



Doctoral Thesis

## **Quantification of element mobility at a tonalite/dolomite contact (Adamello Massif, Provincia di Trento, Italy)**

**Author(s):**

Gieré, Reto

**Publication Date:**

1990

**Permanent Link:**

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000569128> →

**Rights / License:**

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

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Diss. ETH No. 9141

**QUANTIFICATION OF ELEMENT MOBILITY AT A  
TONALITE/DOLOMITE CONTACT  
(Adamello Massif, Provincia di Trento, Italy)**

A dissertation submitted to the  
**SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY ZURICH**  
for the degree of  
Doctor of Natural Science

presented by

**Reto Gieré**

Dipl. Natw. ETH, Geologist  
born December 2<sup>nd</sup>, 1959  
citizen of Susch, GR

accepted on the recommendation of

**Prof. Dr. V. Trommsdorff, ETH Zürich, examiner**  
**Prof. Dr. H. J. Greenwood, UBC Vancouver, co-examiner**  
**Dr. F. Oberli, ETH Zürich, co-examiner**

Zürich 1990

23.10.1990

*Volker Trommsdorff*

## **ABSTRACT**

Hydrothermal veins rich in titanium have been found near the contact between a tonalite intrusion of the Tertiary Re di Castello pluton (Adamello batholith, Northern Italy) and Triassic dolomite marbles, providing new evidence for mobility of titanium and other high-field-strength elements (HFSE). The geochemical and isotopic data presented in this thesis prove that *Ti and Zr may be highly mobile* under certain geological conditions, and therefore, extreme caution is required in interpreting *altered* rocks on the basis of their trace element contents and ratios only.

The hydrothermal veins occur in contact metamorphic, pure dolomite marbles and are characterized by four distinct mineral zones (from margin to center): 1) forsterite+calcite, 2) pargasite+calcite+titanite+sulfides, 3) phlogopite+calcite+titanite+sulfides, and 4) titanian clinohumite+spinel+calcite+sulfides. Titanium is concentrated along with other HFSE (e.g. Zr, U, Th, Hf) as well as rare earth elements (REE) in the three central zones; these elements are mainly contained in titanian clinohumite, titanite, and the accessory phases geikielite ( $MgTiO_3$ ), rutile and zirconolite (ideally  $CaZrTi_2O_7$ ). In the central zones fluor-apatite is ubiquitous and very abundant, and is always texturally associated with the Ti-bearing minerals indicating a mutual genetic relationship. Whole-rock geochemical data demonstrate that the veins formed from an externally derived metasomatic fluid enriched in HFSE and REE.

Along the tonalite/dolomite contact the homogeneous tonalite has been altered to an assemblage of diopside (formed topotactically at the expense of hornblende) and plagioclase, with minor titanite and calcite. Textural relationships show that alteration took place at constant volume, implying gains or losses of major and trace elements (including HFSE and REE) by a factor of up to 2.5 relative to the unaltered tonalite.

Both the vein-forming fluid and the fluid involved in tonalite alteration transported a wide spectrum of similar elements. However, the two fluids originated from different sources, as implied by whole-rock stable and radiogenic isotope data. The Nd-isotope data suggest that the vein-forming fluid was at or near Nd-isotope equilibrium with the unaltered tonalite indicating a magmatic origin of the fluid. This conclusion is also supported by isotopic data of strontium, sulfur and oxygen; however, the Sr and O isotopic compositions of the different vein zones demonstrate that the magmatic fluid was diluted by wall-rock (dolomite) components. These results are consistent with field observations which suggest that the veins formed during an early stage of the tonalite emplacement. Thus, the vein-forming fluid most likely represents a magmatic fluid which separated from the tonalitic melt. The Nd-isotope data further show that the tonalite alteration was not related to the vein-forming process, but caused by

## ABSTRACT

a different metasomatic fluid involving components from at least three different sources.

Thermodynamic analysis of the phase assemblages indicates that the vein minerals crystallized in a relatively water-rich environment ( $X_{\text{CO}_2} \approx 0.2$ ) around 600°C at an estimated total pressure of 2 kb. Parageneses and mineral compositions allow calculation of fugacities for several species in the metasomatic fluid (i.e.  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{S}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{HCl}$ ), revealing that the fluid was reducing and  $\text{H}_2\text{S}$ -dominated during formation of the Ti-rich central zones.

As demonstrated by corrosive features, zirconolite was not stable throughout the whole vein-forming process. Therefore, the calculated fugacities suggest that fluids containing significant amounts of  $\text{H}_2\text{S}$  and/or  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCl}$  and  $\text{HF}$  are able to dissolve zirconolite which is one of the main components of SYNROC-C, the most promising disposal option for high-level nuclear waste.

## ZUSAMMENFASSUNG

Am Kontakt zwischen einer Tonalitintrusion des Tertiären Re di Castello Plutons (Adamello Batholith, Norditalien) und Triadischen Dolomitmarmoren wurden hydrothermale Titan-reiche Adern gefunden, welche neue Evidenz für Mobilität von Titan und anderen Elementen mit hoher Feldstärke (HFSE) liefern. Sowohl die Feldbeziehungen als auch die geochemischen und isotopengeochemischen Resultate beweisen, dass Titan und Zirkonium unter gewissen geologischen Bedingungen von Fluids transportiert werden können und nicht als allgemein immobile Elemente betrachtet werden dürfen.

Die hydrothermalen Adern kommen in kontaktmetamorphen, chemisch reinen Dolomitmarmoren vor und zeichnen sich durch vier verschiedene Mineralzonen aus (vom Rand zum Zentrum): 1) Forsterit+Calcit, 2) Pargasit+Calcit+Titanit+Sulfide, 3) Phlogopit+Calcit+Titanit+Sulfide, und 4) Titanklinohumit+Spinell+Calcit+Sulfide. Titan und Zirkonium sind wichtige Komponenten in den drei zentralen Zonen. Hauptträger dieser Komponenten sind Titanklinohumit und Titanit sowie die Akzessorien Geikielit ( $\text{MgTiO}_3$ ), Rutil und Zirkonolit ( $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$ ). Fluor-Apatit tritt in diesen Zonen überall auf und ist als idiomorphe Kristalle immer mit den Ti-, Zr-, REE- und Aktinid-haltigen Mineralien assoziiert; diese textuelle Beobachtung weist auf eine genetische Beziehung zwischen der Kristallisation von Apatit und derjenigen der Akzessorien hin.

## ABSTRACT

Entlang des Kontaktes weist der Tonalit eine unterschiedlich breite Alterationszone auf, die durch die Paragenese Diopsid (topotaktische Pseudomorphosen nach magmatischer Hornblende)+ Anorthit sowie durch akzessorischen Titanit, Allanit und Calcit charakterisiert ist. Beobachtungen im Feld sowie im Dünnschliff zeigen, dass diese Alteration bei konstantem Volumen abgelaufen ist. Volumenkonstanz erfordert, dass sowohl Haupt- als auch Spurenelemente (inklusive HFSE und REE) durch das alterierende Fluid in grossen Mengen zu- oder abgeführt wurden (bis zu einem Faktor von 2.5 relativ zum unalterierten Tonalit).

Sowohl das Ader-bildende als auch das alterierende Fluid haben ein breites Spektrum sehr ähnlicher Elemente transportiert. Isotopenanalysen an Gesamtgesteinen zeigen jedoch, dass diese beiden Fluids verschiedenen Ursprungs sind. Die Nd-Isotopen deuten auf annäherndes Isotopengleichgewicht zwischen Ader-bildendem Fluid und unalteriertem Tonalit hin und damit auf einen magmatischen Ursprung des Fluids. Dieses Resultat wird bestätigt durch Isotopendaten für Strontium, Schwefel, und Sauerstoff. Die Sr- und O-Isotopendaten zeigen aber deutlich, dass das Ader-bildende magmatische Fluid auch Dolomit-Komponenten enthält. Diese Resultate stimmen mit Feldbeobachtungen überein, welche auf eine Aderbildung während der Intrusionsphase hinweisen. Das Ader-bildende Fluid ist deshalb vermutlich durch Separation vom tonalitischen Magma entstanden. Die Nd-Isotopendaten zeigen ferner, dass die Tonalitalteration nicht mit der Aderbildung im Zusammenhang steht, sondern durch ein anderes Fluid verursacht wurde, welches mindestens drei Komponenten verschiedenen Ursprungs enthielt.

Eine Analyse der Phasenbeziehungen in den Ti-reichen Adern deutet darauf hin, dass sich die Aderminerale in einem wasserreichen Milieu ( $X_{CO_2} \approx 0.2$ ) bei Temperaturen um 600°C und einem Totaldruck von 2kb gebildet haben. Ausserdem erlauben Paragenese und Zusammensetzung der Minerale eine Berechnung von Fugazitäten verschiedener Spezies; die Berechnungen zeigen, dass das Fluid während der Bildung der Ti-reichen Zentralzonen reduzierend und H<sub>2</sub>S-dominiert war.

Korrosionserscheinungen an Zirkonolit beweisen, dass dieses Mineral nicht während des ganzen Aderbildungsprozesses stabil war. Deshalb lässt sich aus den berechneten Fugazitäten herleiten, dass Zirkonolit von einem an H<sub>2</sub>S und/oder H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, HF und HCl angereicherten Fluid korrodiert werden kann, was bedeutende Konsequenzen hat auf seine Eignung als Wirtmineral für hoch-radioaktive Abfälle.