploitées, avec de grandes ressemblances avec les filons de Panasqueira. Ils sont encaissés principalement dans le CSG avec différentes orientations NE-SW et NW-SE (fig. 3). Par ailleurs, des filons de quartz à tourmaline ont été rencontrés dans tout le secteur sur la zone de contact CSG – granites où les granites sont greisenisés, et les schistes très fortement tourmalinisés.

La principale zone exploitée par les allemands lors de la deuxième guerre mondiale, se situe au sud du village de Mata da Rainha (site 4 de la carte) ; tandis que des travaux de prospection (carrière, galerie de reconnaissance) ont été menés sur les sites 1 à 3. Il ne subsiste malheureusement aucun travail minier accessible (mis à part des entrées de galeries).

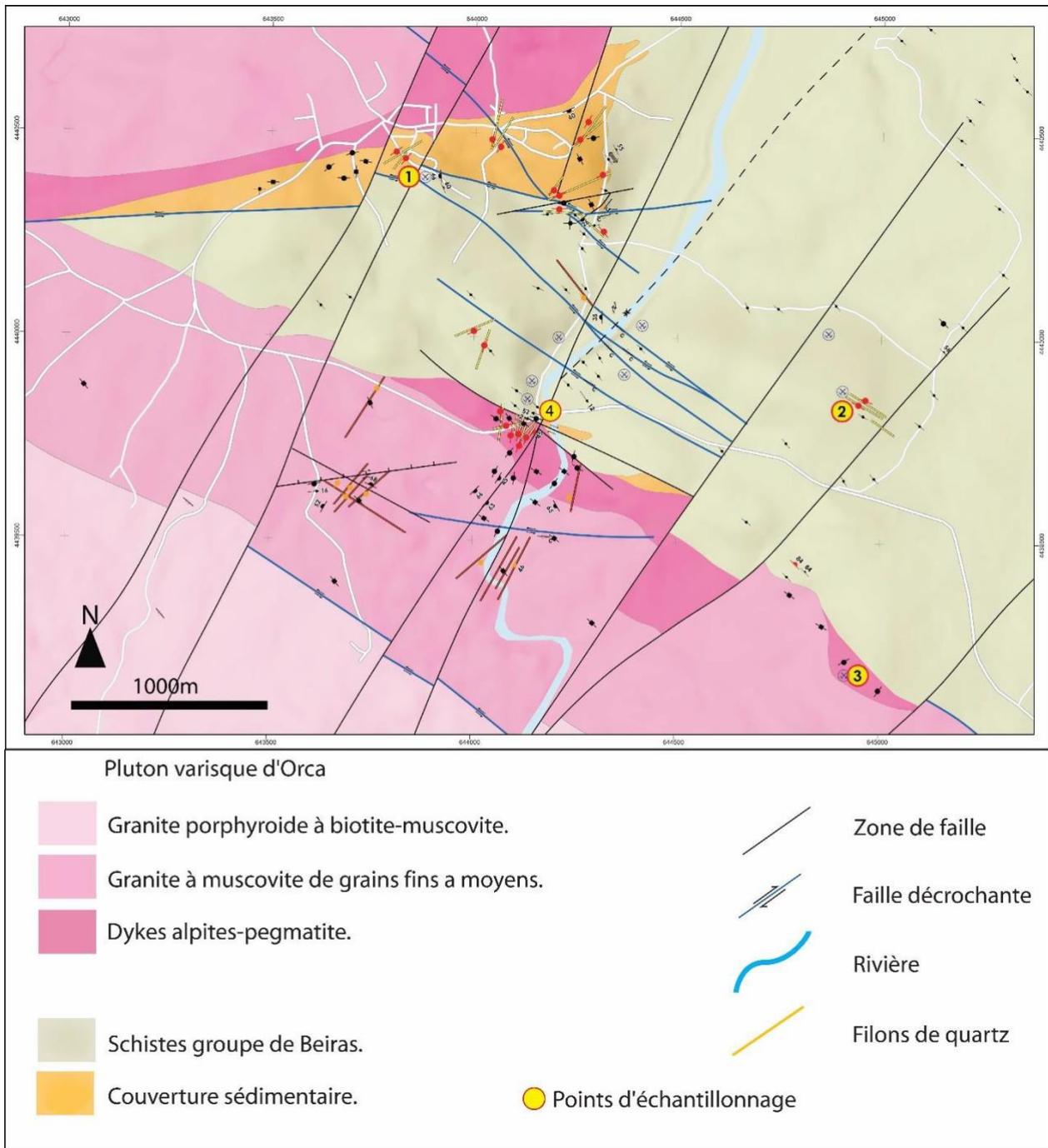


Figure 3 : Carte d'échantillonnage avec indication des différentes zones de prélèvements. Zone 1 : Village de Mata da Raina : excavation et galerie de reconnaissance, en bordure de granite greisenisé et schistes tourmalinisés (échantillons MR10). Zone 2 : Excavations minières et galeries de reconnaissance de filons de quartz puissants dans les schistes (échantillons MR 19A, B et C). Zone 3 : Zones tourmalinisées le long de fentes de tension dans les schistes (MR20) et zone étendue de tourmalinisation (échantillons MR 21 A à I). Zone 4 : Mine de W de Mata da Rainha (échantillons MR8 et MR9).

IV. Résultats

1. Partie I : étude géochimique des tourmalines

Macroscopiquement, les échantillons MR 8 et 9 correspondent à des schistes fortement tourmalinisés (fig. 4A et H). Les échantillons MR 10 (A, B, C) correspondent à des veines de quartz avec tourmalines aciculaires, dans les schistes. L'échantillon MR 19 (A, B, C) au site 2 correspond à des filons de quartz explorés dans les schistes. L'échantillon MR 20 à une fracture à tourmaline massive et noirâtre avec du quartz au milieu, le tout encaissé dans les schistes (fig. 4F). Les échantillons MR 21 (A à I, site 3) correspondent à des quartz massifs associés avec de la tourmaline parfois associés aux greisens. Dans l'ensemble des faciès, trois types de tourmalines ont été distingués : a) les tourmalines des pegmatites et greisen (fig. 4D et G), b) les tourmalines souvent automorphes en baguettes et prismes des filons de quartz (fig. 4B, C et G) et c) les tourmalines des altérations puissantes de l'encaissant micaschisteux qui forment des masses sombres constituées de microcristaux agglomérés de tourmaline formant ainsi des tourmalinites massives (fig. 4A, E et H).



Figure 4 : Planches photographiques montrant les échantillons dans la zone d'étude : A) schistes fortement tourmalinisés de part et d'autre de la veine de quartz ; B) zone de contact entre les schistes et le quartz ; C) grains de tourmaline automorphe et quartz au contact avec le greisen ; D) contact quartz-tourmaline et greisen ; E) veine de quartz dans des schistes tourmalinisés ; F) tourmalinite et quartz ; G) veine de quartz-tourmaline. Qz = Quartz ; Tur = Tourmaline.

Dans les schistes, les grains de tourmalines sont automorphes mais de petite taille ($<$ ou $\approx 200\mu\text{m}$), souvent zonés avec également une couleur plus sombre (marron) dans la bande externe et jaunecclair au centre, et forment des agrégats (fig. 5B, E et F). Au niveau des filons de quartz-tourmaline, sous le microscope optique les lames montrent des sections de cristaux de tourmaline qui présentent

une zonation en section transversale bien visible avec une couleur jaune-brun au centre et un marron très foncé autour, la zonation n'étant pas visible sur les sections longitudinales (fig. 5D). Dans certains filons de quartz, les tourmalines sont aciculaires et de très petites tailles, similaires à celles décrites à Panasqueira (Carocci et al., 2021). Elles sont prismatiques et développées au contact de l'encaissant, sous forme d'aiguilles, claires et de différentes couleurs (bleu, vert, jaune) (fig. 5A et G) perpendiculaires à l'éponte. Dans les aplites-pegmatites, les tourmalines constituent soit des agrégats xénomorphes, soit des cristaux trapus, automorphes et présentent les mêmes types de zonations que celles des filons (fig. 5C).

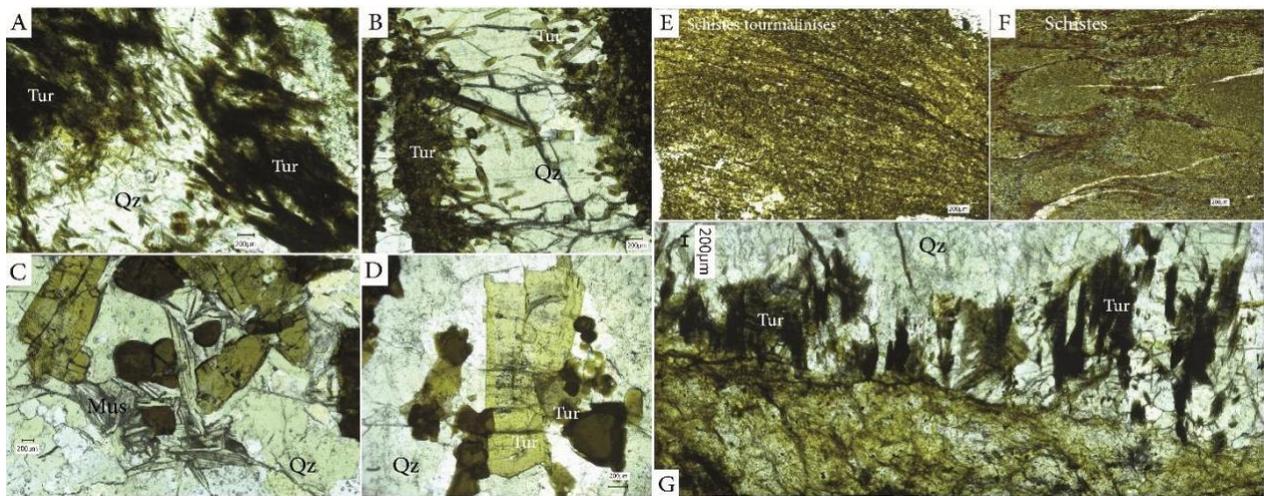


Figure 5 : Microphotographies des lames épaisses de différents faciès A) tourmalines dans le quartz B) tourmalinite et quartz C) tourmaline dans les greisens D) tourmaline dans le quartz E) tourmalinite (remplacement) F) schiste avec métamorphisme de contact à cordiérite, rétomorphosé mais peu tourmalinisé G) tourmaline dans les épontes. Qz = Quartz ; Tur = Tourmaline.

1.1. Composition géochimique des tourmalines

Les tourmalines des greisens à tourmaline, des tourmalinites (MR21I) et des filons de quartz à tourmaline (MR21A), ont été comparées par une série d'approches analytiques. Des cartographies des zonations principales ont été d'abord réalisées en micro-XRF puis des séries d'analyses ont été conduites : i) au MEB après cartographie à petite échelle des zones de croissance, puis ii) en microsonde électronique, iii) par LA-ICP-MS pour la composition en éléments traces, et enfin iii) sur certains profils sélectionnés, par sonde ionique afin de déterminer la composition isotopique du bore.

La cartographie en micro-XRF (fig. 6) a permis une première visualisation des zones de croissance qui se distinguent par des variations principalement de Fe, Ti (Mg, Mn et parfois Ca). Le Fe est

enrichi dans la bande externe et une zone déprimée en Fe est observée entre le cœur et la bande externe. Le Ti est enrichi dans la bande externe. Le Mg est plus abondant dans le cœur des tourmalines, ainsi que dans des zones déprimées de Fe et très pauvres en Ti. Le Mn a une distribution homogène, tandis que le Ca est enrichi sur les bords des grains. D'une façon générale, Ti, Fe et Ca sont plus concentrés dans les bandes foncées externes, tandis que le Mg est plus concentré dans les cœurs des tourmalines zonées.

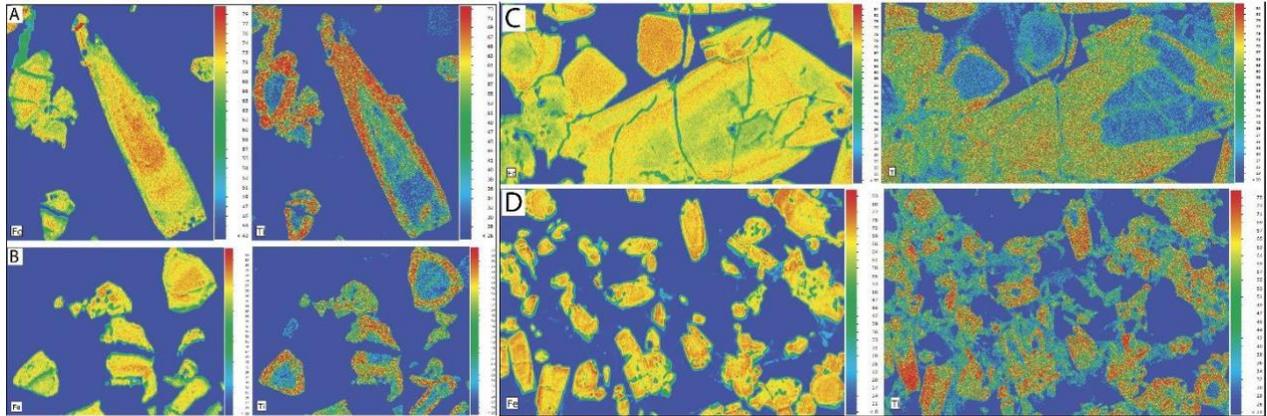


Figure 6 : Images micro-XRF en couleur graduelle, montrant la distribution de Fe et Ti dans les grains zonés.

La formule structurale des tourmalines est de type $XY_3Z_6(T_6O_{18})(BO_3)_3V_3W$ avec $T = Si, Al, B$; $X = Na, Ca, K$; $Y = Li, Mg, Fe^{2+}, Mn, Al, Cr, V, Fe^{3+}, Ti$; $Z = Al, Mg, Fe^{3+}, V, Cr$; $V = OH, O$; et $W = OH, F, O$. La distinction des tourmalines est basée sur les variations qui se produisent dans les principaux sites (X, Y et W) de la formule X ($Na^+, K^+, Ca^{2+}, \square = \text{vacance}$), sur le site Y ($Fe^{2+}, Mg^{2+}, Al^{3+}, Li^+$) et le site W (OH^-, O^{2-}, F^-, Cl^-) (Henry et al., 2011).

Les tourmalines de Mata Da Rainha présentent une large gamme de contenus en éléments majeurs Fe (0,88 à 1,97 apfu), Mg (0,48 à 1,34 apfu) et Al (6,11 à 6,81 apfu), tandis que les éléments mineurs sont en plus faibles concentrations, Ti (0,01 à 0,15 apfu) et Mn (0,40 à 0,79 apfu). Les proportions des majeurs montrent que le site X est dominé par Na ce qui indique que les tourmalines font partie du « groupe alcalin », les autres éléments qui peuvent occuper le même site, montrent des faibles teneurs à savoir le Ca et K varient de 0 à 0,05 apfu et 0 apfu respectivement. Les rapports entre Mg et Fe permettent également de distinguer les tendances vers les schorls (Fe) ou les dravites (Mg) (fig. 7). La majorité des tourmalines (MR21A, MR21I, MR9 et MR8) dans cette étude correspondent à des tourmalines-schorlitiques-oxyschorl riche en X vacant avec une légère tendance vers la foitite correspondant à des valeurs de X_{vac} allant jusqu'à 0,6 apfu. Quelques

différences sont observées dans les tourmalines (MR21) par rapport aux tourmalines (MR8, MR9 et MR10) qui sont concentrées principalement dans le domaine de schorl et qui ont des ratios $X_{vac}/(Na+X_{vac})$ et $Mg/(Mg+Fe)$ relativement faibles.

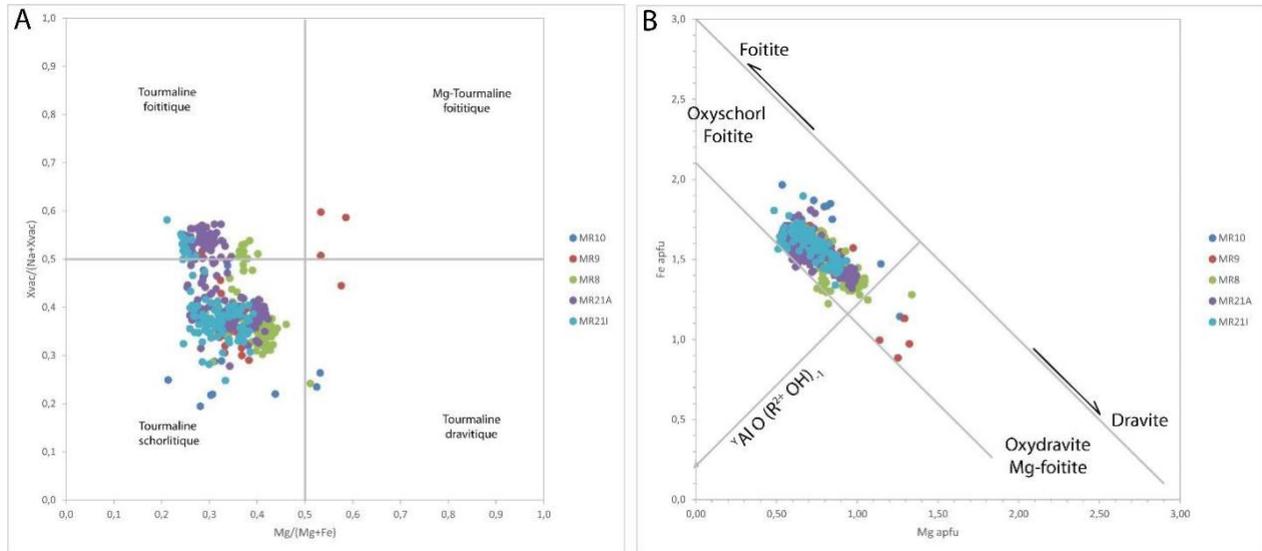


Figure 7 : Diagrammes de classification des tourmalines de Mata Da Rainha. A) $X_{vac}/(Na + X_{vac})$ en fonction de $Mg/(Mg + Fe)$; B) Fe apfu en fonction de Mg apfu.

Les images MEB (fig. 8) permettent de préciser les zonations observées au micro-XRF en particulier la succession des zones de croissance représentées par des alternances de niveaux de gris (variations en Z moyen), en particulier pour les tourmalines des encaissants trop petites pour être cartographiées correctement par micro-XRF. Les tourmalines de l'encaissant sont des grains à deux secteurs principaux : le premier représenté par un cœur noir (Z plus faible) entouré par le deuxième gris clair (Z plus élevé lié à $Fe \pm Ti$).

Deux profils d'analyses ont été élaborés au niveau des grains de tourmalines zonées afin de voir la distribution des éléments majeurs et des traces dans les bandes de croissances (fig. 8) en particulier la différence entre le cœur des grains (clair) vers la zone externe (plus foncée) (fig. 5 C et D). Le premier profil correspond à celui de l'EPMA, et présente la variation des pourcentages des majeurs. Les fortes variations sont liées au Na_2O , FeO et MgO . Les bandes de croissances dont les niveaux de gris sont élevés (foncées) sont enrichies en MgO (et Na_2O), tandis que les bandes claires sont enrichies en FeO et TiO_2 .

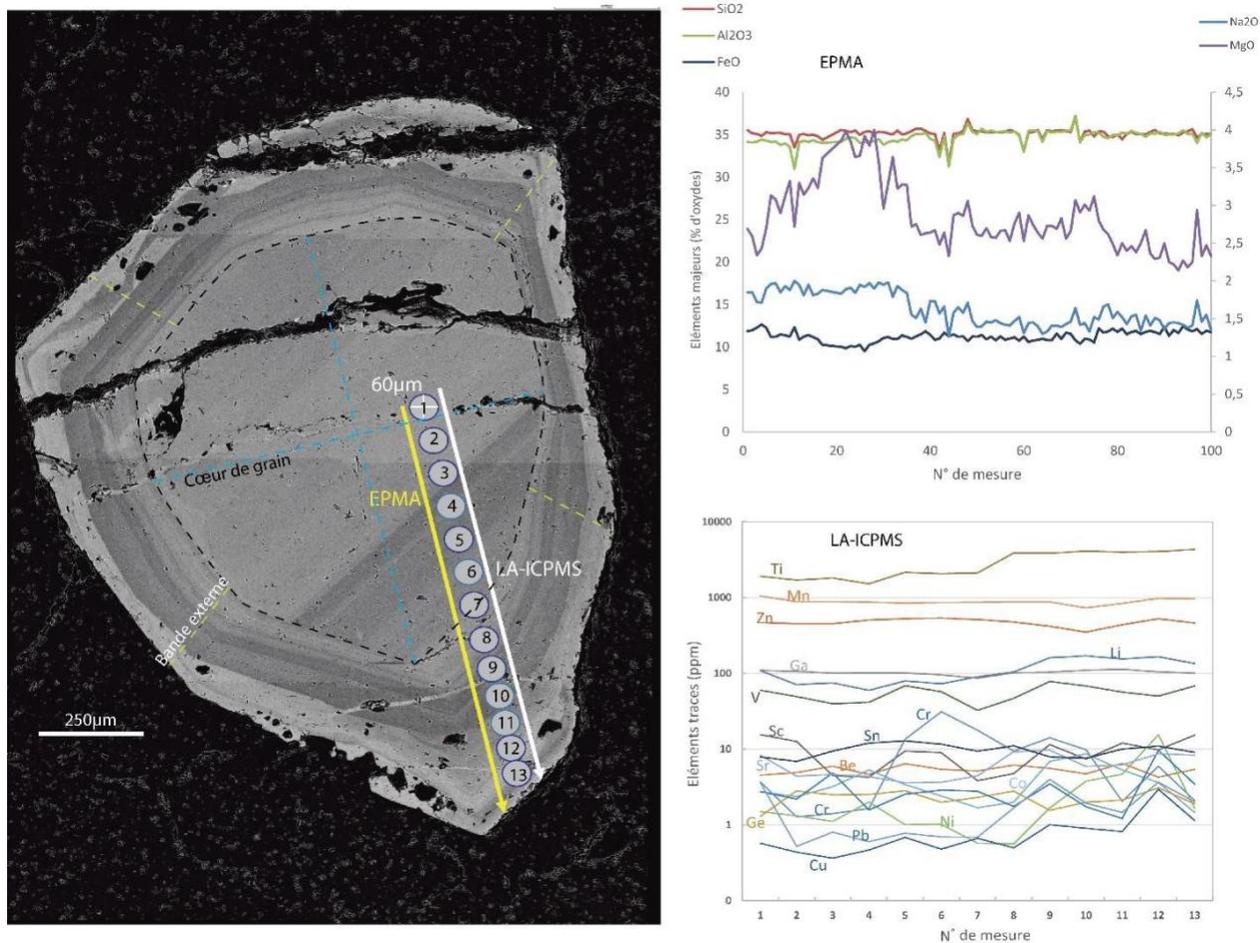


Figure 8 : Image MEB d'un grain de tourmaline zonée avec deux profils montrant la distribution des éléments en fonction de la zonation.

Le profil d'analyse réalisé par LA-ICPMS (cratères de 60µm de diamètre) confirme que le Ti est enrichi vers la bordure. Il est accompagné par le Li qui a presque une évolution similaire le long du profil. Leurs concentrations passent de 2000 ppm (Ti) et 90 ppm (Li), au cœur de grain, vers des concentrations plus élevées de 5000 ppm (Ti) et 120 ppm (Li) vers la bordure. Mn et Zn restent généralement constants le long du profil, sauf une petite chute de concentration des deux éléments au niveau de la bande externe. Le Ga est constant à 100 ppm. Le Vanadium fluctue le long du profil sans relation nette avec les zones enrichies ou déprimées en Fe-Ti. Les autres éléments ont des concentrations égales ou faibles à 10 ppm.

Le tungstène n'est pas détecté de manière quantitative. L'étain est présent entre 10 et 100 ppm. L'échantillon du filon minéralisé en W a des teneurs en Sn au sein des tourmalines qui atteignent

plus de 100 ppm. MR10 est le seul échantillon qui présente des teneurs élevées, entre 10 et 100 ppm pour Li, Pb, Cr, Ga, Cu et As, plus de 100 ppm pour Sr, Mn, Zn et Sn.

En ce qui concerne la totalité des tourmalines étudiées, des différences dans les niveaux de concentrations en éléments traces ont été enregistrées d'un échantillon à l'autre (fig. 9). Pb, Cu et Sn sont en faibles teneurs avec des teneurs en dessous de 10 ppm. D'autres éléments ont des teneurs entre 10 ppm et 100 ppm. MR8 montre des concentrations entre 10 et 100 ppm en Li, Sr, Pb, Ga, Cr, Cu et Sn, et plus de 100 ppm en Mn, As et Zn. MR9 a des teneurs en dessous de 10 ppm en Pb, Cu et As, des teneurs entre 10 ppm et 100 ppm pour Li, Sr, Cr, Ga et Sn, et plus de 100 ppm pour Mn et Zn. MR 10 est le seul échantillon à avoir des teneurs de plus de 10 ppm en tous les éléments. Enfin MR21 présente de faibles teneurs, en dessous de 10 ppm pour Pb, Cr, Cu et As, entre 10 et 100 ppm pour Sr et Sn, et plus de 100 ppm pour Li, Mn, Ga et Zn.

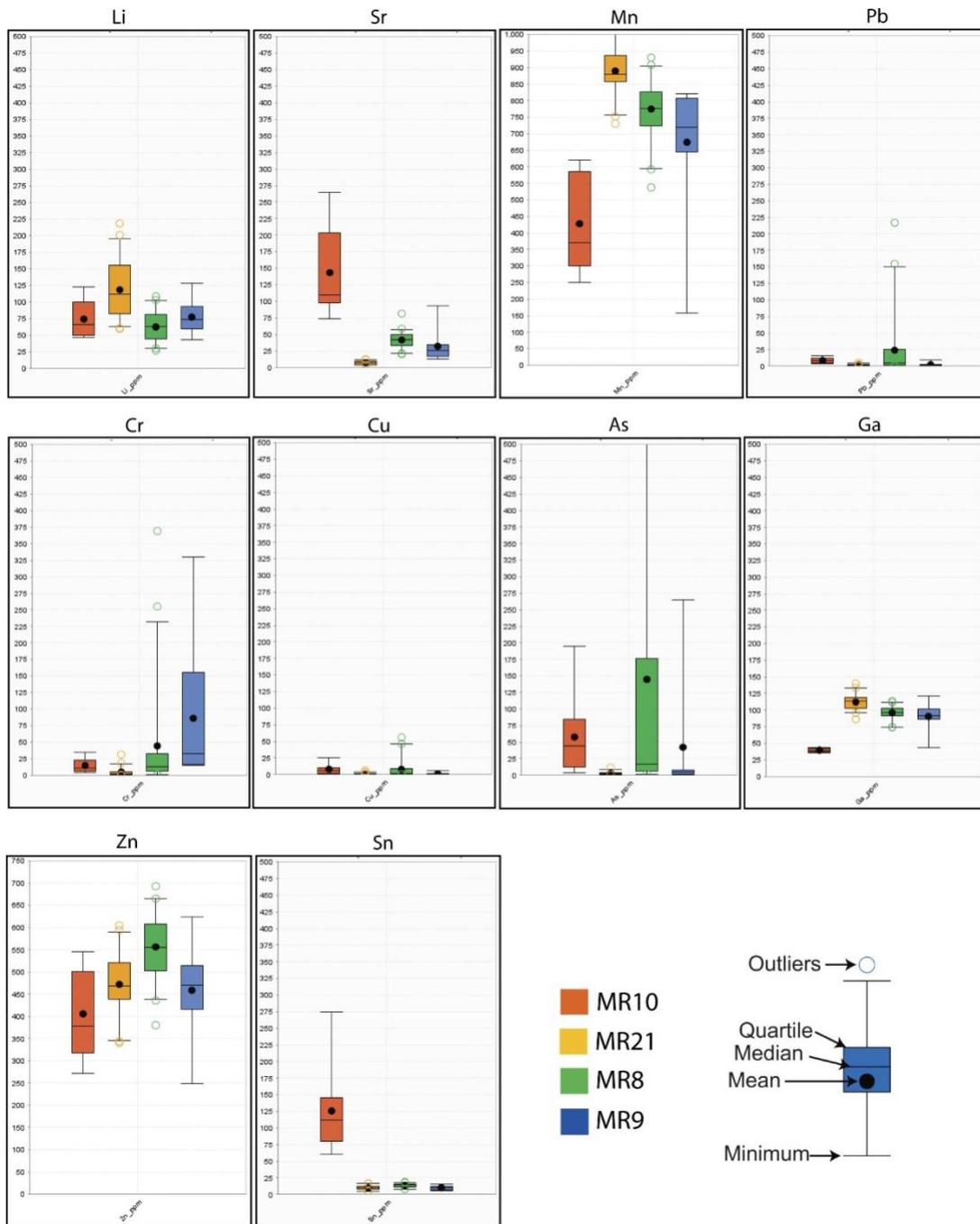


Figure 9 : Diagrammes en boîtes à moustaches réalisés à partir des concentrations en éléments traces en ppm, selon les différents faciès.

1.2. Composition isotopique en bore

Les mesures isotopiques ont été réalisées sur les mêmes échantillons analysés par LA-ICP-MS, auxquels ont été ajoutés pour comparaison deux échantillons d'Argemela (zones tourmalinisées de

l'encaissant immédiat de l'intrusion à Li-Sn) et un de Segura (tourmaline de dyke à Li-Sn, Nb-Ta) (tableau 1). Les moyennes des valeurs de $\delta^{11}\text{B}$ dans les échantillons de Mata Da Rainha sont très proches (MR21 (granite greisenisé) et MR10 (filon de quartz hydrothermal)). Par contre l'échantillon d'encaissant tourmalinisé MR8 a des $\delta^{11}\text{B}$ proche des encaissants tourmalinisés d'Argemela (ARG1, ARG32). La distribution des données montre que les valeurs $\delta^{11}\text{B}$ tendent vers des valeurs plus légères (-11 ; -12,5 ‰) à Mata Da Rainha que pour les autres sites (fig. 10) mis à part l'échantillon ARG32. L'intervalle de variation de $\delta^{11}\text{B}$ dans les tourmalines de l'encaissant est très large par rapport à celui dans les filons et les greisens.

Concernant les grains qui sont fortement zonés MR21, et contrairement à ce qui est observé dans les compositions chimiques des tourmalines zonées, les valeurs $\delta^{11}\text{B}$ ne montrent pas des grandes variations le long des profils réalisés du bord vers le cœur des grains. En effet, les variations n'oscillent qu'entre 2‰ et 3‰ (tableau 2). Au niveau de MR8 la variation de $\delta^{11}\text{B}$ reste également faible entre zones externes et internes. Les valeurs -9,9 ‰, -9,6‰ et -6,8‰ représentent moins de 8%, 4% et 9% respectivement, de l'ensemble des mesures réalisées pour chaque profil (tableau 2).

Tableau 1: Récapitulatif de toutes les données (en profil ou en points séparés) de la composition isotopique ($\delta^{11}\text{B}$ ‰) des tourmalines de Mata Da Rainha et d'autres localités.

Echantillon	Faciès	Σ mesure	$\delta^{11}\text{B}$ Min	$\delta^{11}\text{B}$ Max	moyenne	Mode
MR21I	granite	58	-13,56	-10,35	-12,10	-11, 34
MR10	filon	8	-12,91	-11,69	-12,50	-
MR8	encaissant	59	-14,00	-6,76	-11,22	-8,84
ARG32	encaissant	7	-11,23	-8,68	-10,41	-
ARG1	encaissant	9	-12,89	-10,40	-11,18	-
SEG21	encaissant	8	-10,01	-8,81	-9,50	-

Tableau 2 : Compositions isotopique en $\delta^{11}\text{B}$ (‰) obtenues sur les profils effectués dans les tourmalines zonées.

Echantillon	Profil	$\delta^{11}\text{B}$ Min	$\delta^{11}\text{B}$ Max	moyenne
MR21I	P1	-13,47	-10,35	-11,45
	P2	-13,56	-12,13	-12,90
MR8	P1	-14,00	-9,95	-12,66
	P2	-13,26	-9,57	-11,66
	P3	-10,32	-6,76	-8,52

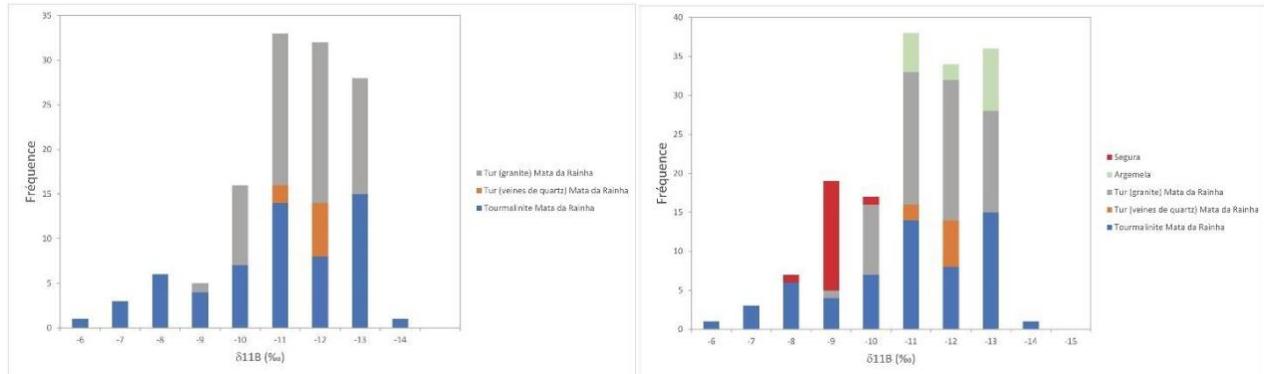


Figure 10 : Histogramme montrant la fréquence de chaque tourmaline en fonction des valeurs $\delta^{11}\text{B}$.

2. Partie II : Paléofluides

2.1. Paléofluides liés aux tourmalinisations et filons minéralisés

L'étude pétrographique des inclusions fluides (Ifs) dans le quartz et la tourmaline a permis d'identifier plusieurs types d'Ifs selon les phases observées à température ambiante. Les Ifs les plus communes dans les différents échantillons sont des Ifs à deux phases, (liquide et vapeur) notées Lw-c ou Lw (Ifs aqueuses) selon la présence de gaz, reconnues dans le quartz et dans les tourmalines. Dans le quartz, des Ifs triphasées notées Lc-w (liquide H_2O , liquide CO_2 et vapeur CO_2) sont aussi observées. Des Ifs monophasées ou avec un très faible liseré d'eau (Lc ou Lc-(w)) avec un aspect noirâtre sont également visibles dans le quartz.

2.2. Les inclusions fluides dans les filons de quartz site 2 (MR19)

Les Ifs sont principalement triphasées Lc-w avec H_2O liquide, CO_2 liquide et CO_2 gaz. Ces Ifs sont de tailles variables et dépassent parfois largement les $30\mu\text{m}$, généralement avec un aspect clair et la phase volatile qui occupe 20 à 40 % (fig. 11A et B) est souvent homogénéisée à température ambiante. Des Ifs monophasées (Lc) ou à faible quantité d'eau Lc-(w) sont également observées. La phase vapeur dans ces Ifs dépasse souvent 90 % (fig. 11A). Les Ifs Lw-c sont également nombreuses et la phase vapeur varie de 10 à 40 % de volume total des inclusions (fig. 11B et C). Les Ifs aqueuses Lw sont moins abondantes. Leurs tailles rarement dépassent les $30\mu\text{m}$ et la phase vapeur varie de 15 à 40 % (fig. 11D).

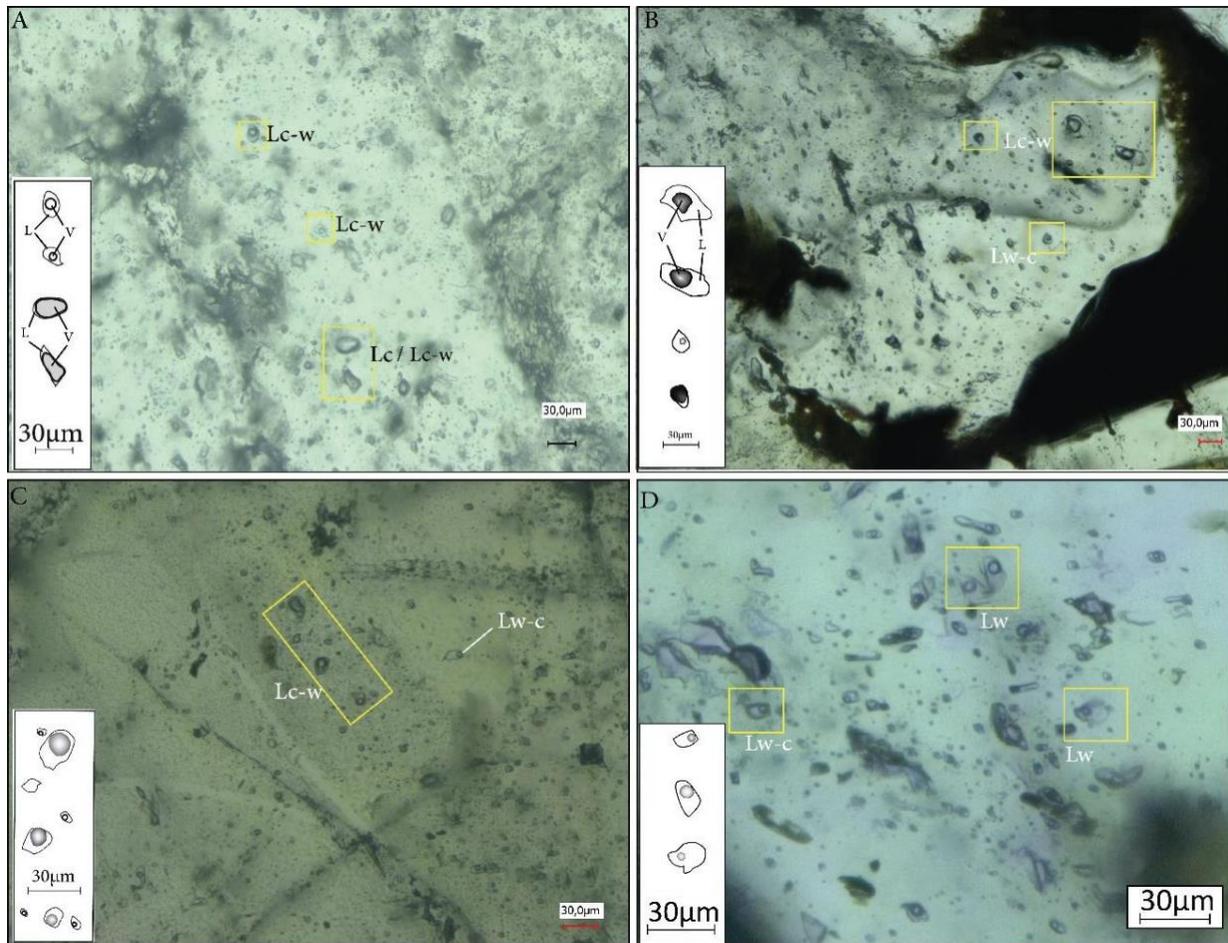


Figure 11 : Planches microphotographiques montrant la typologie des inclusions fluides dans le quartz dans les filons quartz MR19.

Dans les Ifs *Lc-w*, la T_{mCO_2} est observée entre $-56,8$ à $-61,4^{\circ}C$, la T_{mH_2O} entre $-2,3$ et $-5,3^{\circ}C$, la dissociation des clathrates va de 9 à $14,4^{\circ}C$, la température d'homogénéisation du CO_2 entre $10,1$ et $22,1^{\circ}C$ (en liquide) et la Th globale est de $214,9^{\circ}$ à plus de $305^{\circ}C$. Ce type d'inclusions est très riche en CO_2 avec des proportions de $87,8\%$ à $92,2\%$, et de $2,2\%$ et $16,2\%$ de CH_4 et de $5,5$ à $8,9\%$ pour N_2 (tableau 3). La salinité varie de $3,4$ à $8,3\%$ wt NaCl (tableau 3, fig. 12A).

Dans les Ifs *Lc*, *Lc(w)*, la T_{mCO_2} de $-57,7$ à $58,8^{\circ}C$, la T_{mCl} (lorsqu'un liseré d'eau est visible) de $5,7^{\circ}C$, la Th_{CO_2} de $6,5$ à $14,5^{\circ}C$ (en liquide) et la Th globale est comprise entre 223 à $273,3^{\circ}C$. Les données Raman sont très similaires à celles obtenues pour les inclusions *Lc-w* avec une dominance de CO_2 .

Dans les Ifs *Lw-c*, la T_{mH_2O} varie entre $-0,1$ et $-4,5^{\circ}C$, la dissociation des clathrates est entre $7,6^{\circ}C$ et $13,9^{\circ}C$ et la Th globale varie de $201^{\circ}C$ à plus de $310^{\circ}C$. La phase volatile montre une dominance

de CO₂ mais les proportions peuvent varier de 31 à 89 %. Le CH₄ peut prédominer dans quelques inclusions jusqu'à 86% et le N₂ est plus faible et varie entre 6,9 et 15,2%. La salinité varie de 0,2 à 7,2 % wt NaCl (tableau 3, fig. 12A).

Dans les Ifs aqueuses *Lw*, la TmH₂O est observée de -0,2 à -4,3 °C et la Th globale va de 199°C à plus de 305°C. La salinité varie de 1,1 à 6,9 % wt NaCl (tableau 3, fig. 12A).

Tableau 3 : Données microthermométriques et Raman des inclusions dans le quartz des échantillons MR19.

MR19	type	Nombre	% vapeur	TmCO ₂ (°C)	TmH ₂ O (°C)	TmCl (°C)	ThCO ₂ (°C)	mode	Mole % CO ₂	Mole% CH ₄	Mole% N ₂	Th globale (°C)	mode	Salinité %wt NaCl
	Lw	17	15 ; 30	-	(-0,2/-4,3)	-	-	-	-	-	-	(199,1/>305)	L	(1,1/6,9)
	Lw-c	19	10 ; 40	-	(-0,1/-4,5)	(7,6/13,9)	-	-	(31,5/89,3)	(36,2/86,7)	(6,9/15,2)	(201,4/>310)	L	(0,2/7,2)
	Lc-w	39	20 ; 70	(-56,8/-61,4)	(-2,3/-5,3)	(9/14,4)	(10,1/22,1)	L	(87,8/92,2)	(2,2/16,2)	(5,5/8,9)	(214,9/>305)	L	(3,4/8,3)
	Lc	8	95	(-57,7/-58,8)	-	5,3	(6,5/14,5)	L	(88,1/90)	(2,5/3,3)	(6,8/8,9)	(223/273,3)	-	-

La figure 12 synthétise les différents résultats microthermométriques et Raman. Dans le diagramme ternaire CO₂-CH₄-N₂ (fig. 12C) les Ifs aquo-carboniques (*Lc-w* et *Lw-c*) se répartissent en deux groupes : le premier correspond aux Ifs *Lc-w* plus riche en CO₂ > 85% de CO₂ ; le deuxième groupe correspond aux Ifs *Lw-c* avec CO₂ en dessous de 50%. Quelques IFs ne contiennent pas de CO₂, mais une phase volatile avec CH₄ variant de 80 à 90%.

Les Ifs aquo-carboniques se distribuent en trois groupes si l'on considère la densité de la phase volatile (fig. 12B) : i) les Ifs *Lc-w* dont la densité de la phase volatile est comprise entre 0,6 et 0,8 g/cc pour 90% de CO₂, ii) les Ifs *Lw-c* et certaines *Lc-w* qui ont une densité de phase volatile plus faible de 0,1 à 0,2 g/cc pour un pourcentage en CO₂ de 80 à 90% ; et enfin les Ifs *Lw-c* de faible densité de 0,1 à 0,2 g/cc, pour 30 à 50% de CO₂.

Le diagramme salinité-Th montre que la salinité calculée à partir de l'analyse globale incluant les gaz, notamment CO₂, est faible à modérée dans la totalité des inclusions et ne dépasse pas 9 % NaCl. Cependant, une légère différence est visible entre les inclusions *Lc-w* qui sont plus salées avec des valeurs entre 4 et 9 % NaCl (données Raman) et une moyenne de 6 % NaCl. Les autres Ifs aqueuses *Lw* et aquo-carbonique *Lw-c* montrent un chevauchement dans des valeurs basses de salinité et comprise entre 0,1 et 5 % NaCl avec une moyenne de 3,3 % NaCl. Concernant les températures d'homogénéisation, tous les types d'Ifs montrent une gamme de température assez étendue de 200°C jusqu'à environ 315°C.

Les compositions globales (fig. 12D) montrent que les Ifs aquo-carboniques (Lc-w et Lw-c) sont presque ajustées d'un côté avec les pôles %mol H₂O et %mol CO₂, et les deux types sont moins riches en %mol CH₄+N₂. En détail, les inclusions Lw-c sont plus proches au 100% de %mol H₂O, tandis que les inclusions Lc-w ont tendance à s'enrichir en %mol CO₂. D'une façon générale les inclusions montrent une tendance de mélange entre un pôle riche en CO₂ et un pôle riche en méthane.

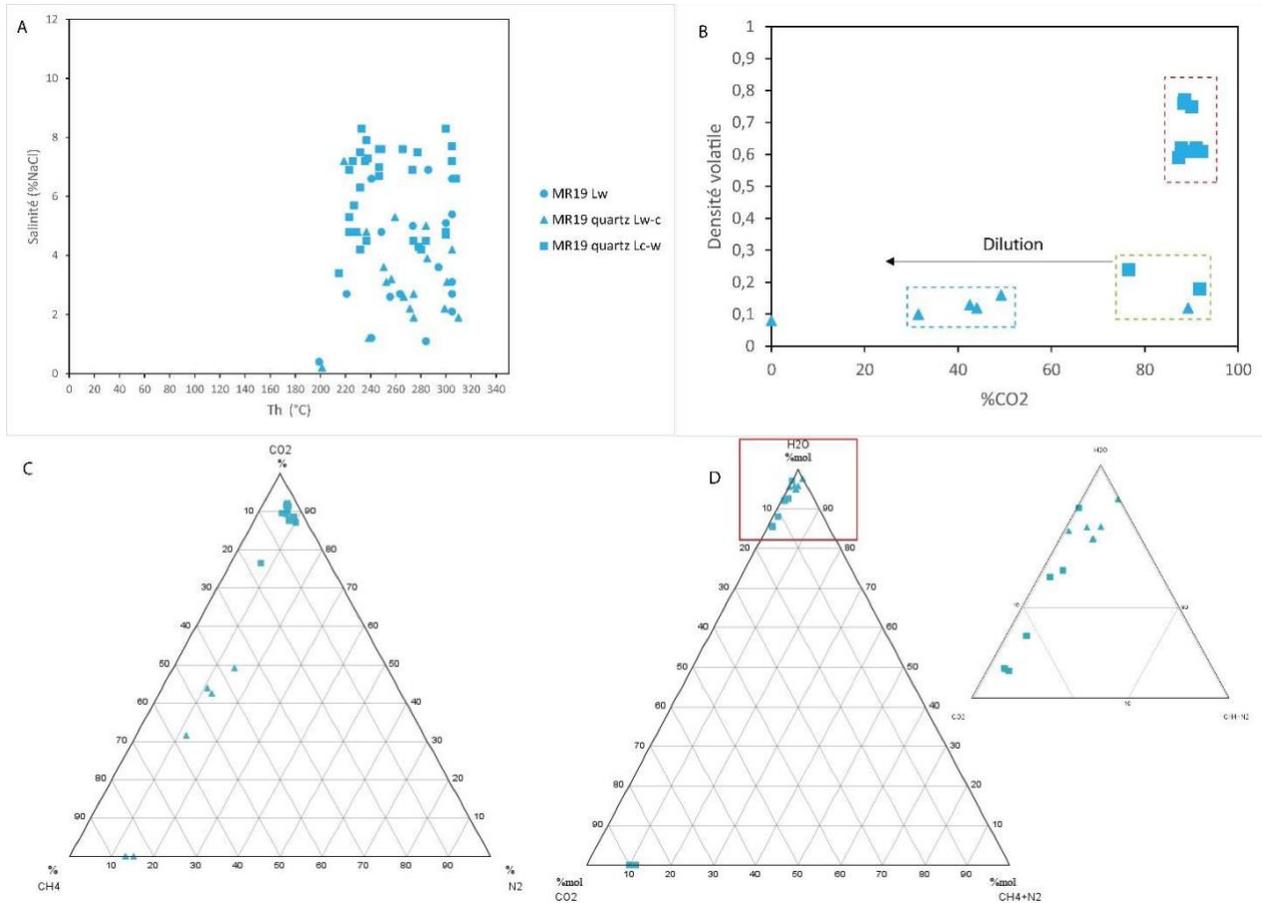


Figure 12 : Représentation des données microthermométriques (A) et Raman calculées par les programme Q2 et density: B) densités des volatils en fonction de % de CO₂ ; C) composition des phases volatiles CO₂, CH₄ et N₂ en % ; D) diagramme ternaire de la composition totale en H₂O, CO₂ et N₂+ CH₄ en % mol.

2.3. Filons de quartz à tourmaline (MR21)

Dans les filons à quartz-tourmaline (MR2), les inclusions fluides dans le quartz sont de même type que celles des filons de quartz MR19 (Lw, Lw-c, Lc-w, Lc et Lc -(w)), mis à part quelques différences de tailles et de nombre de chaque type des inclusions sont remarquées. Les inclusions Lc, Lc-(w) y sont très rares, mais ont été identifiées. Les inclusions triphasées Lc-w, (H₂O liquide,

CO₂ liquide et CO₂ vapeur) sont en effet peu abondantes dans les lames MR21. Elles sont de petites tailles et rarement dépassent 30 µm, la phase vapeur varie entre 20 et 45% (fig. 13B). Les inclusions biphasées Lw-c, avec un pourcentage de phase de vapeur de 15 à 45%, sont les plus nombreuses (fig. 13A et B). Les inclusions aqueuses Lw sont claires avec une phase vapeur de 15 et 30% (fig. 13D).

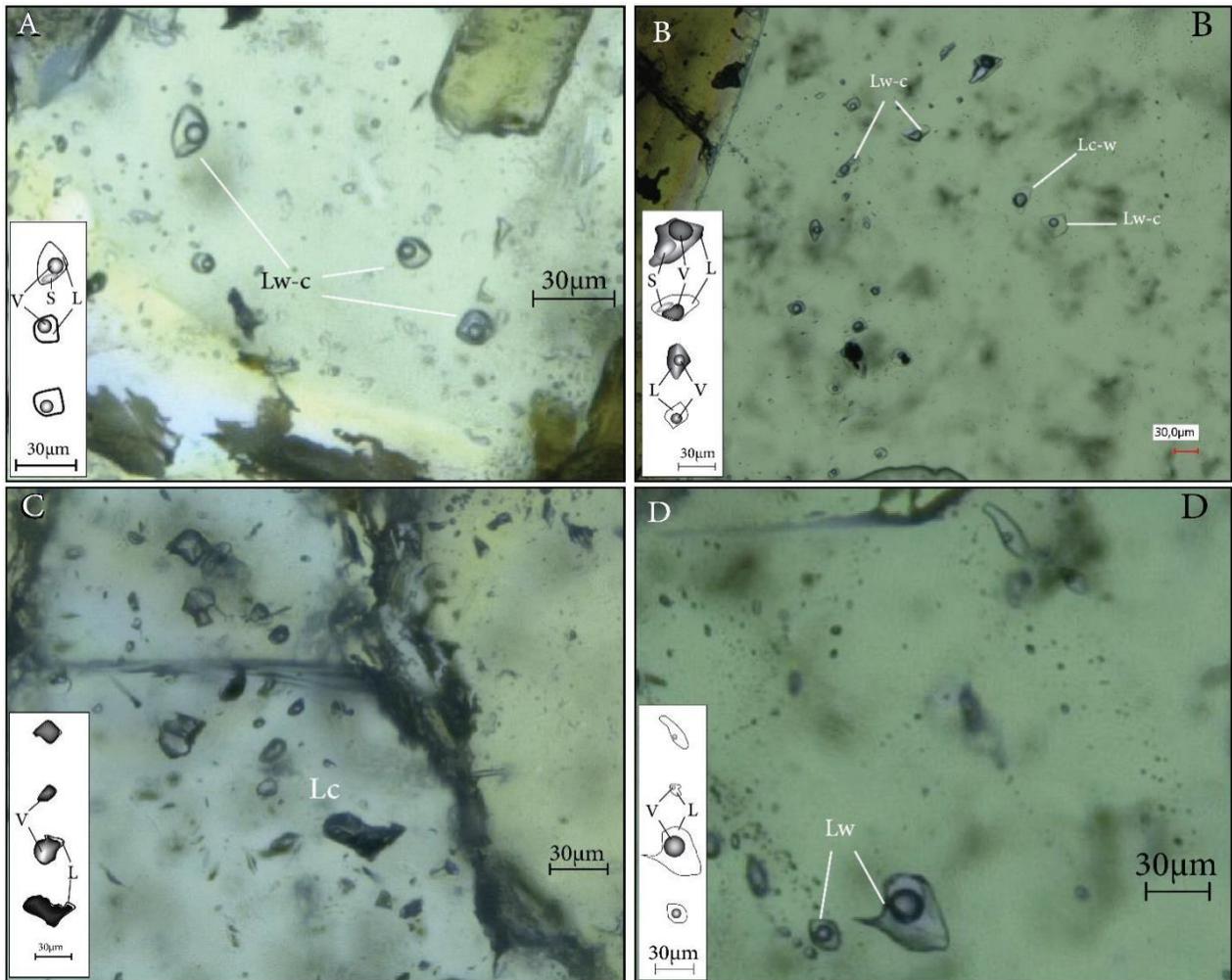


Figure 13 : Planches microphotographiques montrent la typologie des inclusions fluides dans le quartz des filons quartz-tourmaline MR21.

Inclusions *Lc-w* : Les températures de fusion de CO₂ varient de -59, 1 à -59,7°C, la température d'homogénéisation de CO₂ est mesurée à 17°C (mode liquide), la fusion de clathrate varie de 8,9 à 12,4°C, TmH₂O est observée entre -2,9 et -7,4°C, tandis que, la température d'homogénéisation globale est très élevée varie de 290°C et dépasse les 305°C. Les phases volatiles

sont riches en CO₂ et montrent des pourcentages de 69,9 à 93,5%, CH₄ varie de 5,5 à 29,3% et N₂ de 10,3 à 24,2% (tableau 4). La salinité varie de 4,8 à 11 % wt NaCl (tableau 4, fig. 14A).

Inclusions *Lc*, *Lc-(w)* : La TmCO₂ varie de -57,3 à -57,7°C, la TmCl est observée entre 8 et 9°C, ThCO₂ est peu variable autour 23°C en phase liquide. CO₂ représente seulement 55% de la composition en volatiles, le CH₄ est faible avec 4% de la composition tandis que le N₂ est relativement élevé avec 41,4% de la composition (tableau 4).

Inclusions *Lw-c* : TmH₂O est mesurée de -1,3 à -6,7°C, TmCl est très variable 4,1 et 14,4°C et la température d'homogénéisation totale varie entre 257 jusqu'à plus 310°C. La phase volatile montre une composition de 51,4 à 99% de CO₂, de 0,1 à 65,6% de CH₄ et de 0,8 à 44% de N₂ (tableau 4). La salinité varie de 2,2 à 10,1 % wt NaCl (tableau 4, fig. 14A).

Inclusions aqueuses *Lw* : La température de fusion de la glace varie de -1,3 à -4,7°C et la température d'homogénéisation varie de 240,6 °C jusqu'à plus de 305°C (tableau 4). La salinité varie de 2,2 à 7,5 % wt NaCl (tableau 4, fig. 14A).

Tableau 4 : Données microthermométriques et Raman des inclusions dans le quartz des échantillons MR21.

MR21 Quartz	Type	Nombre	% vapeur	TmCO ₂ (°C)	TmH ₂ O (°C)	TmCl (°C)	ThCO ₂ (°C)	mode	Mole % CO ₂	Mole% CH ₄	Mole% N ₂	Th globale (°C)	mode	Salinité %wt NaCl
	Lw	18	10 ; 35	-	(-1,3/-4,7)	-	-	-	-	-	-	(140,7/>305)	L	2,2 ; 7,5
	Lw-(c)	26	15 ; 45	-	(-1,3/-6,7)	(4,1 ; 14,4)	-	-	51,4 ; 99,7	0,1 ; 65,6	0,8 ; 44	257,5/>310	L	2,2 ; 10,1
	Lc-w	4	20 ; 45	(-59,1/- 59,7)	(-2,9/-7,4)	8,9 ; 12,4	17	L	69,9 ; 93,5	5,5 ; 29,3	10,3 ; 24,2	290,1/>305	L	4,8 ; 11
	Lc -(w)	4	90,00	(-57,3/- 57,7)	-	8,6 ; 9,1	23,1 ; 23,5	L	55,7	2,3	41,4	-	-	-

Les données Raman sont représentées dans la figure 13 en trois diagrammes. Le diagramme de densité des volatiles en fonction de %CO₂ (fig. 14B) montre que les inclusions Lw-c ont des densités faibles de volatiles qui varient entre 0,05 et 0,3 g/cc. Le contenu en CO₂ diminue depuis 100% jusqu'à 50% pour une densité peu variable. En revanche, les Ifs Lc et Lc-w, ont de fortes densités de phase volatile (0,7 g/cc lors que CO₂ est proche de de 90%). Les autres Ifs Lc et Lc-w ont des densités faibles entre 0,1 et 0,2 g/cc et sont aussi moins riches en CO₂ (70 et 80%).

Le diagramme C (fig. 14) présente les données de composition de la phase volatile. Les Ifs Lw-c ou Lc et Lc-w forment deux tendances avec un enrichissement en N₂ et CH₄ différent. La première tendance formée en majorité d'inclusions Lw-c montre un enrichissement en CH₄, la deuxième constituée est plus enrichie en N₂. Ces évolutions se font avec un contenu en CO₂ relativement

élevé qui varie de 50% à 90% pour les inclusions Lw-c, et de 55% à 75% de CO₂ dans les inclusions Lc et Lc-w.

Les compositions globales des inclusions dans le diagramme D (fig. 14) montrent un fort enrichissement en H₂O de plus de 90% pour la plupart des inclusions (moins 10 mol % en CO₂ et très pauvre en N₂+CH₄).

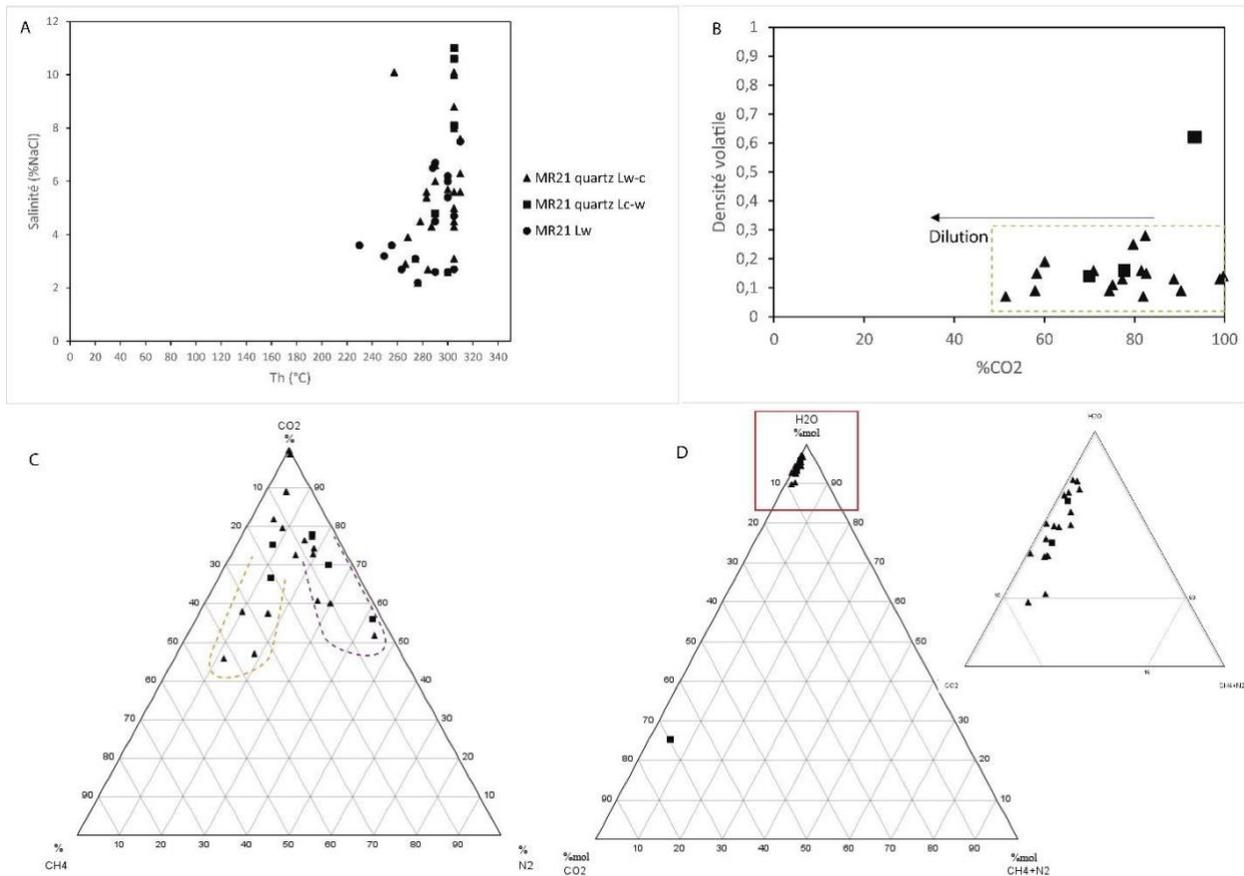


Figure 14 : Représentation des données microthermométriques (A) et Raman calculées par les programme Q2 et density : B) densités des volatils en fonction de % de CO₂ ; C) composition des phases volatiles CO₂, CH₄ et N₂ en % ; D) diagramme ternaire de la composition totale en H₂O, CO₂ et N₂+CH₄ en % mol.

2.4. Les inclusions fluides dans la tourmaline

Dans les tourmalines, l'étude des inclusions fluides a été rendu difficile du fait de la taille des inclusions, leurs formes et la transparence faible de ce minéral qui est souvent opaque. Toutes les inclusions analysées sont situées au cœur des grains qui représente la partie claire et plus transparente des tourmalines. Aucune inclusion n'a été observée au niveau de la bande externe (fig. 15A, B et D). Les inclusions dans les tourmalines sont de deux types, les inclusions aqueuses Lw

biphasées à H₂O liquide et vapeur, puis les inclusions aquo-carboniques Lw-c biphasée a H₂O liquide et vapeur avec une dominance d'H₂O. Les deux types sont toujours associées (fig. 15). La taille des inclusions ne dépasse pas 30 µm, la forme des inclusions n'est pas bien définie et rend l'estimation de la phase vapeur relativement compliquée, mais elle varie de 10 à 40 % dans les inclusions Lw et de 15 à 30 % dans les inclusions Lw-c.

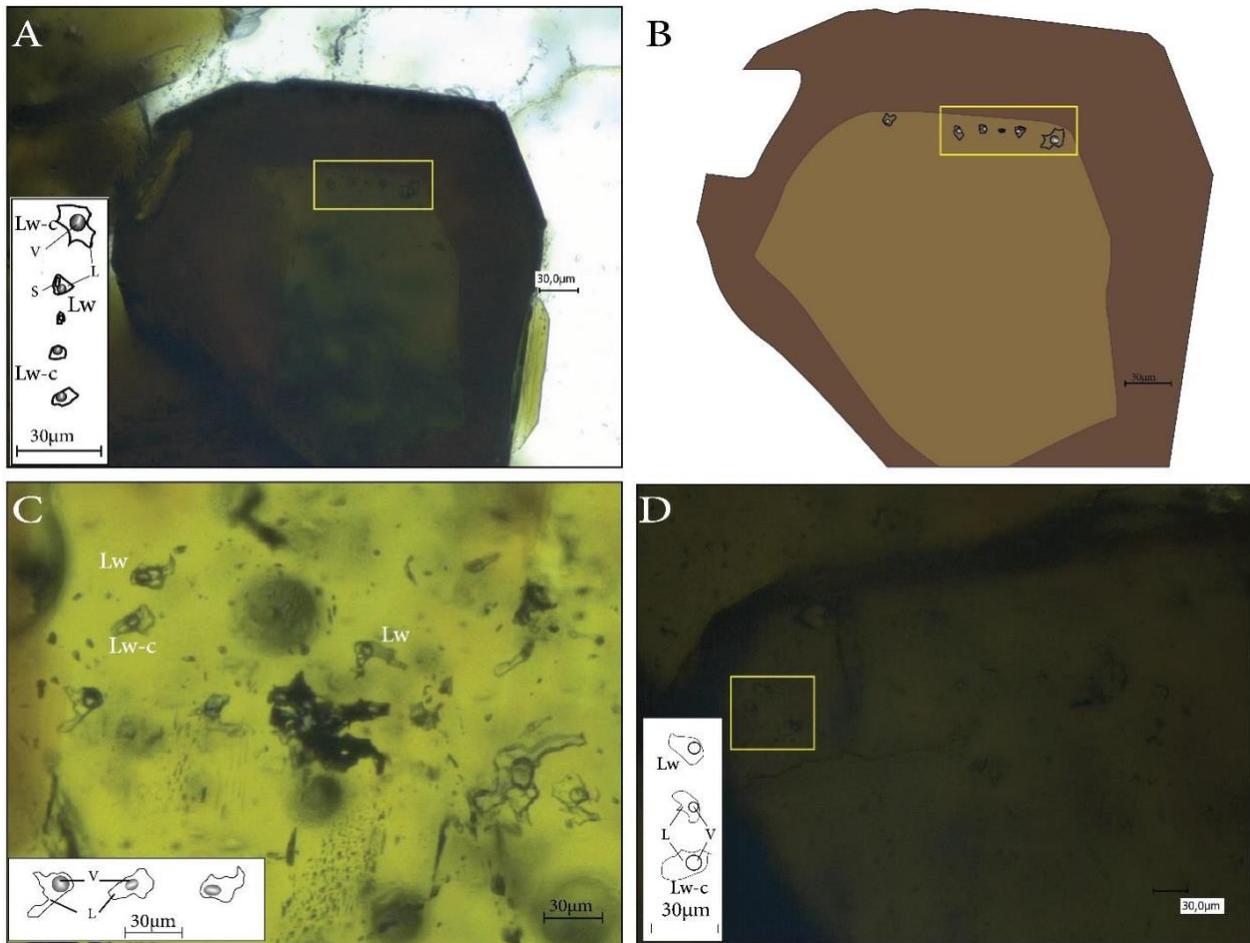


Figure 15 : Planches microphotographiques montrant la typologie des inclusions fluides dans les tourmalines des filons quartz-tourmaline MR21.

Au niveau de la tourmaline dans les échantillons MR21, les inclusions fluides sont de deux types (tableau 5).

Inclusions *Lw-c* : la T_{mH_2O} de $-0,6$ et $-3,8^{\circ}C$, la T_{mCl} est visible de $7,9$ à $12,5^{\circ}C$, la T_h globale de 232° à plus de $315^{\circ}C$. Les données Raman montrent que les pourcentages des volatiles sont très variables, de $11,2$ à 72% pour le CO_2 ; $0,9$ à $73,9\%$ pour CH_4 et $5,6$ à $18,7\%$ pour le N_2 . La salinité varie de $1,1$ à $6,2\%$ wt NaCl (tableau 5, fig. 16A).

Inclusions aqueuses L_w : sont les plus nombreuses, leur $T_m H_2O$ varie de -0,6 à -5 °C et la T_h globale de 204° à plus de 315°C. La salinité varie de 1,1 à 7,9 % wt NaCl (tableau 5, fig. 16A).

Tableau 5 : Données microthermométriques et Raman des inclusions dans les tourmalines des échantillons MR21.

MR21 Tourmaline	type	Nombre	% vapeur	$T_m CO_2$ (°C)	$T_m H_2O$ (°C)	$T_m Cl$ (°C)	$T_h CO_2$ (°C)	mode	Mole % CO ₂	Mole% CH ₄	Mole% N ₂	T_h globale (°C)	mode	Salinité %wt NaCl
	Lw	38,0	10 ; 40	-	(-0,6/-5)	-	-	-	-	-	-	(204/>315)	L	1,1 ; 7,9
	Lw-(c)	23,0	15 ; 30	-	(-0,6/-3,8)	7,9 ; 12,5	-	-	11,5 ; 72,1	0,9 ; 73,9	5,6 ; 18,7	(232/>315)	L	1,1 ; 6,2

Les deux types d'inclusions Lw-c et Lw montrent les mêmes valeurs de salinité en %NaCl qui varie de 1 %NaCl jusqu'à 8 %NaCl et les températures d'homogénéisation varient de 240°C jusqu'à plus de 320°C (fig. 16A).

La densité des volatiles dans les inclusions de la tourmaline est faible et varie entre 0,08 et 0,16 g/cc par rapport à celle des inclusions dans le quartz qui atteint 0,8g/cc. Le pourcentage de CO₂ varie entre 10% et 75% d'une façon progressive ce qui reflète une évolution dans la composition des fluides vers des fluides de plus en plus dilués (fig. 16B).

La composition globale des inclusions Lw-c dans les tourmalines montre que les fluides sont donc plus riches en eau (plus de 90% mol (fig. 16D)), que dans le quartz.

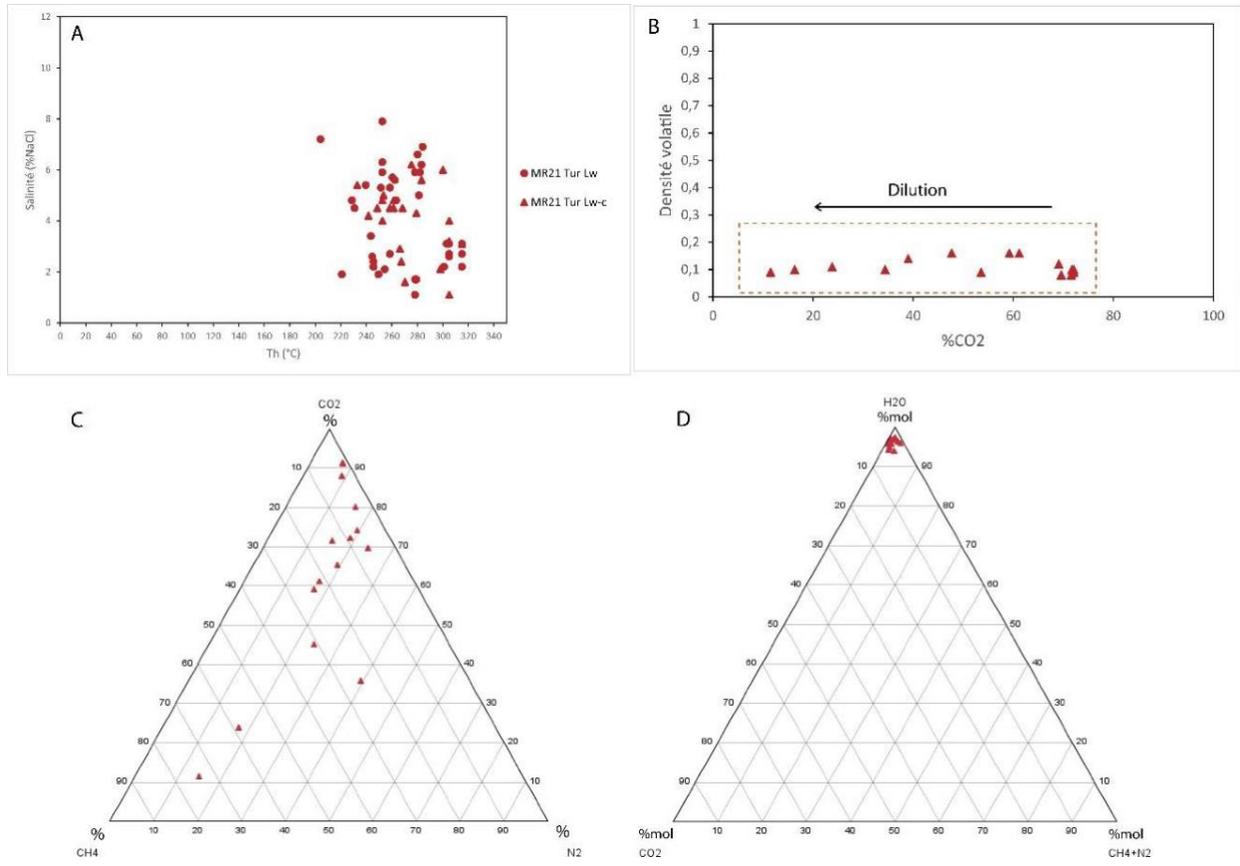


Figure 16 : Représentation des données microthermométriques (A) et Raman calculées par les programme Q2 et density : B) densités des volatils en fonction de % de CO₂ ; C) composition des phases volatiles CO₂, CH₄ et N₂ en % ; D) diagramme ternaire de la composition totale en H₂O, CO₂ et N₂+CH₄ en %mol.

V. Discussion

Composition chimique des tourmalines :

La composition chimique des différentes tourmalines est considérée comme contrôlée principalement par la nature de la roche et les conditions physico-chimiques dans lesquelles elles se sont formées. Les données obtenues sur les tourmalines des schistes encaissants et dans les filons de quartz-tourmalines associés aux pegmatites-aplites de Mata Da Rainha ont été comparées avec les données disponibles de Panasqueira et Penamacor-Monsanto dans la littérature (fig. 17).

Les images micro-XRF et les profils d'analyse effectués sur les grains montrent une zonation systématique des concentrations en éléments majeurs (Mg, Fe, Ti, Ca) entre cœur et bordure mais pas de variation isotopique notable à l'échelle du cristal. Ce type de zonation avec enrichissement en Ti et Fe dans les bandes externes est très répandu dans les tourmalines magmatiques (Marks et

al., 2013 ; Ribeiro da Costa et al., 2014 ; Fischer et al., 2023). Au MEB, les grains zonés présentent une succession de ces bandes sombres et claires à l'échelle micrométrique, liée à la disponibilité des éléments dans les fluides percolants (Norton and Dutrow, 2001 ; Dutrow and Henry, 2011). Les données obtenues sur les tourmalinisations sont comparables d'un site à l'autre que cela soit dans le district de Mata Raina ou dans la province de Panasqueira-Segura. A Mata Raina, seul l'échantillon MR10, un filon de quartz muscovite à tourmalines aciculaires, reste toujours isolé des autres groupes. Aucune relation simple n'a pu être définie entre les différents éléments en traces analysés. Les diagrammes Sn-Li et Cu-Zn montrent une superposition entre les données de Panasqueira et de Mata Da Rainha ce qui tend à indiquer que les processus impliqués à Mata Rainha sont de même type que dans le district le plus minéralisé. Par exemple, dans le diagramme Sr-V, Sr et V sont corrélés, et les données des tourmalinites des schistes encaissants et les filons minéralisés de la mine (zone 4, MR9 et MR8) sont superposées à l'enveloppe de Panasqueira. Ce résultat peut indiquer l'influence du schiste encaissant sur les quantités d'éléments en traces incorporées dans la tourmaline. Les processus par ailleurs pourraient être comparables dans l'environnement des deux mines.

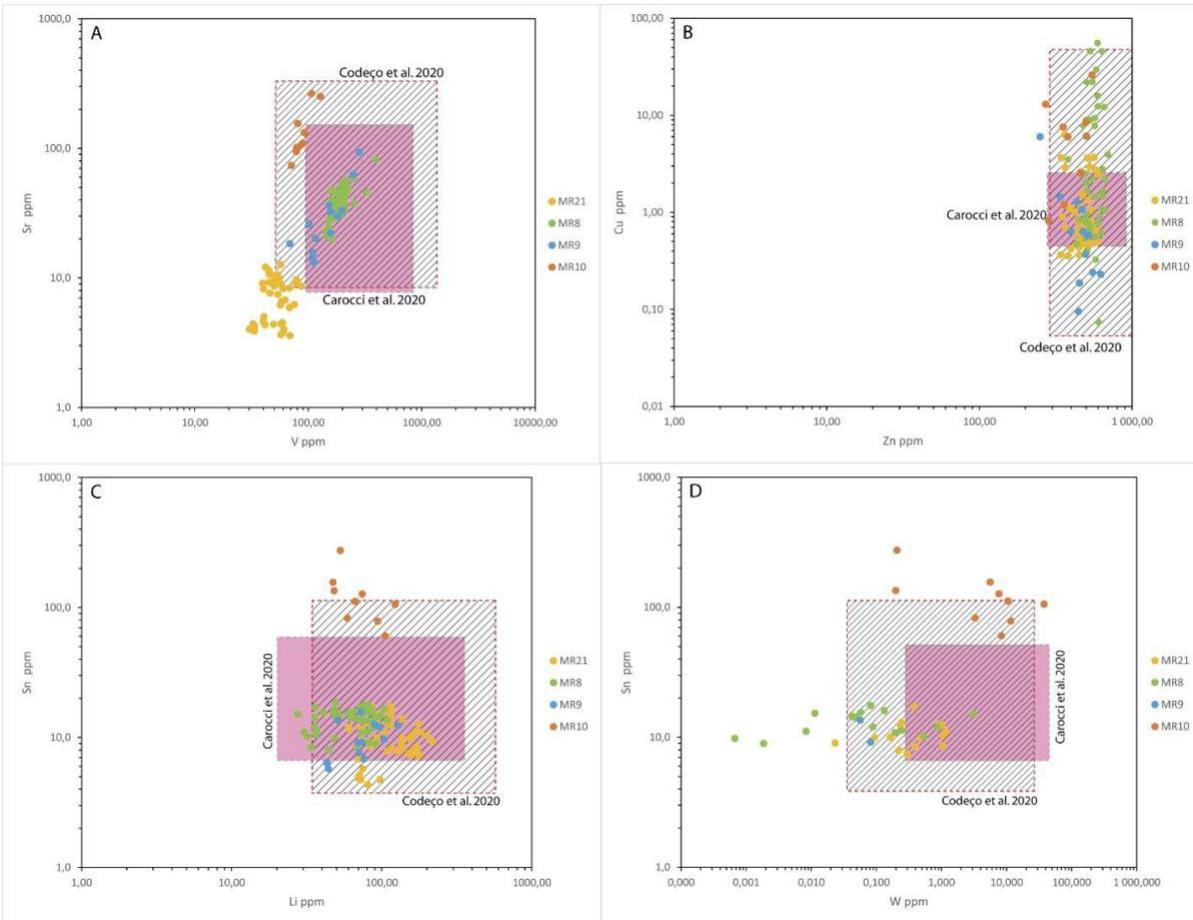


Figure 17 : Comparaison entre les concentrations des éléments traces dans les tourmalines de Mata Da Rainha et les concentrations en éléments traces dans les tourmalines de Panasqueira à partir des études de (Codeço et al., 2021 ; Carocci et al., 2021).

La composition isotopique en bore (B) dans les tourmalines de Mata Da Rainha varie de -6,76% à -14% avec un mode global autour de -11 % (distribution normale avec une valeur maximale de -10% et minimale de -13%). La composition isotopique des tourmalines est contrôlée directement par les conditions physico-chimiques de système où elles se sont formées. Ces conditions sont contrôlées par la nature des éléments chimiques, leurs comportements et les paramètres températures pression en relation avec le contexte géologique. Les tourmalines MR21 montrent des caractéristiques géochimiques similaires celles d'origine granitique de Penamacor-Monsanto. Les tourmalines de filons quartz-tourmaline MR21 en contact avec des pegmatites-aplites ont les mêmes valeurs que celles d'un système magmatique-hydrothermal comme celui du granite de Penamacor-Monsanto qui est un granite de type S dérivé de roches métasédimentaire (Ribeiro da Costa et al., 2014 ; Martins et al., 2022). On peut donc considérer le granite d'Orca comme une source probable de ce système magmatique-hydrothermal mais on ne dispose pas d'informations

isotopiques concernant le granite d’Orca. Les données $\delta^{11}\text{B}$ présentées dans la figure 18, montre des valeurs qui appartiennent au même intervalle caractéristique de la croûte continentale et des granites de type S. Ceci n’a pas permis pas de différencier d’une façon claire une source granitique ou sédimentaire. Concernant les tourmalines MR8 et MR9 qui sont observées dans l’encaissant, leurs compositions isotopiques en bore présentent une large gamme de valeurs similaire à celle des tourmalines résultant des processus hydrothermaux à Panasqueira (fig. 18). Le groupe des schistes Beiras est connu par son taux de tourmalinisation très élevé dans l’environnement des granites. D’après Codeço et al., 2017, pour avoir un tel taux de tourmaline une source de bore importante est nécessaire ce qui est en accord avec l’hypothèse d’une source magmatique.

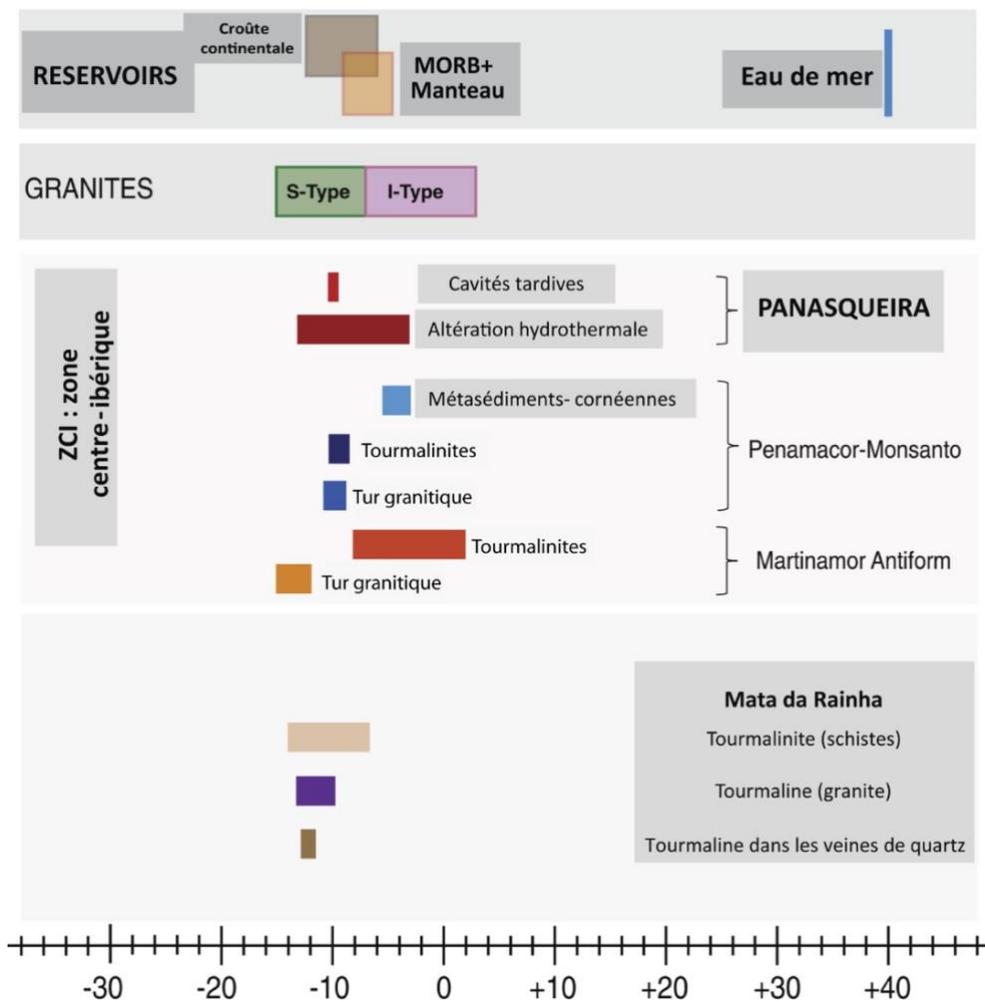


Figure 18 : Comparaison des valeurs $\delta^{11}\text{B}$ mesurées dans des échantillons de tourmaline du Mata Da Rainha avec d'autres localités de la zone ibérique centrale du Portugal. Les valeurs $\delta^{11}\text{B}$ des granites de type S et de type I, ainsi que les principaux réservoirs mondiaux (croûte continentale, MORB + manteau et eau de mer) sont également indiqués. (Codeço et al., 2017).

Nature des fluides impliqués dans les tourmalinisation et la formation des filons de quartz

Les isochores correspondant aux populations d'ifs représentatives du quartz et de la tourmaline des principales localités ont été calculés et tracés dans un diagramme P-T (fig. 19). Deux gradients géothermiques ont été tracés pour une pression lithostatique et hydrostatique, en prenant des gradients moyens, plutôt élevés de 40°C/ km et 50°C/ km, en considérant la présence probable de flux anormaux liés au magmatisme lors des stades de tourmalinisation et greisenisation.

Plusieurs types d'inclusions fluides ont été représentés dans le diagramme P-T en faisant référence aux deux sites principalement étudiés : quartz MR19 (zone 2) et quartz à tourmaline MR21 (zone 3). Dans les quartz du site 2, trois types d'ifs sont représentés : les ifs à clathrate (Lw-c) les plus précoces, les ifs aquo-carboniques biphasées avec petit ménisque d'eau (Lc-(w)) et les triphasées (Lc-w). Pour le site 3, sont représentés les isochores Lw et Lw-c des ifs des tourmalines et du quartz, mais aussi les inclusions aquo-carboniques (Lc-(w) et Lc-w) qui ne sont trouvées dans cette zone que dans les quartz emballant les tourmalines.

Il y a peu de contraintes indépendantes permettant de définir les fenêtres P-T correspondant à chaque stade. Il est cependant possible d'intersecter le faisceau d'isochores correspondant aux inclusions fluides aqueuses des tourmalines, qui sont considérées comme les plus précoces et synchrones des altérations d'origine magmatique, avec les gradients thermiques lithostatiques. Le choix d'une pression lithostatique est cohérente avec le caractère syn-déformation des percolations de fluides à l'origine des tourmalinisations. La biotite n'est pas stable dans l'environnement des veines car remplacée par des muscovites et des tourmalines. Quelques chlorites ont été identifiées dans le cadre d'autres travaux du projet Mostmeg à Mata Raina, ce qui pourrait indiquer des températures inférieures à 400-420°C, mais elles ne sont pas calées par rapport aux inclusions fluides.

L'évolution proposée est donc une évolution en trois stades : i) le premier à fluides à dominance aqueuse (CO₂ basse densité) piégés dans la gamme 320-470°C et 180-280 MPa pour le sous - épisode de cristallisation de tourmalines trapues (MR21, zone 3) et correspond aussi au premier stade des quartz de la zone 2, ii) le deuxième est enregistré dans les quartz des deux sites : suite à une chute de pression modérée, des Ifs Lc-(w) sont piégées à des pressions légèrement inférieures, qui sont relativement bien fixées par le caractère peu penté des isochores. iii) dans les deux sites

des inclusions carboniques triphasées sont observées dans les quartz. Elles définissent en particulier dans la zone 2, où elles sont abondantes dans un domaine de plus basse température (240-290°C), si les pressions restent sensiblement les mêmes. Il est raisonnable d'envisager un maintien des pressions lithostatiques. Cette hypothèse est confortée par les Th des Lc-w qui sont au moins de 260°C lorsqu'observées (décrépitations) et qui sur les isochores définissent des pressions supérieures à 100-120 MPa.

Comparé avec le chemin P-T de Panasqueira (Dour, 2019; Cathelineau et al., 2020) et malgré les contraintes plus faibles sur la définition des domaines P-T, les conditions à Mata Rainha sont caractérisées par des températures plus faibles d'environ 50-80°C, mais des domaines de pression similaires à ceux des stades à W-topaze de Panasqueira, pour lesquels les pressions sont de type lithostatique.

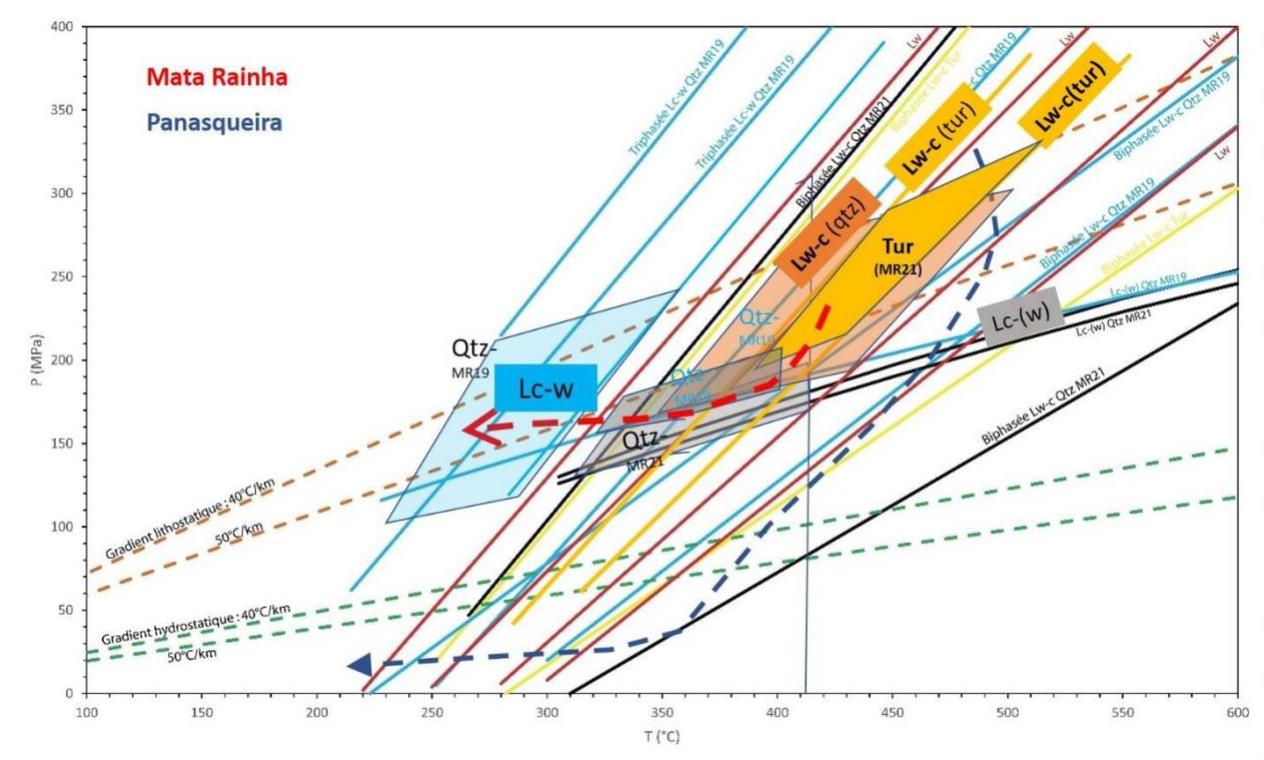


Figure 19 : Conditions pression-température dans la zone de Mata Da Rainha comparées avec les données de site de Panasqueira (Dour, 2019 ; Cathelineau et al., 2020).

VI. Conclusion

L'ensemble de l'étude suggère les conclusions suivantes :

- Le district de Mata da Rainha se caractérise par des tourmalinisations massives dans les zones de contact entre schistes et granites greisenisés. Les caractéristiques des tourmalines présentent de grandes similarités avec celles décrites dans d'autres sites étudiés de la région.
- La similarité dans les textures, l'intensité des tourmalinisations, les caractéristiques cristallographiques et isotopiques des tourmalines indiquent que des processus probablement similaires ont engendré des tourmalinisations massives dans les zones d'intrusions magmatiques, préalablement à la formation de filons de quartz. En cela, les tourmalinisations dans l'environnement des gisements peuvent être considérées comme des guides de proximité des zones potentielles de minéralisations.
- Le district de Mata Rainha s'est formé grâce à la percolation de fluides le plus probablement stimulée par des intrusions magmatiques. Les fluides observés ne présentent pas de caractéristiques symptomatiques de fluides magmatiques mais plutôt de fluides issus soit de migmatisation (expulsion d'eau lors de la fusion partielle) soit de fluides profondément modifiés par leur interaction avec les encaissants métamorphiques. Les fluides sont en effet aqueux avec une phase volatile peu dense, ou par la suite plus riches en volatiles. Le chemin P-T est proche de celui de Panasqueira soit une évolution à des pressions proche des conditions lithostatiques depuis des températures élevées probablement de l'ordre de 400-450°C vers des températures plus basses de l'ordre de 250-300°C. Il ne semble pas il y avoir d'enregistrement d'une histoire polyphasée aussi complexe qu'à Panasqueira, en particulier les stades tardifs après exhumation et décompression semblent manquer.
- La similarité des données géochimiques sur les tourmalines entre districts ne semble pas permettre de discriminer des districts mineurs comme celui de Mata da Rainha, de gisements de classe mondiale comme Panasqueira. Par contre les données des inclusions fluides permettent de mettre en évidence des différences majeures comme l'absence d'une histoire complexe et polyphasée qui a été une des clés de la formation d'un gisement aussi important que celui de Panasqueira.

Références bibliographiques

- Antunes I. M. H. R., Neiva A. M. R., Ramos J. M. F., Silva P. B., Silva M. M. V. G. and Corfu F. (2013) Petrogenetic links between lepidolite-subtype aplite-pegmatite, aplite veins and associated granites at Segura (central Portugal). *Geochemistry* **73**, 323–341.
- Balda D., Vegas R., Dallmeyer R. D. and Martínez G. E. (1990) Central-Iberian Zone. Autochthonous sequences. Structure. In *Pre-Mesozoic Geology of Iberia* Springer-Verlag Berlin. pp. 172–188.
- Boiron M. C., Essarraj S., Sellier E., Cathelineau M., Lespinasse M. and Poty B. (1992) Identification of fluid inclusions in relation to their host microstructural domains in quartz by cathodoluminescence. *Geochim. Cosmochim. Acta* **56**, 175–185.
- Carocci E., Marignac C., Cathelineau M., Truche L., Poujol M., Boiron M.-C. and Pinto F. (2021) Incipient wolframite deposition at Panasqueira (Portugal): W-rutile and tourmaline compositions as proxies for early fluid composition. *Economic Geology*, 116, 123-146.
- Castro A. (2002) Corretge, LG, De la Rosa, J. Enrique P Mart, Nez F J Lago M Arranz E Gale, C Fern, Ndez C Donaire T Lo, Pez S, 117–154.
- Cathelineau M., Boiron M.-C., Marignac C., Dour M., Dejean M., Carocci E., Truche L. and Pinto F. (2020) High pressure and temperatures during the early stages of tungsten deposition at Panasqueira revealed by fluid inclusions in topaz. *Ore Geol. Rev.* **126**, 103741.
- Chaussidon M. and Uitterdijk Appel P. W. (1997) Boron isotopic composition of tourmalines from the 3.8-Ga-old Isua supracrustals, West Greenland: implications on the $\delta^{11}\text{B}$ value of early Archean seawater. *Chem. Geol.* **136**, 171–180.
- Codeço M. S., Weis P., Trumbull R. B., Pinto F., Lecumberri-Sanchez P. and Wilke F. D. H. (2017) Chemical and boron isotopic composition of hydrothermal tourmaline from the Panasqueira W-Sn-Cu deposit, Portugal. *Chem. Geol.* **468**, 1–16.
- Codeço M. S., Weis P., Trumbull R. B., Van Hinsberg V., Pinto F., Lecumberri-Sanchez P. and Schleicher A. M. (2021) The imprint of hydrothermal fluids on trace-element contents in white mica and tourmaline from the Panasqueira W–Sn–Cu deposit, Portugal. *Miner. Deposita* **56**, 481–508.
- Dallmeyer R. D., Catalán J. R. M., Arenas R., Gil Ibarguchi J. I., Gutiérrez-Alonso G., Farias P., Bastida F. and Aller J. (1997) Diachronous Variscan tectonothermal activity in the NW Iberian Massif: Evidence from $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating of regional fabrics. *Tectonophysics* **277**, 307–337.
- Dour M. (2018) Evolution des conditions pression-température et composition des fluides dans les stades à topaze et quartz-apatite du gisement à W-Sn de Panasqueira (Portugal). Master thesis, Université de Lorraine
- Dutrow B. L. and Henry D. J. (2011) Tourmaline: a geologic DVD. *Elements* **7**, 301–306.
- Fischer B. T., Marshall D. D., Hanchar J. M., Riley D. and Hiebert S. (2023) Differentiating tourmaline species via chemistry and reflectance spectroscopy at the giant copper porphyry deposit and associated tourmaline breccia pipes: testing tourmaline as a mineral vector. *Econ. Geol.* **118**, 883–902.

- Henry D. J., Novak M., Hawthorne F. C., Ertl A., Dutrow B. L., Uher P. and Pezzotta F. (2011) Nomenclature of the tourmaline-supergroup minerals. *Am. Mineral.* **96**, 895–913.
- Inverno C. (1980) Fracturacao e cortejo filoneano nas minas da Argemela (Fundao). Rapport LNEG, Lisbonne.
- Longerich H. P., Jackson S. E. and Günther D. (1996) Inter-laboratory note. Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometric transient signal data acquisition and analyte concentration calculation. *J. Anal. At. Spectrom.* **11**, 899–904.
- Marignac C., Cuney M., Cathelineau M., Lecomte A., Carocci E. and Pinto F. (2020) The Panasqueira Rare Metal Granite Suites and Their Involvement in the Genesis of the World-Class Panasqueira W–Sn–Cu Vein Deposit: A Petrographic, Mineralogical, and Geochemical Study. *Minerals* **10**, 562.
- Marks M. A. W., Marschall H. R., Schühle P., Guth A., Wenzel T., Jacob D. E., Barth M. and Markl G. (2013) Trace element systematics of tourmaline in pegmatitic and hydrothermal systems from the Variscan Schwarzwald (Germany): The importance of major element composition, sector zoning, and fluid or melt composition. *Chem. Geol.* **344**, 73–90.
- Martins I., Mateus A., Cathelineau M., Boiron M. C., Ribeiro da Costa I., Dias da Silva Í. and Gaspar M. (2022) The Lanthanide “Tetrad Effect” as an Exploration Tool for Granite-Related Rare Metal Ore Systems: Examples from the Iberian Variscan Belt. *Minerals* **12**, 1067.
- Mateus A., Figueiras J., Martins I., Rodrigues P. C. and Pinto F. (2020) Relative Abundance and Compositional Variation of Silicates, Oxides and Phosphates in the W-Sn-Rich Lodes of the Panasqueira Mine (Portugal): Implications for the Ore-Forming Process. *Minerals* **10**, 551.
- Matte P. (1986) Tectonics and plate tectonics model for the Variscan belt of Europe. *Tectonophysics* **126**, 329–374.
- Michaud J. A.-S., Gumiaux C., Pichavant M., Gloaguen E. and Marcoux E. (2020) From magmatic to hydrothermal Sn-Li-(Nb-Ta-W) mineralization: The Argemela area (central Portugal). *Ore Geol. Rev.* **116**, 103215.
- Norton D. L. and Dutrow B. L. (2001) Complex behavior of magma-hydrothermal processes: role of supercritical fluid. *Geochim. Cosmochim. Acta* **65**, 4009–4017.
- Paton C., Hellstrom J., Paul B., Woodhead J. and Hergt J. (2011) Iolite: Freeware for the visualisation and processing of mass spectrometric data. *J. Anal. At. Spectrom.* **26**, 2508–2518.
- Ribeiro A., Antunes M. T., Ferreira M. P., Rocha R. B., Soares A. F., Zbyszewski G., Almeida F. M. De, Carvalho D. de and MONTEIRO J. H. (1979) *Introduction à la géologie générale du Portugal.*, Serviços geológicos de Portugal, Lisboa.
- Ribeiro A., Quesada C. and Dallmeyer R. D. (1990) Geodynamic Evolution of the Iberian Massif. In *Pre-Mesozoic Geology of Iberia* (eds. R. David Dallmeyer and E. M. Garcia). Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg. pp. 399–409.
- Ribeiro da Costa I., Mourão C., Récio C., Guimarães F., Antunes I. M., Ramos J. F., Barriga F. J. A. S., Palmer M. R. and Milton J. A. (2014) Tourmaline occurrences within the Penamacor-Monsanto granitic pluton and host-rocks (Central Portugal): genetic implications of crystal-chemical and isotopic features. *Contrib. Mineral. Petrol.* **167**, 993.

- Roda-Robles E., Villaseca C., Pesquera A., Gil-Crespo P. P., Vieira R., Lima A. and Garate-Olave I. (2018) Petrogenetic relationships between Variscan granitoids and Li-(F-P)-rich aplite-pegmatites in the Central Iberian Zone: Geological and geochemical constraints and implications for other regions from the European Variscides. *Ore Geol. Rev.* 95, 408–430.
- Roedder E. (1984) Volume 12: fluid inclusions. *Rev. Mineral.* 12, 644.
- Romão J., Silva A. F., Cunha P. P. and Pereira A. (2010) Carta geológica de Portugal na escala 1/50.000-folhas 251309 C (Rosmaninhal), 25-D (Segura) e 29-A–sector norte (Retorta). Unidade Geol. E Cartogr. Geológica Laboratório Nac. Energ. E Geol. Lisb.
- Villaseca C., Orejana D., Belousova E., Armstrong R. A., Pérez-Soba C. and Jeffries T. E. (2011) U–Pb isotopic ages and Hf isotope composition of zircons in Variscan gabbros from central Spain: evidence of variable crustal contamination. *Mineral. Petrol.* 101, 151–1