



Doctoral Thesis

Pb-isotope microanalysis of fluid inclusions, with applications to the Miocene Au-Cu ore district of the Apuseni Mountains, Romania

Author(s):

Harris, Caroline R.

Publication Date:

2007

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-005667630> →

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. 17604

**Pb-isotope microanalysis of fluid inclusions,
with applications to the Miocene Au-Cu ore district
of the Apuseni Mountains, Romania**

A dissertation submitted to

ETH ZÜRICH

for the degree of

DOCTOR OF SCIENCES

presented by

CAROLINE R. HARRIS

M.Sc. Geology., Northern Arizona University, USA

born June 12, 1975
citizen of the U.S.A.

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Christoph A. Heinrich, examiner
Prof. Dr. Thomas Pettke, co-examiner
Prof. Dr. John Hanchar, co-examiner

2007

1. ABSTRACT

Copper-gold porphyry and associated epithermal gold deposits are known to form from magmas produced above subduction zones. In this tectonic setting a number of factors favorable to production and deposition of mineralizing fluids must coincide to generate economic concentrations of Cu, Au, and other metals. A complex structural environment of transpression allows magmas to remain in long-lived shallow magma chambers until extension creates a highly focused conduit for rising magmas and associated magmatic-hydrothermal fluid. This fluid is rich in metals, which precipitate in a confined rock volume due to changes in fluid parameters, importantly a drop in temperature upon reaching upper crustal levels. The source magmas are rich in volatiles derived from the subduction process, important for concentration of ligands that are responsible for the transport of metals in solution. It has repeatedly been suggested that injection of primitive magmas into the subvolcanic magma chamber is important to increase the total concentration of dissolved metals and/or sulfur, and the addition of extra volatiles can trigger magmatic intrusion or volcanic eruption. Irrespective of the process, the magmas produced in subduction settings and hosting ore deposits are predominantly calc-alkaline andesites intruded into shallow depths. Often they have chemical characteristics of adakite-like magmas, which are themselves usually associated with subduction zones.

This thesis provides evidence that a remnant piece of oceanic slab subducted during Cretaceous closure of the Vardar Ocean is ultimately responsible for the Miocene-age adakitic magmas and prominent porphyry to epithermal mineralization in the Apuseni Mountains, Romania. This conclusion adds to increasing evidence that (1) magmas with adakitic chemistries can form in non-subduction environments, and (2) a close link exists between adakitic magmas and the formation of porphyry-type ore deposits.

Bulk rock analysis of major and trace elements and Sr-Nd-Pb isotopes were applied to a comprehensive suite of unaltered, Miocene magmatic rock samples from the Apuseni Mountains. Analysis of bulk rock Pb isotopes

followed a series of experiments which identified proper sample preparation techniques to improve precision and accuracy using Tl normalization for instrumental mass bias correction in MC-ICPMS. Pb isotopic data add to trace element and Sr-Nd isotopic bulk rock data that suggest a component of magma mixing from a supercritical fluid, possibly derived from subducted sediments at depth. Specifically, high thorogenic Pb in comparison to uranogenic Pb suggests higher mobilization of Th relative to U. High Th/U ratios in a fluid are favored by high pressures and temperatures such as those existing at the current location of the remnant slab in the transition zone between the upper and lower mantle. The preferred model of magma generation and associated ore deposition presented in this work allows this supercritical fluid to metasomatize the overlying mantle, creating enrichment in LILE and other fluid mobile elements typically elevated in adakitic magmas. Extension occurring in Miocene times then allowed decompression melting of the metasomatized mantle. Mantle signatures are recorded by the primitive Sr-Nd-Pb isotopic ratios of the adakite-like magmas, including those hosting the porphyry Cu-Au ore deposits. Variable mixing with crustal magmas is recorded in Sr-Nd isotopes and SiO₂ contents of the magmatic rocks. The addition of mantle-derived melt batches may have significantly increased the concentration of metals in the subvolcanic magma chambers prior to exsolution of the ore forming fluid.

A newly developed protocol for analyzing the Pb isotopic compositions of fluid inclusions by LA-MC-ICPMS provides precise and accurate Pb isotopic signatures of individual fluid inclusions. This technique was applied to main-stage porphyry-type fluid inclusions in quartz and pyrite. These high temperature fluids are responsible for high-grade porphyry-type Cu-Au deposition and represent the most pristine magmatic fluid available to measure. Additionally, these ore fluid are the richest in terms of Pb concentrations at high temperatures, due to the high chloride content of exsolving magmatic fluids and the complexation of Pb with Cl⁻. Results from the three main porphyry deposits in the Apuseni Mountains, Rosia Poieni, Deva, and Valea Morii, indicate a close association with an adakitic source magma. Fluid inclusions directly overlap in ratios normalized to ²⁰⁶Pb (Rosia Poieni and Deva) and ²⁰⁴Pb (Rosia Poieni) with adakitic magmatic intrusions hosting the ore deposits. Well constrained ²⁰⁸Pb/²⁰⁶Pb and ²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb isotopic ratios from Valea Morii are slightly less radiogenic than those of the host magmatic rock, and trend toward rocks of adakitic composition.

Phenocrysts and melt inclusions analyzed for Pb isotopes by LA-MC-

ICPMS allow a detailed view of various stages in the magmatic-hydrothermal development of the ore systems studied. Although not well constrained due to low Pb concentrations, the $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ and $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ isotopes of feldspars and feldspar-hosted melt inclusions can be interpreted to represent mixing of magmas with different isotopic composition before the shallow hydrous intrusions were emplaced and ore fluids were exsolved. Isotopic values of high-temperature minerals deposited in porphyry veins, such as bornite in Deva, overlap with fluid inclusion signatures. Lead isotopes from galena are often measured to trace the sources of ore-forming fluids in porphyry-type and other ore deposits. Galena measured in this study is significantly more radiogenic than high-temperature Cu-Au mineralizing fluids. The more radiogenic signatures of galena, which crystallized during later stages of mineralization, are interpreted as resulting from increased fluid circulation and interaction with wallrock and meteoric water. A major conclusion from this work is that Pb isotopes in late galena cannot be used as a reliable representative of the main-stage ore-bearing fluids in high-temperature Cu-Au deposits.

This PhD thesis demonstrates that careful field work followed by thorough analytical work using new isotopic techniques advances our knowledge on how porphyry-type ore deposits may form in tectonic settings without a direct link to concurrent subduction. Geochemical and isotopic lines of evidence combined with geophysics demonstrate that ancient subduction is a key ingredient for the investigated ore-producing magmatism. Results broaden possibilities for exploration of large, economic porphyry-type ore deposits.

2. ZUSAMMENFASSUNG

Porphyrische Kupfer-, Gold-, und assoziierte epithermale Gold-Lagerstätten finden sich assoziiert mit Magmen oberhalb von Subduktionszonen. In diesem tektonischen Umfeld existieren eine Anzahl Faktoren, deren Zusammenspiel sich als essentiell erweist für die Anreicherung von Cu, Au und assoziierte Metallen in ökonomischen Konzentrationen. Komplexe strukturelle Rahmenbedingungen mit transpressivem Charakter erlauben es, langlebige, subvulkanische Magmenkammern zu bilden, welche Eruptionen und seichte Intrusionen füttern. Diese werden dann von magmatisch-hydrothermalen fluiden Phasen als fokussierte Wegsamkeit genutzt, und diese Metall-reichen Fluids fällen dann als Folge von sich verändernden Parametern, namentlich Temperatur, ihre Metallfracht aus. Diese Quellmagmen sind reich an volatilen Phasen, welche vom Subduktionsprozess stammen. Diese Phasen liefern Liganden, die essentiell sind für den Metalltransport im magmatisch-hydrothermalen Fluid. Wiederholt wurde postuliert, dass Zumischung von primitiven Magmen in die subvulkanische Magmenkammer wichtig sei für die Aufkonzentration der gelösten Metalle im Magma, und dass ebendiese Zumischung auch volatile Phasen bringt, welche eine Eruption oder eine seichte Intrusion auslösen können. Ungeachtet dieser Prozessvielfalt sind die mit Subduktionszonen assoziierten Magmen, welche Erzlagerstätten beherbergen, generell kalkalkaline Andesite, die seichte Intrusionen bilden. Oft besitzen diese Magmen “adakitische” chemische Charakteristika, und Adakite werden gemeinhin als direkt assoziiert mit Subduktionszonen verstanden.

Diese Dissertationsarbeit liefert Indizien dafür, dass ein Überbleibsel einer ozeanischen Krustenplatte, subduziert während der Schliessung des Vardar Ozeans in der Kreidezeit, ursprünglich verantwortlich ist für die Miozänen, adakitischen Magmen und deren assoziierte, ausgeprägte porphyrische bis epithermale Mineralisierungen in den Apuseni Mountains, Rumänien. Diese Hauptschlussfolgerung der Arbeit erweitert den Nachweis, dass (1) sich Magmen mit adakitischer Chemie ebenfalls in nicht-Subduktionszonen-gebundenem Milieu bilden können, und dass (2) eine enge Verbindung ex-

istiert zwischen porphyrischer Erzbildung und adakitischen Magmen.

Gesamtgesteinsproben aus einer umfangreichen Sammlung von nicht alterierten, Miozänen magmatischen Gesteinsproben aus den Apuseni Mountains wurden gemessen für Haupt- und Spurenelementen sowie Sr-, Nd und Pb-Isotope. Eine gründliche Evaluation und Optimierung wurde unternommen, um die korrekte und präzise Messung der Pb Isotopenzusammensetzung mittels Tl-basierter Korrektur für Massenfraktionierung während der Analyse sicherzustellen. Die so gewonnenen Pb Isotopendaten, zusammen mit den neu gemessenen Spurenelement- und Sr-Nd Isotopen-Daten identifizieren eine Komponente in den Magmen, die möglicherweise einem superkritischen Fluid entspricht, welches von tief subduzierten Sedimenten stammt. Im besonderen ist die Anreicherung an thorogenem Pb relativ zum uranogenen Pb ein starkes Indiz für eine erhöhte Mobilität von Th. Dieses an Th relativ angereicherte Fluid kann nur unter sehr hohem Druck und hoher Temperatur existieren, Bedingungen, wie sie beispielsweise in der Tiefe der reliktschen Ozenakrusten-Platte in der Übergangszone zwischen oberem und unterem Mantel vorherrschen. Das bevorzugte Modell für die Bildung der Magmen und assoziierter Erzlagerstätten ist, dass ein superkritisches Fluid aus dieser reliktschen, subduzierten Kruste freigesetzt wurde, den überliegenden Mantel metasomatisch verändert und so die typisch adakitischen Elementanreicherungen generiert hat. Dieser metasomatisch veränderte Mantel ist dann als Folge der Druckentlastung assoziiert mit Miozäner Extension partiell aufgeschmolzen. Diese Schmelzen sind charakterisiert durch nicht-radiogene Sr-, Nd- und Pb-Isotopensignaturen und adakitische chemische Signaturen, und sie beherbergen die porphyrischen Cu-Au Lagerstätten. Variable Mischung mit Krustenmaterial ist angezeigt durch Sr-Nd Isotopensystematik und die SiO₂ Gehalte der Magmen. Wiederholte Zumischung von Mantelschmelzen in die subvulkanische Magmenkammer erhöhte deren Metallkonzentrationen, bis schliesslich ein magmatisch-hydrothermales Fluid entmischte und die porphyrischen und epithermalen Erzlagerstätten bildete.

Eine neu entwickelte Strategie zur Analyse von Pb Isotopensignaturen in individuellen Flüssigkeitseinschlüssen mittels LA-MC-ICPMS liefert präzise und korrekte Pb Isotopenzusammensetzungen. Diese Technik wurde angewendet auf Flüssigkeitseinschlüsse in Quarz und Pyrit des porphyrischen Fluid-Stadiums. Diese Hochtemperatur-Fluide sind verantwortlich für die Erzlagerstättenbildung und stellen das ursprüngliche, magmatische Fluid dar. Tatsächlich ist dieses Fluid die an Pb am meisten angereicherte Phase dieser Hochtemperatur-Phasenvergesellschaftung; Pb-reiche Mineralien wie

zum Beispiel Bleiglanz kristallisieren erst aus kühleren, das heisst weiter entwickelten Fluids. Die Resultate dreier porphyrischer Erzlagerstätten aus den Apuseni Mountains, Rosia Poieni, Deva und Valea Morii, zeigen eine direkte Beziehung zu den assoziierten, adakitischen Magmen. Die Pb-Isotopensignaturen von Flüssigkeitseinschlüsse überlappen direkt mit dem Quellmagma (bezüglich $^{20x}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$; Rosia Poieni und Deva; bezüglich $^{20x}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$; Rosia Poieni). Präzise $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ Daten von Valea Morii Fluids tendieren zu weniger radiogenen Werten als das die Vererzung beherbergende Gestein, in Richtung der für adakitische Magmen typischen Pb-Signatur.

Phänokristalle und die darin enthaltenen Schmelzeinschlüsse wurden ebenfalls für Pb Isotope analysiert. Diese Daten geben einen detaillierten Einblick in die magmatisch-hydrothermale Entwicklungsgeschichte dieser Erzbildenden Systeme. Obwohl nicht sehr präzise gemessen (wegen der tiefen Pb Gehalten) lassen sich die $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ und $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ Isotopenverhältnisse von Feldspäten und deren Schmelzeinschlüsse dahingehend interpretieren, dass Magmenmischung passiert ist bevor sich aus der subvulkanischen Magmenkammer die seichten Intrusionen und das erzbildende Fluid entmischt haben. Hochtemperatur-Erzminerale wie etwa Bornit zeigen dieselbe Pb Isotopensignatur wie das porphyrische Fluid. Bleiglanz wurde oft für Pb Isotope gemessen, um die Quelle der Erz-bildenden Fluide zu bestimmen, sogar in porphyrischen Systemen. Im Rahmen dieser Studie gemessener Bleiglanz besitzt signifikant radiogenere Pb-Isotopensignatur im Vergleich mit dem porphyrischen Fluid. Bleiglanz kristallisiert typischerweise während späterer Stadien der Lagerstättenbildung. Diese radiogenere Pb-Isotopensignatur von Bleiglanz wird nun dahingehend interpretiert, dass erhöhte Zumischung von meteorischem Wasser und/oder Wechselwirkung des Fluids mit radiogenem Gesteinen die Ursache sind. Es ist also offensichtlich, dass die Pb-Isotopensignatur von Bleiglanz kein verlässlicher Indikator für die Hochtemperatur-Quelle der Erz-bildenden fluiden Phase ist.

Diese Dissertationsarbeit hat aufgezeigt, dass sorgfältige Feldarbeit kombiniert mit gründlicher analytischer Arbeit unsere Kenntnisse betreffend der Bildung von porphyrischen Erzlagerstätten vorwärts bringt. Im vorliegenden Falle handelt es sich um ein Milieu das nicht an gleichzeitige Subduktion gebunden ist. Chemische und isotopengeochemische Anhaltspunkte kombiniert mit geophysikalischen Daten zeigen, dass Bestandteile früherer Subduktion essentiell sind für diesen Erz-bildenden Magmatismus. Diese Resultate erweitern die Palette potentieller Zielobjekte für das Auffinden von

alten, metallreichen porphyrischen Erzlagerstätten.