

# Metamorphic fluid history along a cross section through the central Alps: constraints from LA-ICPMS analysis of fluid inclusions and Ar-Ar geochronology

**Doctoral Thesis**

**Author(s):**

Rauchenstein-Martinek, Klara

**Publication date:**

2014

**Permanent link:**

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-010342954>

**Rights / license:**

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#)

DISS. ETH NR. 22012

**METAMORPHIC FLUID HISTORY ALONG A CROSS SECTION  
THROUGH THE CENTRAL ALPS: CONSTRAINTS FROM LA-  
ICPMS ANALYSIS OF FLUID INCLUSIONS AND AR-AR  
GEOCHRONOLOGY**

A DISSERTATION SUBMITTED TO

**ETH ZURICH**

FOR THE DEGREE OF

DOCTOR OF SCIENCES

(DR. SC. ETH ZURICH)

PRESENTED BY

KLARA RAUCHENSTEIN-MARTINEK

MASTER IN EARTHSCIENCES ETH ZURICH

25/12/1984

CITIZEN OF SWITZERLAND

ACCEPTED ON THE RECOMMENDATION OF

PROF. DR. CHRISTOPH A. HEINRICH

PROF. DR. THOMAS WAGNER

PROF. DR. SARAH GLEESON

2014

**ABSTRACT**

Metamorphic fluid flow plays an important role in the evolution of the upper continental crust. Many previous studies have investigated the generation of metamorphic fluids, the possible pathways of such fluids through the crust, and the subsequent formation of mineralized veins. Despite considerable research, open questions remain concerning the chemical evolution of metamorphic fluids and fluid-rock interaction. Key parameters such as fluid fluxes, fluid sources, formation time of mineral veins relative to the metamorphic peak, and the duration of vein forming processes are only partly known. Quartz vein arrays in regionally metamorphosed terrains record information about the composition and evolution of metamorphic fluids, and can thus provide insights into the processes of mass transfer and fluid-rock interaction. Moreover, such vein arrays commonly contain minerals that can be dated to constrain the time evolution of fluid flow and vein formation. In the present study, Alpine fissure veins hosted in metagranitic and metasedimentary rocks in the Central Alps were studied with a range of analytical techniques, in order to gain insight into composition of metamorphic fluids, the formation processes and the timing of fluid-rock interaction. We conducted detailed fluid inclusion elemental analyses to characterize the fluid chemistry, and  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  geochronology to constrain the timing of mineral growth during the uplift and exhumation history of the Central Alps.

Late-metamorphic open fissure veins are formed at the brittle-ductile transition of the host rocks and are distributed in distinct vein arrays within the Alpine orogenic belt. The vein minerals are mainly quartz, feldspars (adularia and albite), chlorite, epidote and/or muscovite with variable proportions of accessory minerals including fluorite, calcite, titanite, rutile and pyrite. Euhedral quartz crystals host well-preserved fluid inclusion assemblages with inclusion sizes commonly reaching 50-200  $\mu\text{m}$ . Analyses of these fluid inclusion assemblages permitted reconstruction of the relative temporal evolution of the metamorphic fluid chemistry. LA-ICPMS (Laser Ablation - Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry) microanalysis of individual fluid inclusions yielded reproducible and largely homogeneous element (Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Fe, Ca, Ba, Sr, B, Al, As, Sb, S, Zn, Cu, Ag, Au, Pb, Cl and Br) concentrations within numerous inclusion assemblages from each sampled fissure vein. The concentrations of alkali metals and alkaline-earth elements correlate with fluid salinity, as do the concentrations of some of the ore metals. Sulfur and in some cases also As and B concentrations increase with increasing trapping temperature of the fluid inclusions,

corresponding to higher-grade metamorphic overprinting of the host rocks. The concentrations of volatile elements (sulfur and carbon dioxide) in fluid inclusions increase systematically with increasing metamorphic grade (from sub-greenschist facies to amphibolite facies) along the cross section through the Central Alps. This suggests that the fluid entrapped in the Alpine fissure veins were sourced from prograde devolatilization. The Cl/Br ratios of all fluid inclusions lie distinctly below the seawater value, and the data might be explained by reactions between metamorphic fluids and organic matter or graphite, which would liberate Br and decrease the Cl/Br ratio.

Gold concentrations in the fluid inclusions from all sampled localities were compared to the base metal and sulfur concentrations to understand the chemical controls on gold in metamorphic fluids and to evaluate the potential of fluids produced by typical prograde metamorphism for orogenic gold deposits. Comparison between the analyzed fluid compositions and the results of thermodynamic solubility calculations shows that although the metamorphic fluids record progressive dehydration, decarbonation and desulfidation of upper crustal rocks, the Au concentrations (from 0.003 to 0.03 ppm) are increasingly undersaturated in the highest-temperature aqueous-carbonic fluid inclusions. Otherwise identical fluids would be capable of carrying up to 10'000 times more Au than the measured concentrations. This result indirectly implies that pre-enriched source rocks or fluid input from gold-rich magmas may be required for the formation of a highly gold-endowed orogenic belt.

Texturally well-constrained vein hosted muscovite and adularia crystals from different localities were analyzed with high-precision  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  geochronology. Based on the results of initial single-step fusion experiments, the most suitable samples were analyzed by incremental heating step. Significant age plateaus and interpretable ages were obtained for 8 adularia samples and 5 muscovite samples. Muscovite crystals yield ages of 15.6 to 14.3 Ma, whereas the adularia ages range from 14.5 to 10.8 Ma. Statistically significant age differences between texturally intergrown adularia and muscovite crystals from the same fissure vein implies that at least these adularia crystals record cooling ages, whereas muscovite probably records crystallization ages for these samples. Indistinguishable core and rim ages of the muscovite minerals indicate fast crystal growth within less than 100'000 years. A possible explanation for the observed age trend could be that a relatively hot fluid migrated into cooler, but still warm host rocks. There it cooled down to the temperature of the surrounding rocks in a short time period and deposited thereby the majority of the vein minerals. Reaching a certain temperature equilibrium with the host rock the system (at around 250-300 °C), it started to

cool down much slower during exhumation, keeping the Ar diffusion within the adularia crystal still going on for some time, which explains the apparent age difference of coeval adularia and muscovite. The regional trend indicates a hotter host rock temperature towards the center of the Lepontine dome at the age of fissure opening. This is reflected in the larger age difference between adularia and muscovite in these samples, whereas the adularia crystals in the more distal and cooler part of the Lepontine dome (Aar massif) yield ages closer to the real crystallization time.

## ZUSAMMENFASSUNG

In der Entwicklung der kontinentalen Kruste spielen metamorphe Fluide eine entscheidende Rolle. Viele Studien befassen sich mit der Entstehung von metamorphen Lösungen und Fluiden, sowie deren möglichen Aufstiegs Pfaden durch die Kruste und deren letztendlicher Kristallisation in verschiedenen Kluftarten. Trotz umfangreicher Forschung existieren noch immer zahlreiche offene Fragen betreffend der chemischen Entwicklung der metamorphen Fluide und deren Interaktion mit dem Nebengestein. Schlüsselparameter wie die Durchflussraten, die Quellen der Fluide, das relative Alter der Kluftminerale im Vergleich zur Regionalmetamorphose, sowie die Zeitskalen dieser Prozesse sind bisher nur teilweise bekannt. Quarzgefüllte Klüfte in regionalmetamorph überprägten Gebieten enthalten direkte Informationen über die Zusammensetzung und Entwicklung metamorpher Lösungen und können daher Einblicke in Stoffaustauschprozesse und Fluid-Gestein-Wechselwirkungen liefern. Zudem enthalten solche Kluftfamilien verschiedene datierbare Minerale, mit welchen sich die zeitliche Entwicklung der Fluidadvektion und der Kluftbildung näher eingrenzen lassen. Für diese Studie wurden verschiedene alpine Zerrklüfte beprobt, welche sich in metagranitoiden und metasedimentären Muttergesteinen in den Zentralalpen befinden. Vielfältige analytische Methoden wurden angewandt, um ein besseres Verständnis der chemischen Zusammensetzung der Fluide, der Prozesse und der zeitlichen Auflösung der Fluid-Gestein-Interaktion zu entwickeln. Durch eine detaillierte Flüssigkeitseinschlussanalyse konnten wir die Fluidchemie charakterisieren und die  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -Geochronologie lieferte nicht nur eine zeitliche Einordnung des Mineralwachstums in der Hebungs- und Exhumierungsgeschichte der Zentralalpen, sondern auch Informationen zur Wachstumsgeschwindigkeit der entsprechenden Kristalle.

Metamorphe Zerrklüfte kommen in weiten Teilen der Alpen vor und werden gebildet, wenn die Gesteine über die rheologische Grenze zwischen duktil und spröde hinaus abgekühlt werden. Die Wirtsgesteine werden dabei gebrochen und geschert, und Fluide können in den entstehenden Hohlraum eindringen und dort auskristallisieren. Typische Kluftminerale sind dabei Quarz, Feldspat (Adular und Albit), Chlorit und Muskovit, zusammen mit diversen Akzessorien wie Fluorit, Kalzit, Titanit und Rutil. Schöne Bergkristalle enthalten oft gut erhaltene und klar definierte Ansammlungen von Fluideinschlüssen, wobei die Grösse einzelner Einschlüsse ca. 50-200  $\mu\text{m}$  beträgt. Durch die Analyse dieser Fluideinschlüsse

konnten wir die Entwicklung der metamorphen Fluidchemie zeitlich auflösen. Die LA-ICPMS (Laser Ablation - Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry) Mikroanalyse der einzelnen Fluideinschlüsse ergab reproduzierbare und sehr homogene Elementkonzentrationen der Elemente Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Fe, Ca, Ba, Sr, B, Al, As, Sb, S, Zn, Cu, Ag, Au, Pb, Cl und Br für alle Einschlüsse in den Quarzkristallen einer Kluft. Die Konzentrationen der Alkali- und Erdalkalielemente, sowie auch gewisser Erzmehalle, korrelieren dabei mit der Salinität des Fluids. Schwefel und in gewissen Fällen auch Arsen und Bor zeigen höhere Konzentrationen mit zunehmender Einschliesstemperatur und höherem Metamorphosegrad der Muttergesteine. Die Konzentrationen volatiler Elemente wie Schwefel und Kohlenstoffdioxid in den Fluideinschlüssen nehmen entlang des Querschnitts durch die Zentralalpen (von Norden nach Süden) mit zunehmendem Metamorphosegrad (von Sub-Grünschieferfazies zu Amphibolitfazies) systematisch zu. Dies weist darauf hin, dass das involvierte Fluid in den alpinen Zerrklüften den Ursprung in prograder Entgasung/Dehydration hatte. Die Cl/Br-Verhältnisse liegen klar unter dem Wert für Meerwasser und können am besten mit Reaktionen zwischen den metamorphen Fluiden und organischem Kohlenstoff oder Graphit erklärt werden, bei welchen durch Br-Freisetzung die Cl/Br-Verhältnisse sinken. Gemessene Goldkonzentrationen in den Fluideinschlüssen aller analysierten Lokalitäten wurden mit den Schwefel- und den Nichtedelmetallkonzentrationen verglichen, um die chemischen Kontrollmechanismen für Au in hydrothermalen Lösungen zu verstehen und damit auch das Potenzial dieser prograd entgasten metamorphen Fluide für die Bildung von orogenen Goldlagerstätten abzuschätzen. Vergleiche zwischen diesen Fluidzusammensetzungen und den thermodynamischen Löslichkeitskalkulationen zeigen, dass die Fluide zwar durch zunehmende Dehydration der oberen kontinentalen Kruste entstanden sind, die Goldkonzentrationen (von 0.003 bis 0.03 ppm) jedoch stärker untersättigt sind als in den CO<sub>2</sub>-haltigen, höher temperierten Fluideinschlüssen. Identische Fluide könnten bis zu 10'000 mal mehr Au transportieren, als in den gemessenen Einschlüssen enthalten war. Dies bedeutet, dass bereits zuvor angereicherte Ursprungsgesteine oder Fluidinput von goldreichen Magmen nötig sind, um wirtschaftliche, orogene Goldlagerstätten zu bilden.

Texturell gut belegte Kluftmuskovit- und Adularkristalle von verschiedenen Lokalitäten in den Zentralalpen wurden ausgesucht, um hochpräzise <sup>40</sup>Ar/<sup>39</sup>Ar-Alter zu erhalten. Nach einer ersten Testserie von Einzelfusionsmessungen wurden die am besten geeigneten Proben ausgesucht und mit der schrittweisen Heizmethode untersucht. Heraus kamen signifikante Plateaus und interpretierbare Alter für 8 Adulare und 5 Muskovite. Die

Muskovitkristalle zeigten Alter im Bereich von 15.6 bis 14.3 Millionen Jahre, wohingegen die Alter der Adulare von 14.5 bis 10.8 Millionen Jahre variierten. Statistisch signifikante Unterschiede im Alter zwischen zusammen verwachsenen Adular- und Muskovitkristallen der gleichen Probe geben Hinweise darauf, dass die gemessenen Alter für die Adularminerale eher Abkühlaltern entsprechen, während die Muskovite wirkliche Kristallisationsalter liefern. Nicht unterscheidbare Alter für den Rand und Kern der Muskovitkristalle deuten auf ein schnelles Kristallwachstum hin. Der regionale Trend impliziert, dass ein relativ heisses Fluid in die kühleren Nebengesteine eingedrungen ist, dort schnell abgekühlt ist und dabei praktisch auf einen Schlag den Grossteil der Minerale ausgefällt hat. Von da an, als das Fluid auf die Nebengesteinstemperatur abgekühlt ist (bei geschätzten 250-300°C), kühlte das ganze Fluid-Gestein-System während der Hebungsphase sehr viel langsamer aus, was die unterschiedlichen Adular- und Muskovitalter in einer Kluft erklären würde. Da die Muttergesteine im Zentrum des Lepontindoms zur Zeit der Kluftbildung noch etwas heisser waren und daher erst später (vor ca. 12-11 Millionen Jahren) unter die Schliessungstemperatur von Adular abgekühlt sind, sind auch dort die Adularalter am jüngsten, im Vergleich zum kühleren Rand des Lepontindoms, wo die Alter der Adulare näher an den Kristallisationsaltern sind.