Nancy-Université
Université Henri Poincaré

AVERTISSEMENT

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

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

Toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

➢ Contact SCD Nancy 1 : theses.sciences@scd.uhp-nancy.fr

LIENS

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

Nancy-Université
Université Henri Poincaré

FACULTE DES SCIENCES & TECHNIQUES
UFR Sciences & techniques
Ecole Doctorale RP_2E
(Ressources Procédés Produits Environnement)

Thèse

Présentée pour l'obtention du titre de

Docteur de l'Université Henri Poincaré, Nancy I
en Géosciences

par **Olivier CARDON**

Datation Re-Os sur pyrite et traçage des sources des métaux dans des gisements de type porphyre et épithermal neutre: Exemple des gisements de Bolcana, Troita et Magura, Monts Apuseni, Roumanie.

Soutenance publique le 18 décembre 2007

Présidente du Jury:

Laurie REISBERG	Directrice de recherche CNRS, CRPG, Nancy

Rapporteurs:

Eric MARCOUX	Professeur, Université d'Orléans
Joaquin RUIZ	Professeur, Université d'Arizona, Tucson, USA

Examinateurs:

Jean-Pierre MILESI	Ingénieur géologue, AREVA, Paris
Michel CUNEY	Directeur de recherche CNRS, G2R, Nancy
Viorica MILU	Chercheur IGR, Bucarest, Roumanie

Directeurs de thèse:

Jacques LEROY	Professeur, UHP Nancy I
Anne-Sylvie ANDRE-MAYER	Maître de conférences, UHP Nancy I

Laboratoire de Géologie et Gestion des Ressources Minérales et Energétiques (G2R)
Faculté des sciences & techniques – 54500 Vandoeuvre – lès – Nancy France

Nancy-Université

Université Henri Poincaré

Monsieur **CARDON Olivier**

DOCTORAT DE L'UNIVERSITE HENRI POINCARE, NANCY 1

en GEOSCIENCES

VU, APPROUVÉ ET PERMIS D'IMPRIMER

Nancy, le 16 janvier 2008

Le Président de l'Université

UNIVERSITÉ HENRI POINCARÉ, NANCY 1 * LE PRÉSIDENT

J.P. FINANCE

Université Henri Poincaré, Nancy I
24-30 rue Lionnois - B.P. 3069 - 54013 NANCY Cédex
Tél. : 03 83 68 20 00 - Fax : 03 83 68 21 00

Résumé

La région des monts Apuseni, au pied de la chaîne des Carpathes en Roumanie, comporte de nombreux gisements de type porphyre (Cu-Au) et épithermal neutre (Pb-Zn et Au ± Ag) liés à un volcanisme andésitique néogène. Afin de comprendre les relations existant entre les gisements de type porphyre et épithermal neutre, le porphyre de Bolcana a été étudié car il possède la particularité d'être bordé par un ensemble de filons épithermaux low-sulfidation minéralisés à Pb-Zn ± Au exploités au niveau des mines de Troita et de Magura.

Une étude structurale et une modélisation en 3D de ces différents gisements montrent que la géométrie et l'orientation des fractures et des veines minéralisées sont compatibles avec les directions d'extension régionale et la progression du NW vers le SE des différentes intrusions andésitiques de la région.

Dans le but d'établir de manière précise les relations temporelles entre les différents gisements du secteur, un développement méthodologique a permis de réaliser des datations, par l'utilisation du système isotopique Re-Os, directement sur la minéralisation sulfurée la plus ubiquiste du système : la pyrite. L'application de cette méthodologie sur les pyrites des minéralisations a ainsi permis d'obtenir un âge de 10,9 ± 1,9 Ma pour le porphyre. Les âges obtenus dans les systèmes épithermaux restent approximatifs car des perturbations du système isotopique Re-Os sont observées dans ces environnements plus superficiels.

Un fractionnement du rhénium avec un enrichissement important au niveau de la zone apicale du porphyre a été mis en évidence, et qui doit être sûrement relié à une zone d'ébullition maximale. Une répartition similaire des teneurs en arsenic des pyrites a pu y être observée.

Une caractérisation des sources des métaux a été réalisée à l'échelle du district en utilisant de manière croisée, sur pyrite et galène, deux systèmes isotopiques (Re-Os et Pb-Pb). L'osmium montre que le gisement de Troita possède une signature similaire au porphyre de Bolcana alors que les résultats obtenus pour le gisement de Magura indiquent que le système a subi des perturbations, interprétées comme liées à un lessivage des ophiolites encaissantes et une incorporation partielle de leur signature. Le plomb commun confirme ces données d'osmium avec une signature isotopique plus mantellique que celui de Troita.

Abstract

Many porphyry-type (Cu-Au) and neutral epithermal (Pb-Zn and Au ± Ag) ore deposits are encountered in the region of the Apuseni Mountains, located at the foot of the Carpathian chain in the Western Romania. These deposits are related to a neogene andesitic volcanism. In order to demonstrate possible genetic relationships between the porphyry-type and neutral epithermal deposits, the Bolcana porphyry has been investigated since it is surrounded by a number of epithermal low-sulfidation veins with a Pb-Zn ± Au mineralisation. These veins are currently mined at the Troita and Magura sites.

A structural analysis and a 3D modelling pf these deposits indicate that the geometry and orientation of fractures and mineralized vein are consitent both with direction of regional extension and with a NW-Se pregression of the different andesitic intrusions.

In order to establish precisely the temporal relationship between the different ore deposits, a Re-Os dating method has been developped and applied on pyrite wich is ubiquitous in all of the deposits. This method enabled us to assign an age of 10.9 ± 1.9 Ma for the porphyry-hosted mineralization. The ages obtained for the epithermal systems are somewhat approximative as perturbations of the Re-Os system are observed for these environements.

A fractionation of rhenium responsible for a significant enrichment in this element for the apical zone of the porphyry has been demonstrated. This enrichment is most probably related to a maximum boiling event , which may also explain a similar enrichment in arsenic for the pyrite in the same zone.

The sources for the metals have been characterized at the district scale by combining two isotopic systems (Re-Os and Pb-Pb) on both pyrite and galena. The osmium data indicate that the Troita deposti has compostion which is similar to that of the Bolcana porphyry. In constrast the results obtained for the Magura deposits indicate the Re-OS system has in this case been perturbed due to a weathering of nearby ophiolites which probably contributed some osmium to the pyrite at Magura. Additional results obtained for common lead seem to confirm the osmium data, with an osmium isotopic composition which has a more important mantle-derived component than at Troita.

Remerciements

Je tiens à commencer ces remerciements par la personne qui m'a offert la possibilité de réaliser ce travail de thèse en venant me demander, dès la fin de ma maîtrise, si je désirais travailler sur un sujet de recherche en métallogénie. Il s'agit de Jacques Leroy, mon directeur de thèse, qui m'a accordé toute sa confiance durant ces trois années de doctorat et mon année de DEA. Je dois aussi vivement remercier Anne-Sylvie André-Mayer, ma co-directrice de thèse, d'avoir accepté dès le départ de s'engager dans ce projet. Je tiens donc à vous remercier tous les deux pour l'aide et le soutien que vous m'avez apporté tout au long de ces années passées avec vous.

Je tiens ensuite à remercier toutes les personnes du jury qui ont bien voulu accepter de consacrer du temps pour juger ce travail.

Je voudrais commencer par mes rapporteurs et dire merci à Joaquin Ruiz d'avoir si promptement accepté de quitter la chaleur du désert d'Arizona, et venir de si loin pour affronter les rigueurs de l'hiver lorrain et pour juger ce travail, qui pourtant n'est pas rédigé dans sa langue natale. Merci à Eric Marcoux, rencontré brièvement lors d'un congrès, d'avoir accepté d'être rapporteur de cette thèse, et d'apporter son expertise dans le domaine du plomb et des minéralisations hydrothermales

Je souhaite ensuite remercier mes examinateurs, Viorica Milu pour son accueil lors de la mission de terrain en Roumanie, pour l'aide fournie sur les altérations, les sulfures ainsi que pour tous les renseignements qu'elle a pu m'apporter ; Jean-Pierre Milesi et Michel Cuney le « pôle uranium » de mon jury, merci à eux deux d'avoir accepté de faire partie du jury bien qu'il n'y ait ni uraninite ni pechblende dans ma thèse. Je tiens à leur dire, plus sérieusement, que je suis touché qu'ils aient accepté de lire ma thèse. Je finis par la personne, qui sans laquelle une bonne partie de cette thèse n'aurait pu être réalisée, Laurie Reisberg, qui m'a accueilli dans son laboratoire au CRPG pendant près de deux ans et qui m'a appris et permis d'obtenir toutes les données Re-Os.

Laurie n'a pas été la seule à m'apporter son aide au CRPG et je tiens également à remercier vivement Catherine Zimmermann qui m'a donné de sérieux coups de mains pour le travail en salle blanche et au spectromètre, ainsi que Christiane Parmentier et Maxence Paul qui ont toujours été de bon conseil et des personnes sur qui compter en cas de problème.

Toujours dans le même laboratoire, je tiens à remercier Etienne Deloule et Denis Mangin pour la possibilité d'obtenir les données isotopiques du plomb et pour les discussions que l'on a pu avoir.

Je reviens maintenant au laboratoire G2R pour remercier toutes les personnes qui ont contribué d'une manière ou d'une autre à la bonne marche de mon travail. Je voudrais donc citer dans le désordre : Laurence Moine et Marie-Odile Campadieu, d'une gentillesse à toute épreuve ; Patrick Lagrange, un stylo ?, une photo ? il est toujours là pour dépanner; Roland Mairet le pro de « vaindoz » et de « IB » ; Régine Ruck et sa bonne humeur communicative ; Marc Brouand, qui m'a appris plein de trucs ; le jeune retraité Alain Desmet, toujours de bon conseil ; Mr Schumacher pour ses pommes, cerises… et mirabelles ; Christine Léonard pour les clafoutis…

Enfin je ne peux oublier de remercier tous les thésards, post-doc et amis avec lesquels j'ai vécu au jour le jour, AS (t'es déjà citée plus haut mais je te re-remercie) et Manu; Laurent, the Belgium way of life ; Cécile (merci pour la dernière tasse de café) ; Jéremy, faut pas rester là monsieur, Judith et Jérome, Cédric Demeurie the 4L man, Cédric Carpentanaou, Marie-Camille la cascadeuse, Isabelle, Merca, Carine, les Olivier, Valentino, Foxy, Ahlam, Jessica, Luc, et tous ceux que j'aurais pu oublier

Il m'est impossible de ne pas citer non plus la dream team VanderStrum ex-G2R avec Remy Chemillac, Erwan Perfetti, Gregoire André et Laurent Desindes.

Je voudrais conclure en remerciant mes deux parents adorés qui m'ont toujours soutenu depuis ce matin du mois de février 1981.

Enfin, un grand merci à Sandrine qui a toujours été à mes côtés et en particulier ces derniers mois.

A la mémoire de Jacques Leroy

Sommaire

Liste des figures 13
Liste des tableaux 19
Liste des photographies 21

Introduction 23
1. Minéralisations et environnements géodynamiques 25
2. Subduction, magmatisme et minéralisation 35
3. Types d'occurrences minéralisées et modèles de mise en place 36

Partie 1 : Présentation géologique, géochimique et structurale du secteur d'étude : Les gisements de Bolcana, Troita et Magura 43

I. Contexte géologique et géodynamique général 45
1. La chaîne des Carpathes et le bassin pannonien 45
2. Les monts Apuseni 49
3. Volcanisme Néogène et minéralisations dans les monts Apuseni 57
4. Contexte géologique du secteur étudié 60

II. Pétrographie et géochimie des roches encaissantes 63
1. Description des différents types de roches rencontrés 63
1.1. Andésite néogène 63
1.2. Complexe ophiolitique 64
1.3. Roches silicifiées 65
1.4. Traces de circulations hydrothermales 67
2. Etude géochimique des roches encaissantes 68

III. Etude structurale et relation géométrique 70
1. Etude à l'échelle régionale 70
2. A l'échelle locale 72
3. Modélisation numérique 3D 73

IV. Pétrographie et géochimie de la minéralisation 85
1. Porphyre de Bolcana 85
2. Les gisements épithermaux 86
2.1. Troita 86

2.2. Magura 89
3. Etude géochimique de la minéralisation 91
3.1. Les éléments en trace 91
3.2. Mesures de teneur en Rhénium 94
V. Etude des inclusions fluides 97
1. Méthodes d'étude utilisées 97
1.1. Etude microthermométrique 97
1.2. Raman 98
2. Typologie des inclusions fluides rencontrées 99
3. Résultats 100
3.1. Le porphyre de Bolcana 100
3.2. Le système épithermal 101
3.3. Continuité des fluides 102

Partie 2 : Datations et sources des minéralisations 103

I. Datation et traçage des sources par la méthode isotopique Re-Os 105
1. La datation : principes de base 105
1.1. Rappel de notions sur la géochimie des isotopes radioactifs 105
1.2. La datation absolue 108
2. Datation des minéralisations et de leur encaissant 110
2.1. Datation de l'activité volcanique des Monts Apuseni 110
2.2. Datation des minéralisations par méthode Re-Os 111
3. Traçage des sources par méthode Re-Os 113
4. Méthode analytique et développements 115
4.1. Protocole classique d'analyse de l'osmium et du rhénium 115
4.2. Développements pour améliorations du rapport signal/bruit 125
4.3. Test sur différentes phases 126
5. Résultats 128
5.1. Etude du porphyre de Bolcana 128
5.2. Etude des gisements épithermaux neutres 143
II. Traçage des sources par isotopie du Plomb 147
1. Méthode 147
2. Objets 148
3. Résultats 149

Partie 3 : Discussion.....157

1. Juxtaposition des gisements : télescopage ou système hydrothermal unique?..... 159
   1.1. Observations de terrain et étude structurale 159
   1.2. Représentation en 3D de la zonation des minéralisations 160
   1.3. Etude des fluides..... 161
2. Fractionnement 161
3. Datation et sources 165
   3.1. Méthode Re-Os..... 165
   3.2. Isotopie du Plomb..... 171

Conclusion 175

Liste Bibliographique 181
Annexe 1 Résumés de congrès et poster 193
Annexe 2 Méthodes analytiques..... 215
1. Etudes pétrographiques par microscopie..... 216
2. Etude des minéraux d'altération par diffraction des rayons X..... 216
3. Analyses de roches totales par ICP-AES et ICP-MS 216
4. Analyses des éléments en trace dans les sulfures par microsonde électronique ... 218
Annexe 3 Tables de données 219

Liste des figures

Figure 1. Schémas simplifiés montrant les scénarios potentiels pour la génération d'un flux de chaleur important pouvant conduire à la formation de gisements d'or. (Goldfarb et al., 2001)..... 26

Figure 2. Coupe schématique d'un prisme d'accrétion au niveau d'une zone de subduction. La zone hachurée indique la fenêtre 300-800°C typique des faciès schiste vert et amphibolite où la quantité de fluide libérée est la plus importante et où l'or peut être mobilisé au maximum. (Leahy et al., 2005). 27

Figure 3. Ressources en or en fonction de l'âge des gisements. Les zones hachurées présentent de grandes incertitudes dans l'estimation de la production dues au fait que certains de ces gisements ont été exploités depuis les temps anciens. (Goldfarb et al., 2001) 32

Figure 4. Représentation schématique des environnements crustaux pour les (A) dépôts d'or orogéniques (*orogenic gold deposits*), (B) dépôts d'or à association métallique anormale (*gold deposits with anomalous metal associations*) et (C) dépôts d'or liés à des intrusions (*intrusion-related deposits*) en fonction de la structure et de la profondeur de gisement (Groves et al., 2003; adapté de Groves et al., 1998 et Lang et al., 2000). 34

Figure 5. Conditions de formation de différents types de gisement en fonction des conditions géodynamiques (Groves et al., 2003). 35

Figure 6. Localisation des gisements épithermaux associés aux gisements de type porphyre (Arribas, 1995; Milési et al., 1999). 35

Figure 7. Zone de genèse du magmatisme calco-alcalin en zone de subduction et enrichissement en métaux à partir de différentes sources : manteau, croûte océanique, croûte continentale (d'après Hedenquis et Lowenstern, 1994). 36

Figure 8. Modèle montrant les deux principales étapes de l'évolution des épithermaux high-sulfidation. A : Stade précoce d'altération argilique dominée par la vapeur magmatique. B1 et B2 : Deux hypothèses génétiques pour la formation des minéralisations. B1= absorption d'une vapeur haute pression dans des cellules de convection d'eau météorique en profondeur, ce qui explique les faibles salinités et le mélange eaux magmatiques et eaux météoriques (Hedenquist, 1995). B2= ascension de la saumure magmatique portant les métaux mélangée à une eau météorique froide peu profonde qui explique les salinités élevées et le mélange eaux magmatiques et eaux météoriques du gisement (Arribas, 1995). 38

Figure 9. Dépôt de type épithermal low-sulfidation « idéal » (d'après Buchannan, 1981). 39

Figure 10. Différents modèles de mise en place des minéralisations de type porphyre et épithermal associées. 40

Figure 11. Principaux éléments tectoniques de la chaine Alpes-Carpathes-Balkan-Dinarides. En jaune, arc orogénique alpin; en bleu clair, remplissage de bassin néogène; en bleu foncé, remplissage de bassin quaternaire; en vert, volcanisme néogène. 45

Figure 12. Reconstruction de la Pangée au Lias montrant la localisation et les relations structurales entre la Laurasia, la Palaeo-Téthys, le continent Cimmérien, la Néo-Téthys et le Gondwana (Sengor et al., 1984) 46

Figure 13. Carte géologique de la chaine des Carpathes et du bassin pannonien montrant les limites des blocs intra-carpathiques. 1: Dinarides et arc Carpatho-Alpin intérieur; 2: Ceinture de flysch Carpatho-Alpine; 3: Ceinture molassique de la chaîne des Carpathes; 4: Carbonates alpins; 5: Ceinture d'écaille tectonique; 6: Dépôts sédimentaires néogène à quaternaire; 7: Roches volcaniques calco-alcalines. 48

Figure 14. Scénario géodynamique du système de la chaîne des Carpathes et du bassin pannonien durant la fin du Cénozoique (explications dans le texte) (Cloetingh et al., 2005). 49

Figure 15. Tentative de reconstruction géodynamique de la connexion entre les bassins océaniques Liguro-Piémontais et Vardar à la fin du Jurassique. L'étoile indique la localisation supposée du complexe ophiolitique des monts Apuseni (Bortolotti et al., 2002). 50

Figure 16. Schéma des structures tectoniques de la chaîne des Alpes et Carpathes. La trajectoire probable des ophiolites du sud des monts Apuseni durant le Néogène est indiquée sur la carte. Les failles décrochantes bordant le bloc de Tisia sont aussi indiquées (Bortolotti et al., 2002). 50

Figure 17. Trois schémas montrant un modèle de reconstruction géotectonique mettant en relation les principaux événements tectoniques et l'activité volcanique de la région Carpatho-Pannonienne. TTZ= Zone de Tornquist–Teyssere; DVF= Faille de Dragos Voda; STF=S Faille Transylvanienne Sud; TF=Faillle de Trotus; IMF= Faille Intra Moesienne (Seghedi et al., 2004). 51

Figure 18. Carte géologique du sud des monts Apuseni. 55

Figure 19. Carte de la répartition des différents types de gisements de la région sud des Monts Apuseni (dénommée aussi Quadrilatère aurifère). Le secteur étudié contenant les gisements de type porphyre de Bolcana et épithermaux neutres (low sulphidation) de Troita et Magura est représenté en pointillés sur la carte (Source: European Goldfields Ltd.). 58

Figure 20. Volcanisme néogène et districts métallogéniques dans la région des monts Apuseni (Borcos, 1994). 59

Figure 21. Carte géologique du secteur d'étude (Vasilescu and Covaci, 1982 ; Milu, 1999). 62

Figure 22. Diagramme TAS (Total Alkali Silica; Le Bas et al., 1986) présentant les andésites récoltées en surface et dans le forage F16 ainsi que des échantillons d'ophiolite en fonction de leur teneur en silice et en alcalins. 69

Figure 23. Stéréogrammes représentant l'orientation des pôles des filons et fractures mesurés sur le terrain 70

Figure 24. A gauche, Stéréogramme représentant l'épaisseur cumulée des filons en fonction de leur direction ainsi que les contraintes d'ouverture correspondantes, au niveau des différents gisements du secteur étudié. A droite, carte du volcanisme néogène des Monts Apuseni et ages K-Ar des différents corps intrusifs (Pecskay et al., 1995). La direction d'évolution des âges des corps correspond à la direction d'extension $\sigma 3$ observée sur le secteur d'étude (carré rouge) 71

Figure 25. Nourrissage des veines primaires par les veines secondaires au niveau du front d'exploitation d'un filon N-S, à Magura. En haut, photographie du filon, de son éponte et des veines secondaires. En bas, schéma illustrant la veine principale et les veines secondaires 72

Figure 26. Nourrissage des veines primaires par les veines secondaires. En haut, photographie de la jonction entre une veine secondaire et une veine primaire. En bas, schéma récapitulatif des différents cas de figures observés sur le terrain. Le carré localise la configuration où a été prise la photographie..... 73

Figure 27. Modélisation géométrique des gisements grâce au logiciel Gocad..... 75

Figure 28. Plan de la galerie de niveau +50 m traversant les filons épithermaux du gisement de Troita et rejoignant le porphyre cuprifère de Bolcana 87

Figure 29. Séquence paragénétique du gisement de Troita. 88

Figure 30. Schéma de disposition des filons de la mine de Magura..... 89

Figure 31. Séquence paragénétique du filon Magura. 91

Figure 32: Concentration d'As (en ppm) dans les pyrites du porphyre de Bolcana en fonction de la profondeur. Sont représentés sur ce diagramme les teneurs au cœur et en bordure de ces pyrites. 92

Figure 33. Localisation des échantillons du porphyre de Bolcana et représentation de leur teneur en Re. 95

Figure 34. Photographies des différents types d'inclusions fluides rencontrées. 99

Figure 35. Diagramme de fréquence des températures d'homogénéisation des inclusions fluides de type Lw-c pour les gisements de Bolcana, Troita et Magura. 101

Figure 36. Diagramme salinité/Th pour les inclusions fluides des gisements de Bolcana, Troita, Magura et des échantillons de surface. Sur ce graphique les inclusions salées du porphyre de Bolcana sont représentées à une température arbitraire de 400°C qui ne représente pas leur température d'homogénéisation réelle. En réalité cette température est bien plus élevée (voir explications dans le texte). 102

Figure 37. Diagramme (N, Z). Domaines de stabilité et d'instabilité des noyaux. Sur ce diagramme, les noyaux stables sont situés dans une zone, colorée en noir, nommée vallée de stabilité. Pour Z < 20, les noyaux stables sont situés au voisinage de la droite Z = N. Pour Z > 20, les noyaux stables sont situés au dessous de cette droite Z = N. Ils contiennent plus de neutrons que de protons. La vallée de stabilité ne se poursuit pas au delà du bismuth $^{207}_{83}Bi$, puisqu'au delà de ce noyau on ne trouve aucun nucléide stable. (D'après Holden et Walker, 1972) 106

Figure 38. Schéma d'une droite isochrone (trait plein) d'équation : $F/F_r = (e^{\lambda t} -1)\ P/F_r + F_0/F_r$ dans un diagramme P/F_r vs F_0/F_r. 108

Figure 39. Carte du volcanisme néogène des monts Apuseni et âges K–Ar des différents corps intrusifs (d'après Pecskay et al., 1995). 110

Figure 40. Schéma d'un isochrone obtenu à partir de 3 phases différentes. La pente de l'isochrone nous donne l'âge des échantillons mesurés et l'ordonnée à l'origine nous indique leur rapport initial en $^{187}Os/^{186}Os$. 112

Figure 41. Schéma de l'évolution de la composition isotopique de l'osmium dans le manteau et la croûte terrestre. La courbe pour la composition de la croûte (pointillés) illustre l'évolution de sa composition à partir de sa formation vers 3 Ga..... 115

Figure 42. Minéralisateur haute pression (HPA-S). A gauche, photographie de l'appareil. A droite, dessin schématique de la chambre de chauffage à haute pression. 120

Figure 43. Schéma du dispositif de purification de l'Os par microdistillation dans un bécher conique..... 121

Figure 44. Schéma récapitulatif des différentes étapes de préparation des échantillons pour l'analyse de l'Os et du Re par tube Carius. 122

Figure 45. Schéma du spectromètre de masse à thermo-ionisation TIMS utilisé pour les mesures isotopiques de l'Os (Modèle Finnigan MAT 262)..... 123

Figure 46. Teneurs en Os et Re pour différentes phases sulfurées (les barres d'erreur sont représentées sur le graphique ou comprises dans la taille des points)..... 128

Figure 47. Diagramme des teneurs en rhénium et osmium des échantillons des gisements épithermaux de Troita et Magura. 144

Figure 48. Représentation dans un diagramme $^{187}Os/^{188}Os$ vs. $^{187}Re/^{188}Os$ des échantillons des gisements épithermaux de Magura (losanges blancs) et Troita (losanges gris). Dans ce diagramme sont également représentées deux droites isochrones correspondant à l'âge du porphyre de Bolcana (10,9 Ma) et une droite correspondant à un âge de 58 Ma. Les barres d'erreur sont représentées ou inférieures à la taille des points. 145

Figure 49. Diagramme $^{207}Pb/^{204}Pb$ vs. $^{206}Pb/^{204}Pb$ de composition isotopique du plomb pour les pyrites et galènes du porphyre cuprifère de Bolcana et des gisements épithermaux de Troita et Magura. Dans cette figure sont également reportées la courbe d'évolution de Stacey et Kramers (1975) et les courbes d'évolution de la croûte supérieure, inférieure, orogène et du manteau de Zartman et Doe (1981). 150

Figure 50. Diagramme $^{208}Pb/^{204}Pb$ vs. $^{206}Pb/^{204}Pb$ de composition isotopique du plomb pour les pyrites et galènes du porphyre cuprifère de Bolcana et des gisements épithermaux de Troita et Magura. Dans cette figure sont également reportées la courbe d'évolution de Stacey et Kramers (1975) et les courbes d'évolution de la croûte supérieure, inférieure, orogène et du manteau de Zartman et Doe (1981) 151

Figure 51. Diagramme $^{208}Pb/^{204}Pb$ vs. $^{206}Pb/^{204}Pb$ de composition isotopique du plomb zoomé sur les pyrites et galènes des gisements épithermaux de Troita et Magura. Dans cette figure sont également reportées la courbe d'évolution de Stacey et Kramers (1975) et les courbes d'évolution de la croûte supérieure, inférieure, orogène et du manteau de Zartman et Doe (1981) 152

Figure 52. Légende commune aux figures suivantes (Figure 53 et Figure 54). 153

Figure 53. Diagramme $^{207}Pb/^{204}Pb$ vs. $^{206}Pb/^{204}Pb$ de composition isotopique du plomb pour les galènes des gisements épithermaux de Troita et Magura. Les données sont comparées avec des valeurs de roches néogènes et de gisements des Monts Apuseni. 153

Figure 54. Diagramme $^{208}Pb/^{204}Pb$ vs. $^{206}Pb/^{204}Pb$ de composition isotopique du plomb pour galènes des gisements épithermaux de Troita et Magura. Les données sont comparées avec des valeurs de roches néogènes et de gisements des Monts Apuseni. 154

Figure 55. Solubilité du rhénium dans des solutions de KCl à 0,5 et 1,5 M, à des températures de 500 et 510°C (Xiong et Wood, 1999). 163

Figure 56. Concentration d'As (en ppm) au cœur et en bordure dans les pyrites du porphyre de Bolcana en fonction de la profondeur. 164

Figure 57. A. Diagramme Re-Os pour les pyrites (losanges noirs) et l'assemblage chalcopyrite-pyrite (carré noir) du porphyre de Bolcana. L'échantillon B65D dans l'andésite de Hondol – Faerag est représenté par un losange blanc. La droite de corrélation, calculée à partir du programme Isoplot de K. Ludwig (1999), donne un âge modèle de 10,9 ± 1,9 Ma pour la minéralisation. B. Zoom de la partie grisée de la figure A montrant les échantillons à faible concentration et la même droite de régression. 166

Figure 58. Diagramme isochrone pour les échantillons du gisement épithermal acide (high-sulfidation) de California. Les échantillons de l'épithermal neutre (low-sulfidation) de Vetas présentent des valeurs très dispersées et ne s'alignent pas sur l'isochrone du gisement de California (Mathur et al., 2003)..... 167

Figure 59. Représentation dans un diagramme $^{187}Os/^{188}Os$ vs. $^{187}Re/^{188}Os$ des échantillons du porphyre de Bolcana et du gisement épithermal et Troita. Le diagramme principal constitue un zoom des faibles rapports du diagramme situé en vignette en haut à droite. 168

Figure 60. Représentation dans un diagramme $^{187}Os/^{188}Os$ vs. $^{187}Re/^{188}Os$ des échantillons des gisements épithermaux de Magura (losanges blancs) et Troita (losanges gris). Dans ce diagramme sont également représentées les droites isochrones correspondant aux âges du porphyre de Bolcana et des ophiolites Jurassique Moyen – Crétacé Inférieur dans lesquelles sont encaissées les intrusions andésitiques. Enfin une dernière droite isochrone sur lesquels s'alignent les échantillons de Magura et correspondant à un âge de 58 Ma est représentée sur le graphique. Les barres d'erreur sont représentées ou inférieures à la taille des points. 170

Figure 61. Diagramme $^{207}Pb/^{204}Pb$ vs. $^{206}Pb/^{204}Pb$ de composition isotopique du plomb pour les galènes des gisements épithermaux de Troita et Magura. Les différents points numérotés et flèches sont expliqués dans le texte. 172

Figure 62. Diagramme $^{207}Pb/^{204}Pb$ vs. $^{206}Pb/^{204}Pb$ de composition isotopique du plomb pour les galènes des gisements épithermaux de Troita et Magura. Les différents points numérotés et flèches correspondent aux éléments de la figure précédente et sont expliqués dans le texte. 174

Liste des tableaux

Tableau 1. Répartition des plus grands gisements d'or mondiaux selon leur domaine géodynamique (Leahy et al., 2005) 30

Tableau 2. Description des caractéristiques des différents types de gisements associés au contexte de marge convergeante (Arribas, 1995 ; Hedenquist et Lowenstern, 1994 ; Marcoux, 1995 ; Simmons, 1995 ; White et Hedenquist, 1995). 37

Tableau 3. Teneurs en SiO2, Na2O et K2O des roches encaissantes des gisements. Ces données sont utilisées pour la construction de la Figure 22. 69

Tableau 4. Concentrations minimum et maximum en Mo et As des pyrites des gisements de Bolcana, Troita et Magura. 92

Tableau 5. Tableau des teneurs en rhénium des échantillons des gisements de Bolcana, Troita et Magura. 94

Tableau 6. Concentrations moyennes de Re et Os mesurées dans des matériaux terrestres et extra-terrestres. Les données entre parenthèses indiquent la fourchette des valeurs mesurées (à partir de Allègre et Luck, 1980). 114

Tableau 7. Teneurs en osmium et rhénium pour différentes phases minérales provenant de gisements de natures différentes. PC : porphyre cuprifère ; LS : epithermal neutre (low-sulfication); HS : epithermal acide (high-sulfidation). 127

Tableau 8. Données des études Re-Os sur les pyrites des gisements épithermaux neutres de Troita et Magura. 143

Liste des photographies

Photo 1. Contact entre le toit du porphyre de Bolcana et l'andésite de Hondol-Faerag (pointillé blanc). 63

Photo 2. Carrière de Bolcana. 64

Photo 3. Affleurement fortement diaclasé de l'andésite néogène (andésite de Handol - Faerag) propylitisée (vallée de Obarsia)..... 64

Photo 4. Structure microcristalline d'une andésite néogène propylitisée. 64

Photo 5. Affleurement de roches du complexe ophiolitique au contact de filonnets de sulfures. 65

Photos 6 et 7. Pillow-lava du complexe ophiolitique encaissant. 65

Photo 8. Silicification extrême à la partie supérieure de la structure volcanique néogène. 66

Photo 9. (ci-contre) Photographie en lumière transmise polarisée et analysée montrant la silicification intense de la roche avec des rythmes de cristallisation différents (micro-grains: rapide, gros grains: lent). 66

Photo 10. Détail de la roche silicifiée. On peut y observer les reliques des anciens minéraux dissous lors de la silicification. 66

Photo 11. Zone d'altération de plusieurs mètres d'épaisseur. 67

Photo 12. (ci-contre) Filon de sulfures oxydés présentant des épontes fortement altérées. 67

Photo 13. Veines de calcite dans l'andésite 68

Photo 14. (ci-contre) Réseau de veinules de calcite dans l'andésite. 68

Photo 15. Stockwork du porphyre de Bolcana vu depuis la galerie du niveau +150 m. 85

Photo 16. Veine à chalcopyrite et pyrite de l'échantillon F16/592m (Forage F16, 592 m de profondeur). 86

Photo 17. Vue en lumière réfléchie au microscope de cette même veine (F16/592m, photo 12). Abréviations : (Py, Pyrite ; Cpy, Chalcopyrite ; Qtz, Quartz). 86

Photo 18. Pyrite (Py) fracturée, recoupée par de la galène (Gn) (Stade 1). 88

Photo 19. Assemblage pyrite (Py), chalcopyrite (Cpy), galène (Gn), et cuivres gris (Cg) dans une géode de quartz (Qtz) (Stade 2). 88

Photo 20. (ci-contre) Marcassite (Ma) cristallisant autour de cœurs de pyrite (Py) cubique dans des géodes de barytine (Ba) (Stade 3). 88

Photo 21. Filon Magura avec la zone bréchique minéralisée dans la partie gauche de la photo et l'éponte argilisée à droite. 90

Photo 22. Géode à quartz, barytine, sphalérite dans le filon Magura. 90

Photo 23. Zoom sur la veine minéralisée Magura. 90

Photo 24. Photo MEB de galène (Gl) soulignant les joints entre les différents cristaux de pyrites (Py). 116

Photo 25. Photo MEB de pyrites présentant une zonation que l'on retrouve sur l'ensemble des cristaux. 116

Photo 26. (ci-contre) Photo MEB de pyrites (Py) cubiques et homogènes associées à de l'apatite..... 116

Introduction

Les auteurs s'accordent à dire que la distribution des dépôts aurifères (non sédimentaires) est contrôlée par des processus hydrothermaux complexes qui interviennent dans des conditions géodynamiques spécifiques, et cela quelle que soit l'échelle d'observation. Pour générer une concentration métallique, les trois éléments indispensables sont : une source de métaux, leur transport et le piège où ils vont se concentrer. Pour trouver des guides de prospection pour de nouveaux gisements, il est important de comprendre la mise en place des gisements existants et de s'intéresser (1) à la nature et au type de source des métaux (manteau, croûte ou un mélange des deux ?), (2) au fluide vecteur de la mobilisation et du transport de ces métaux (quelles caractéristiques physico-chimiques, quelle origine, quel mode de circulation ?) et (3) aux conditions de dépôt (tectonique, conditions physico-chimiques, etc.). Ce travail de thèse s'intègre dans cette problématique et a pour objectif de s'intéresser plus particulièrement aux problèmes de source des métaux et de chronologie de mise en place le tout remis dans son contexte géodynamique.

1. Minéralisations et environnements géodynamiques

Les relations entre les plaques tectoniques et les minéralisations ont été reconnues pour la première fois il y a 30 ans avec l'observation de la grande corrélation entre les marges de plaques tectoniques et la distribution des gisements métalliques. (Pereira et Dixon, 1971 ; Mitchel et garson 1972 ; Silitoe 1972). Les corrélations initiales se sont basées sur la région péripacifique mais ont été étendues aux chaînes Alpine et Himalayenne par Dixon et Pereira (1974) qui ont démontré que la localisation dans des cadres géotectoniques spécifiques d'une variété de gisements pouvait être directement mise en relation avec le développement de la région Téthysienne. Jankovic (1977) étendit plus tard cette relation en prenant en compte le lien génétique existant entre les minéralisations cuprifères et les ceintures volcano-intrusives à dominante calco-alcaline, intercalées de formations volcano-sédimentaires.

Leahy *et al*. (2005) a fait une synthèse de la localisation des plus grands gisements d'or dans le monde (>100 t d'or). Il a effectué une classification des différents paramètres propices à la formation de ces gisements : type de source, type de fluide et type d'environnement géodynamique.

Les sources mantelliques sont mises en avant pour leur capacité à libérer de l'or dans les systèmes magmato-hydrothermaux d'arcs, lors d'une subduction et en particulier lors d'événements apportant un flux de chaleur important et « anormal » tels qu'un

détachement ou un roll-back de slab, ou encore une subduction de dorsale (Figure 1, Goldfarb et al., 2001)

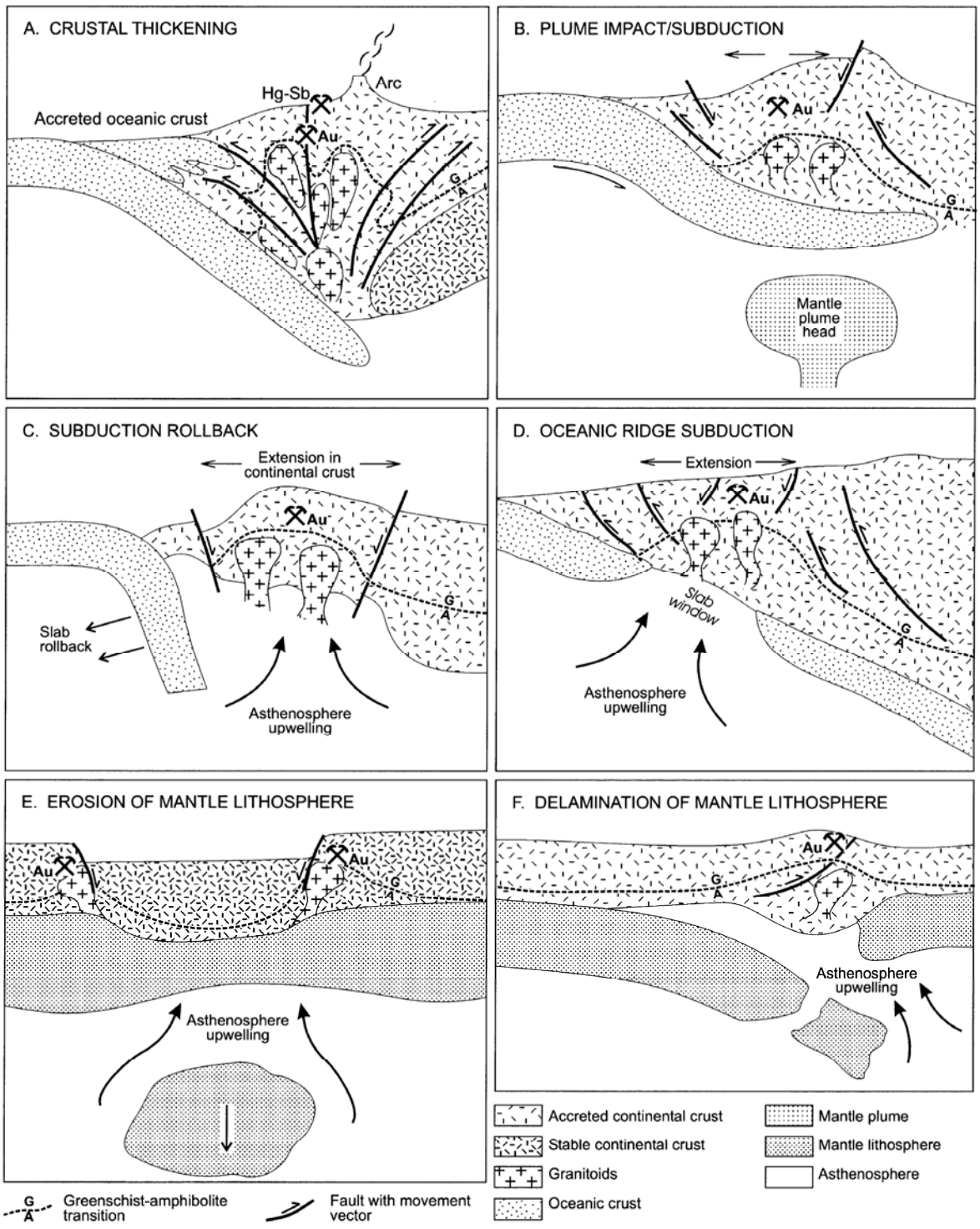


Figure 1. Schémas simplifiés montrant les scénarios potentiels pour la génération d'un flux de chaleur important pouvant conduire à la formation de gisements d'or. (Goldfarb et al., 2001)

Les sources crustales sont également possibles, mais les roches à composition plutôt basique (ophiolites ou autres roches mafiques crustales, pélites et sédiments riches en matière organique) sont privilégiées car ce sont les seules à contenir assez d'or en trace

et des quantités suffisantes de minéraux hydratés pour être considérées comme des sources potentielles à une échelle régionale (Wedepohl, 1978 ; Boyle 1979).

Ces roches soumises à un métamorphisme de type schiste vert peuvent libérer une grande quantité de fluide susceptible de mobiliser l'or qu'elles contiennent. Cependant si une roche, même de composition basique, excède le faciès amphibolite, elle ne contiendra plus suffisamment d'H_2O pour mobiliser une quantité significative d'or. Ces conditions sont très restrictives pour la croûte continentale car elle est principalement constituée de roches felsiques et de plus, une grande partie de la croûte superficielle n'est pas métamorphisée ou n'atteint pas le faciès des schistes verts et la majorité de la croûte moyenne et profonde est soumise à un métamorphisme supérieur au faciès amphibolite. Dans la croûte, les conditions de métamorphisme requises ne se retrouvent que lors des orogènes. Par conséquent, les zones de sources potentielles pour l'or ne se trouvent que dans des ceintures orogéniques actives ou inactives dans lesquelles les roches mafiques sont prédominantes.

Les terrains où l'on peut rencontrer ce genre de conditions sont donc les prismes d'accrétion, les ophiolites (*sensu lato*), les marges passives, les bassins d'avant-pays et les bassins d'arrière-arc. Les fluides porteurs de la minéralisation peuvent donc apparaître lors d'un métamorphisme de degré schiste vert à amphibolite, mais également lors de l'apport d'un gros flux de chaleur. Les régimes tectoniques susceptibles de générer de tels phénomènes sont donc des subductions (Figure 2) et dans certains cas des collisions continent-continent.

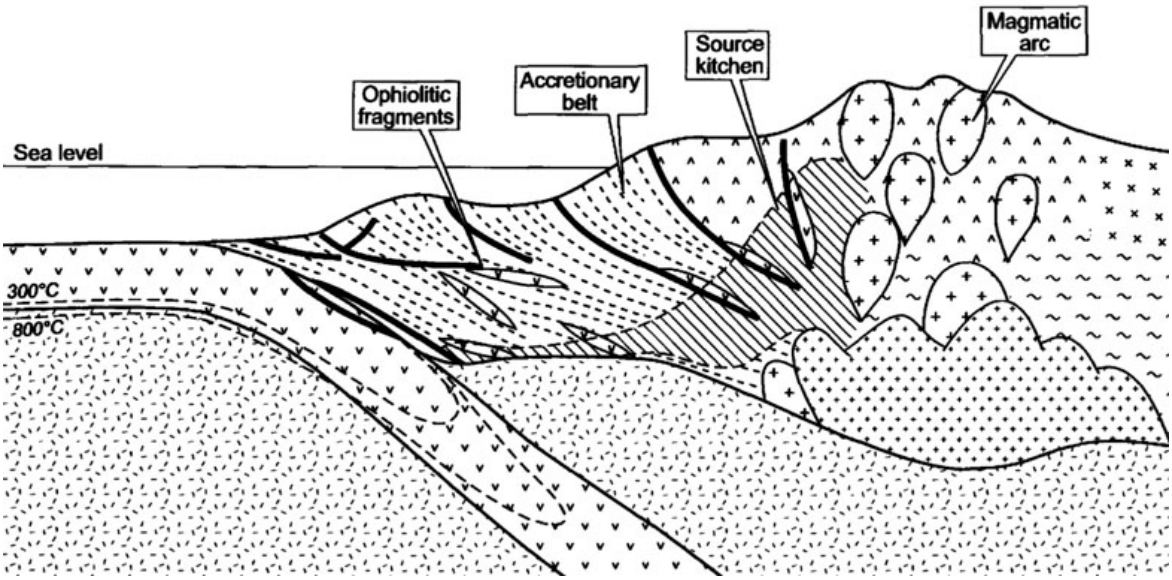


Figure 2. Coupe schématique d'un prisme d'accrétion au niveau d'une zone de subduction. La zone hachurée indique la fenêtre 300-800°C typique des faciès schiste vert et amphibolite où la quantité de fluide libérée est la plus importante et où l'or peut être mobilisé au maximum. (Leahy et al., 2005).

Tous ces événements vont générer différents types de fluide ayant la capacité de transporter une quantité significative de métaux. Ils sont classés selon 4 grandes catégories et se différencient par leurs propriétés physico-chimiques (Leahy et al., 2005).

- **Les fluides profonds à dominante magmatique** (Deep magma-dominated fluids, DMF ; Davis et Bickle 1991 ; Hedenquist 1995 ; Thompson et al. 1999). Ces fluides sont caractérisés par de hautes températures, une salinité élevée, une fO_2 modérée et une acidité faible à modérée. Ils sont associés aux arcs magmato-hydrothermaux intrusifs à des profondeurs allant de 2 km jusqu'à la base de la croûte. Les métaux proviennent de sources mantelliques dans un environnement de subduction.

- **Les fluides superficiels à dominante magmatique** (Shallow magma-dominated fluids (SMF) ; Hedenquist et al. 1998; Berger et Silberman 1985 ; Daliran 1999 ; Mehrabi et al. 1999 ; Richards 1995). Ces fluides sont caractérisés par des températures et salinités modérées à élevées, une fO_2 élevée et une acidité faible à modérée. L'origine des métaux et des fluides est similaire aux fluides précédents, mais leur composition est modifiée par des interactions avec les roches de la croûte supérieure, des fluides météoriques et autres fluides crustaux.

- **Les fluides à source multiple** (Multi-source fluids (MSF) ; Barnicoat et al. 1997 ; Bagby et Berger 1985 ; Colvine et al. 1988 ; Wood 1992). Cette famille regroupe une grande variété de fluides et englobe une large gamme de température, une salinité faible à modérée, une fO_2 modérée et une acidité faible à modérée. Ces fluides se sont équilibrés avec de nombreuses sources et peuvent avoir des contributions diverses (métamorphiques, magmatiques et eaux de formation). Les métaux proviennent principalement de la croûte mais des contributions mantelliques sont envisageables lorsqu'elles sont proches des arcs.

- **Les fluides de bassin** (Basinal fluids (BF) ; Hoeve et Quirt 1986 ; Kirkhan 1986 ; Wilde et al. 1989). Ces fluides ont de faibles températures et des salinités très élevées avec le potentiel de transporter de l'or, mais ont une capacité limitée pour former de gros gisements d'or (>100 t). Cependant, ils sont importants pour former d'autres types de dépôts tels que les MVT (Mississipi Valley Type).

Les conditions géodynamiques sont elles aussi classées suivant différents paramètres. 6 groupes sont ainsi définis en fonction de la quantité de plaque subductée lors de la convergence car cela contrôle à la fois la quantité potentielle de matériel accrété et la

taille des arcs magmatiques sur la plaque chevauchante. Les orogènes "consolidés" sont divisés en trois groupes :

- grande fermeture océanique (*large ocean closure,* LOC)
- moyenne fermeture océanique (*moderate ocean closure,* MOC)
- petite fermeture océanique (*small ocean closure,* SOC)

Les orogènes actifs (accrétion et subduction) sont également divisés en trois groupes :

- arcs insulaires (island arcs, IA) : arcs intra-océaniques ou juvéniles
- arcs continentaux (continental arc, CA)
- grands complexes d'arc accrétés (large accretionary-arc complexes, LAAC) tel que l'Alaska.

Les limites de cette classification sont définies arbitrairement et les détails sont donnés dans Leahy et al. (2005).

Afin de pouvoir classifier la totalité des environnements continentaux, il est nécessaire d'ajouter un groupe supplémentaire pour tenir compte des domaines non orogéniques formés par une couverture volcanique ou sédimentaire (bassin intra-cratonique ou trapp volcanique) qui occulte la composition de la croûte sous-jacente.

En prenant en compte tous ces paramètres, certains domaines semblent plus propices à la formation de grands districts aurifères. Les domaines avec les plus forts potentiels sont les grandes fermetures océaniques (LOC), les grands complexes d'arc accrétés (LAAC) et les arcs continentaux (CA), car ils présentent des zones subductées, du volcanisme d'arc et contiennent de grands volumes de roches basiques accrétées ainsi qu'un métamorphisme de faible degré. Selon les mêmes critères, les petites fermetures océaniques ont le potentiel le plus faible car elles ne présentent ni volcanisme, ni terrains accrétés en grande quantité.

Les domaines non orogéniques n'ont pas le potentiel de former des gisements d'or de grande envergure (>100 t) mais ils ont quant à eux le potentiel de former des gisements de type placer.

Ces considérations théoriques sont confrontées à la classification des 181 plus grands gisements d'or au monde en fonction de leur domaine géodynamique de mise en place. Les résultats sont reportés dans le tableau 1.

Tableau 1. Répartition des plus grands gisements d'or mondiaux selon leur domaine géodynamique (Leahy et al., 2005)

Domaine géodynamique	% du total mondial pour la quantité d'or	% du total mondial pour le nombre de gisements
Grande fermeture océanique	57,4 %	46,4 %
Arcs continentaux	28,7 %	31,5 %
Grands complexes d'arc accrétés	6,1 %	10,5 %
Arcs insulaires	5,3 %	7,2 %
Moyenne fermeture océanique	2,1 %	3,3 %
Petite fermeture océanique	0,4 %	1,1 %
Non orogénique	0,0 %	0,0 %

Les données utilisées pour cette classification sont partiellement dérivées de sources commerciales et utilisent 181 gisements qui contiennent un total de 73 286 tonnes d'or. Cependant, le bassin du Witwatersrand compte environ 20 % du tonnage mondial d'or et biaise fortement les résultats. Il est situé dans le bassin d'avant pays de Kalahari en domaine de grande fermeture océanique.

Il est donc clair que les grands gisements d'or mondiaux vont préférentiellement se situer en domaine de grande fermeture océanique (le bloc Panafricain, le bloc de Yilgard, les Altaids) ou dans des arcs continentaux (la Cordillère des Andes). En d'autres termes, plus la subduction est longue, plus les arcs magmatiques sont développés, plus la ceinture de terrain accrété est importante et plus le potentiel est grand pour former un gisement d'or de classe mondiale.

Au sein de ces divers environnements propices à la formation de gisement d'or, il est intéressant de noter que les épisodes minéralisateurs ne se répartissent pas de manière continue au cours des temps géologiques. La distribution temporelle des gisements est bien connue grâce aux techniques de géochronologie isotopique. En effet, il existe une distribution hétérogène des âges de formation des gisements, marqué par deux pics précambriens (2800-2550 et 2100-1800 Ma), une période de non-formation de gisement durant 1200 Ma et une formation continue depuis 600 Ma. Goldfarb et al. (2001) a décrit la corrélation entre la distribution temporelle des gisements et les processus de tectonique des plaques durant le refroidissement progressif de la terre. Il interprète les deux épisodes de formation précambrienne comme étant des épisodes de minéralisation majeurs, formés lors de la convection mantellique influencée par des panaches mantelliques (e.g. Davies, 1995; Ernst, 2007) à l'époque où la terre primitive était plus chaude et qui se corrèlent avec les grandes périodes d'accrétion crustale (Condie, 1998). Ces gisements d'or ont pu être conservés jusqu'à nos jours car ils se situent au sein de larges masses de croûte continentale (cratons) encore préservées de nos jours. A partir du début du Mésoprotérozoïque, le

régime tectonique des plaques évolue vers un style plus régulier et plus proche de l'actuel qui conduit à la formation d'arc volcano-sédimentaires et de croûte océanique qui s'accrètent, formant des ceintures orogéniques en bordure des cratons archéens et protérozoïques. Ces ceintures orogéniques ont été érodées jusqu'à ne retrouver aujourd'hui que les niveaux métamorphiques de haut degré les plus profonds. Cette érosion a donc dû toucher également tous les gisements d'or potentiels contenus dans ces niveaux érodés, ce qui peut expliquer les lacunes de gisement d'âge compris entre 1800 et 600 Ma (Figure 3). Ce phénomène d'érosion touche également les gisements de type porphyre et épithermal, ce qui explique le plus souvent que seuls les gisements récents ont été conservés.

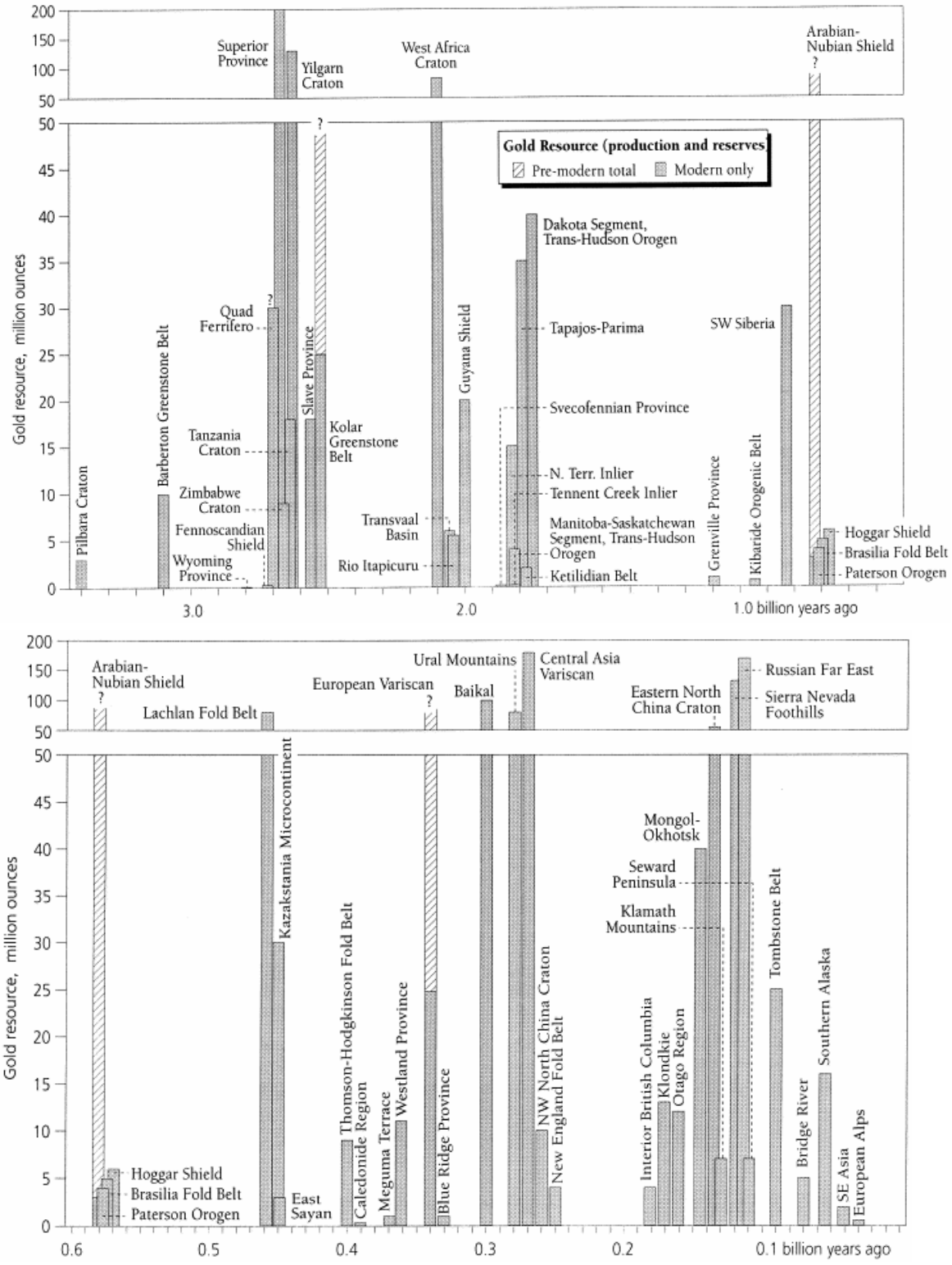


Figure 3. Ressources en or en fonction de l'âge des gisements. Les zones hachurées présentent de grandes incertitudes dans l'estimation de la production dues au fait que certains de ces gisements ont été exploités depuis les temps anciens. (Goldfarb et al., 2001)

Les auteurs ont essayé au cours des temps de classer les différents types de gisement d'or rencontrés. Lindgren (1933) a été l'un des premiers à définir une classification des gisements. Il a ainsi défini les termes :

- « mésothermal » qui s'applique à des gisements formés à des profondeurs comprises entre 1,2 et 3,6 km par des fluides de température comprise entre 200 et 300°C,
- « hypothermal » pour des gisements formés à des profondeurs supérieures à 3,6km à des températures de 300 à 500°C,
- « épithermal » pour les gisements les plus superficiels (0 à 1,2 km).

Ces termes ont ensuite été repris par différents auteurs et détournés de leur signification première. Poulsen (1996) a ainsi montré que l'utilisation faite de ces termes par les auteurs qui ont suivi, n'est plus en accord avec les définitions initiales de Lindgren (1933) et que beaucoup de gisements qualifiés de mésothermaux sont en fait « hypothermaux » selon Lindgren et que la définition de son terme « mésothermal » est plutôt applicable aux gisements de type Carlin, aux porphyres et aux skarns. Le terme « épithermal » est quant à lui maintenant utilisé dans la littérature pour définir un type spécifique de gisements superficiels comportant des veines et des altérations généralement associés à du volcanisme ou du magmatisme sub-volcanique. Les problèmes de nomenclature sont ainsi nombreux dans la littérature. On trouve des classifications de gisement en fonction de la géométrie de la minéralisation, du type de roche encaissante, de l'age et de la localisation du gisement, du type de métaux rencontrés, du processus de formation, etc. Cette profusion de classifications peut avoir pour conséquence la création de confusions entre des gisements de même type mais classés différemment selon les auteurs. Afin de simplifier et d'unifier ces classifications, Groves et al (1998 ; 2003) définit et propose d'utiliser les termes de dépôt d'or orogénique (*orogenic gold deposit*), dépôt d'or à association métallique anormale (*gold deposit with anomalous metal association*) et dépôt d'or lié à des intrusions (*intrusion-related deposit*) (Figure 4).

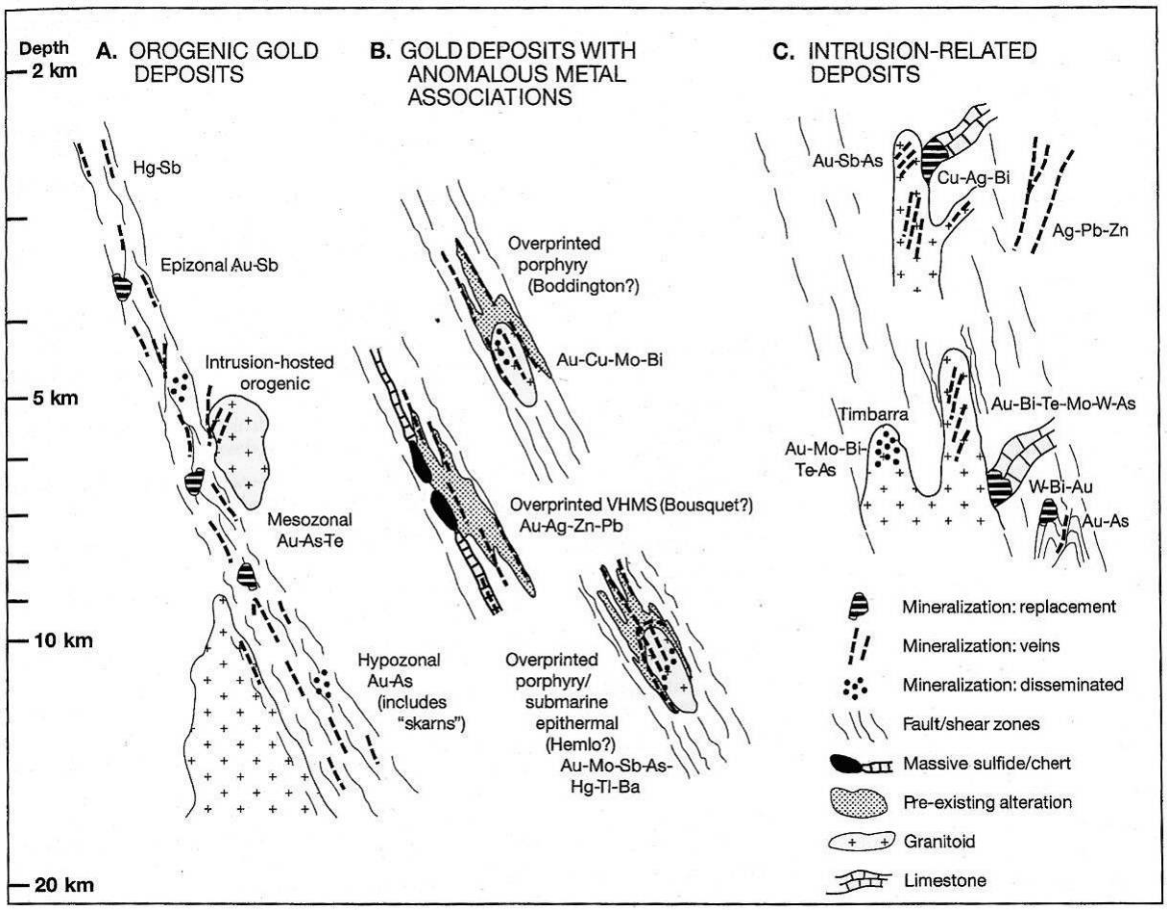


Figure 4. Représentation schématique des environnements crustaux pour les (A) dépôts d'or orogéniques (*orogenic gold deposits*), (B) dépôts d'or à association métallique anormale (*gold deposits with anomalous metal associations*) et (C) dépôts d'or liés à des intrusions (*intrusion-related deposits*) en fonction de la structure et de la profondeur de gisement (Groves et al., 2003; adapté de Groves et al., 1998 et Lang et al., 2000).

2. *Subduction, magmatisme et minéralisation*

Les gisements qui nous intéressent plus particulièrement dans notre cas d'étude sont les minéralisations de type porphyre et épithermal qui se mettent en place préférentiellement en contexte d'arcs (Figure 5) liés à des subductions actives ou "consolidées" (Figure 6).

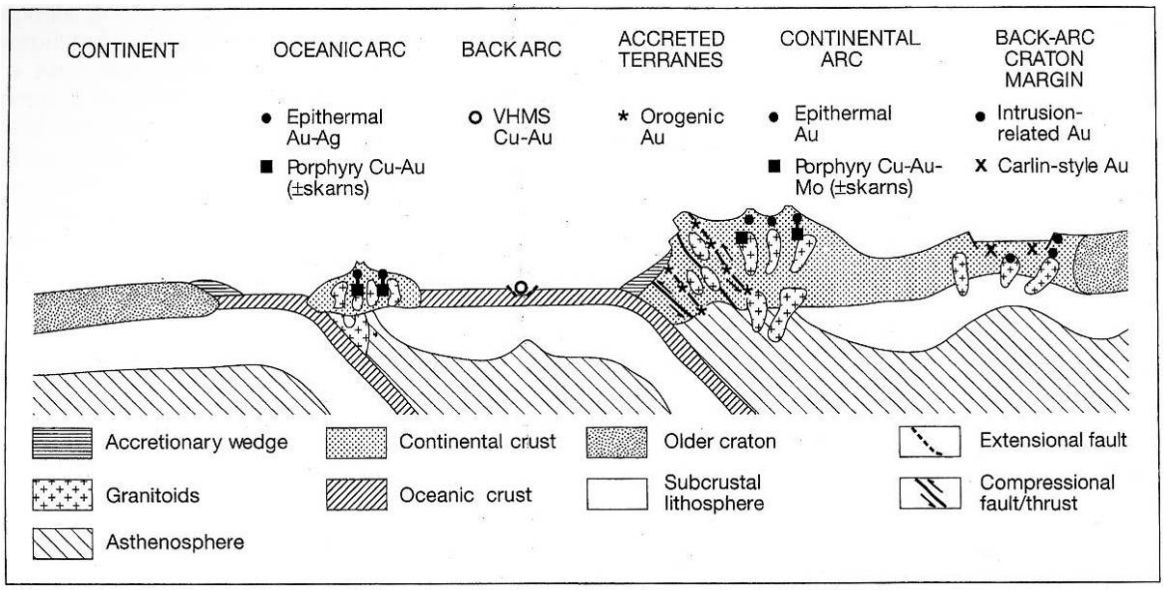


Figure 5. Conditions de formation de différents types de gisement en fonction des conditions géodynamiques (Groves et al., 2003).

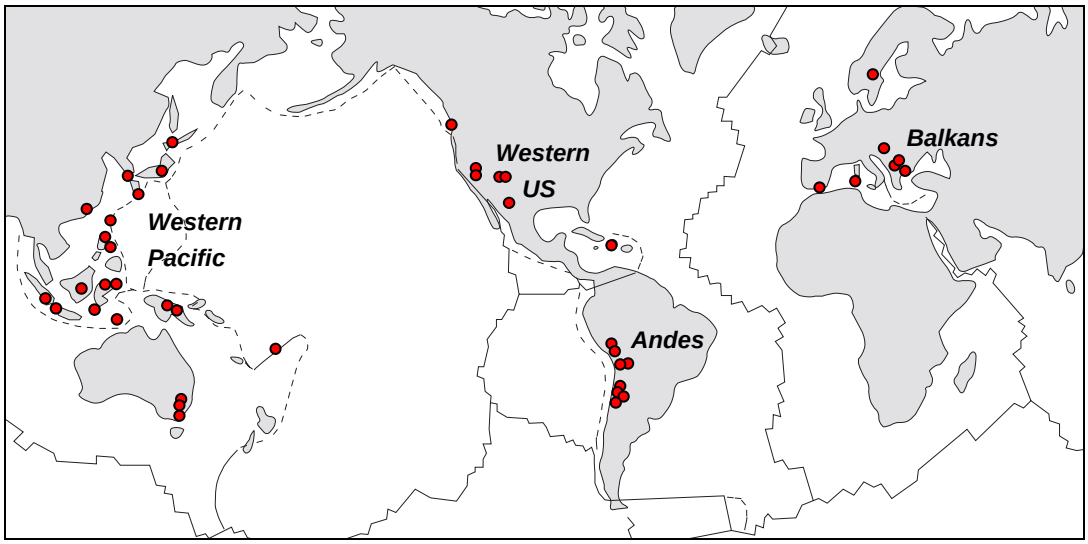


Figure 6. Localisation des gisements épithermaux associés aux gisements de type porphyre (Arribas, 1995; Milési et al., 1999).

Il est devenu classique d'interpréter ces minéralisations comme étant issues d'un magma calco-alcalin provenant d'une fusion partielle des sédiments subductés, du slab et du manteau hydraté par la déshydratation du slab plongeant lors de la subduction. Le magma calco-alcalin incorpore lors de la fusion partielle, des éléments tels que Cl, H_20, et des métaux extraits de la croûte océanique, des sédiments subductés, du manteau et/ou de la croûte continentale qu'il traverse (Hedenquist et Lowenstern, 1994) (Figure 7).

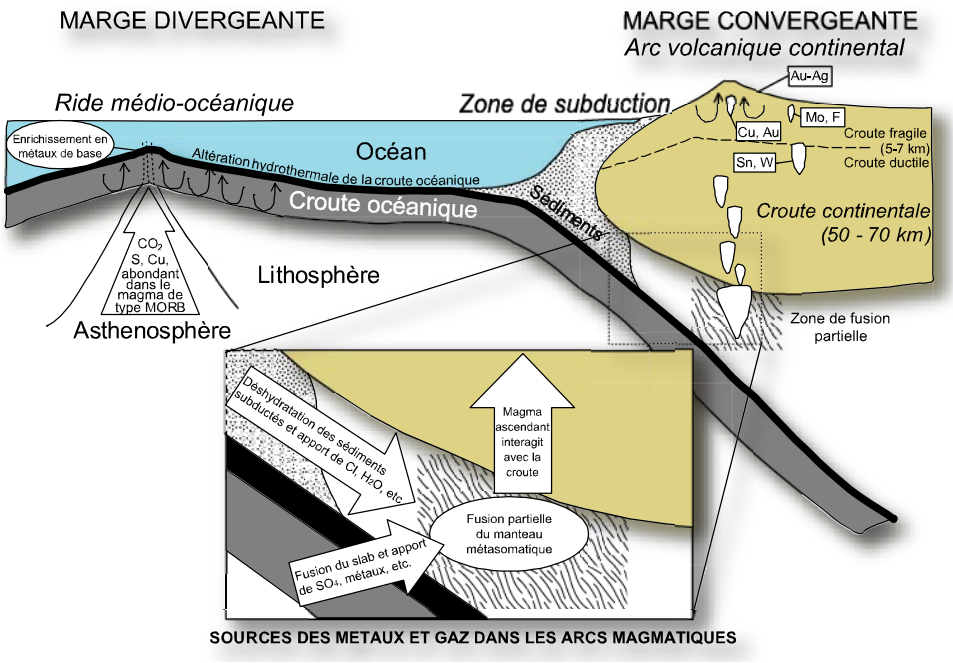


Figure 7. Zone de genèse du magmatisme calco-alcalin en zone de subduction et enrichissement en métaux à partir de différentes sources : manteau, croûte océanique, croûte continentale (d'après Hedenquis et Lowenstern, 1994).

3. Types d'occurrences minéralisées et modèles de mise en place

Les gisements de type porphyre :

Lors de sa remontée, le magma calco-alcalin va subir une cristallisation fractionnée qui va conduire à un enrichissement du liquide silicaté résiduel en éléments tels que Cl, H_2O et en métaux. Lorsque le taux de saturation en H_2O du magma est atteint, une saumure aqueuse se sépare du liquide silicaté, les métaux et les gaz se concentrant préférentiellement dans la phase aqueuse. Cette démixtion crée une surpression de fluide qui provoque une fracturation hydraulique du toit de l'intrusif et de son encaissant direct. Cette fracturation s'exprime sous la forme d'un réseau de fractures denses appelé stockwork. L'ouverture de ces fractures provoque une baisse brutale de pression qui

conduit à l'ébullition du fluide. L'ébullition provoque un partitionnement des éléments entre la phase liquide (métaux et chlorures) et la phase vapeur (composés volatiles). Une partie du stock métal se trouve ainsi concentré dans la phase liquide et précipite au sein des veines du stockwork par déstabilisation des complexes chlorurés. Cet épisode est responsable de la formation des gisements de type porphyre (Lowell et Guilbert, 1970; Sillitoe, 2002).

Les gisements épithermaux :

Aux gisements de type porphyre se trouvent souvent associés des gisements métalliques hydrothermaux superficiels à métaux de base et métaux précieux, appelés gisements épithermaux. Ils sont classés selon deux types, les épithermaux de type high-sulfidation (acide-sulfate) et low-sulfidation (adulaire-séricite) (Heald et al., 1987 ; White et Hedenquist, 1995). Les caractéristiques de ces différents types de gisements associés au même contexte de subduction sont présentées dans le Tableau 2.

Tableau 2. Description des caractéristiques des différents types de gisements associés au contexte de marge convergeante (Arribas, 1995 ; Hedenquist et Lowenstern, 1994 ; Marcoux, 1995 ; Simmons, 1995 ; White et Hedenquist, 1995).

Type de gisement	Porphyre	High-sulfidation (acide-sulfate)	Low-sulfidation (adulaire-séricite)
Métaux	Cu, (Mo, Au)	Au, Cu	Au ou Pb, Zn, Ag
Relation avec le magma	Adjacent ou dans l'intrusion	Au dessus de l'intrusion parente	Distante de la source magmatique ?
Type gîtologique	Stockwork développé dans l'intrusif et l'encaissant	Dissémination et veines	Veines (dissémination peu importante)
Fluide	Hypersalé expulsé du magma	Salinité faible à modérée, pH acide	Salinité très faible, pH neutre
Profondeur	2 à 5 km	1,5 km	1-2 km à la surface
Température	300 à 600°C	<350°C	200 à 300°C

La relation génétique et temporelle entre les porphyres et les épithermaux high-sulfidation est communément démontrée par différents auteurs (Arribas, 1995 ; Hedenquist et al., 1994 ; White et Hedenquist, 1995) et a pu être clairement observée sur le terrain (Figure 8).

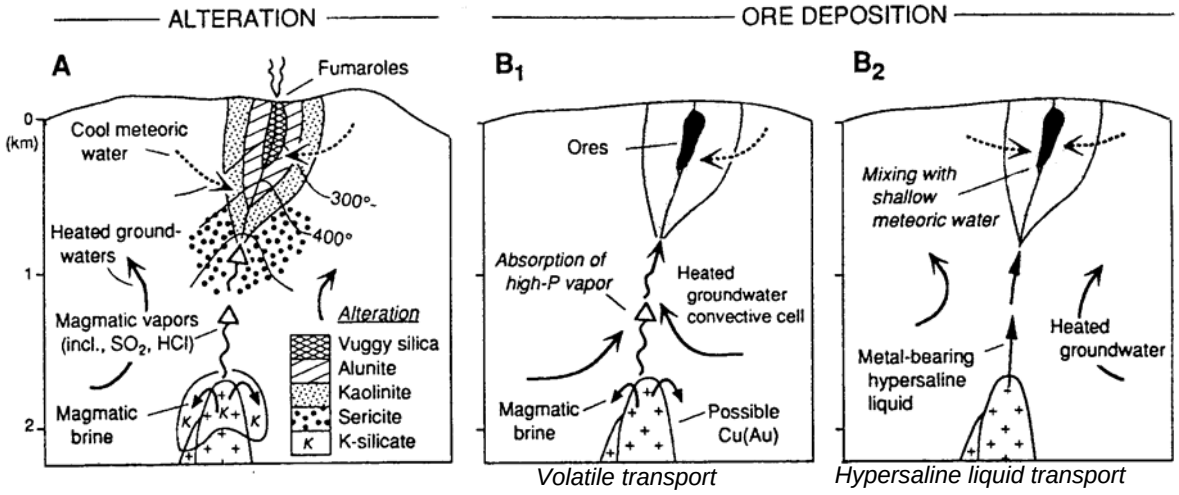


Figure 8. Modèle montrant les deux principales étapes de l'évolution des épithermaux high-sulfidation. A : Stade précoce d'altération argilique dominée par la vapeur magmatique. B1 et B2 : Deux hypothèses génétiques pour la formation des minéralisations. B1= absorption d'une vapeur haute pression dans des cellules de convection d'eau météorique en profondeur, ce qui explique les faibles salinités et le mélange eaux magmatiques et eaux météoriques (Hedenquist, 1995). B2= ascension de la saumure magmatique portant les métaux mélangée à une eau météorique froide peu profonde qui explique les salinités élevées et le mélange eaux magmatiques et eaux météoriques du gisement (Arribas, 1995).

En revanche, la connexion porphyre-épithermal low-sulfidation est supposée car si elle est effective spatialement, aucune relation génétique n'est clairement établie. En effet, les épithermaux low-sulfidation sont spatialement plus éloignés et non directement à la verticale du porphyre, comme le sont les épithermaux high-sulfidation. De plus, les fluides associés à la minéralisation épithermale low-sulfidation subissent une dilution par des eaux météoriques. Cela entraîne une perte des signatures magmatiques classiques (température, salinité, isotopes $\delta^{18}O_{H20}$, δD_{H2O},…) (Giggenbach, 1995), d'où la difficulté d'identifier facilement la source des minéralisations.

Il existe divers modèles de formation de ces gisements (Figure 9 et Figure 10), et chacun admet que la chaleur apportée par le système intrusif génère des cellules de convection qui mettent en mouvement les eaux météoriques ou de bassin voisines. La vapeur d'origine magmatique, provenant de l'ébullition (stade porphyre), remonte vers la surface et se condense dans des niveaux supérieurs sous l'effet d'une baisse de température. A ce niveau, deux phénomènes sont invoqués et décrits (Hedenquist et al., 1992 ; Simmons, 1995) pour expliquer le dépôt des métaux Pb-Zn-Au-Mg dans les gisements low-sulfidation :

- des mélanges avec des eaux météoriques provoquant un déséquilibre et la précipitation de métaux dans des systèmes hydrothermaux.

-

des phénomènes d'ébullition par baisse brutale de pression provoquant un nouveau fractionnement des éléments contenus dans les phases aqueuse et vapeur, pouvant provoquer une nouvelle précipitation des métaux.

Ces deux phénomènes à l'origine de la précipitation des métaux peuvent évidemment s'additionner pour former un gisement.

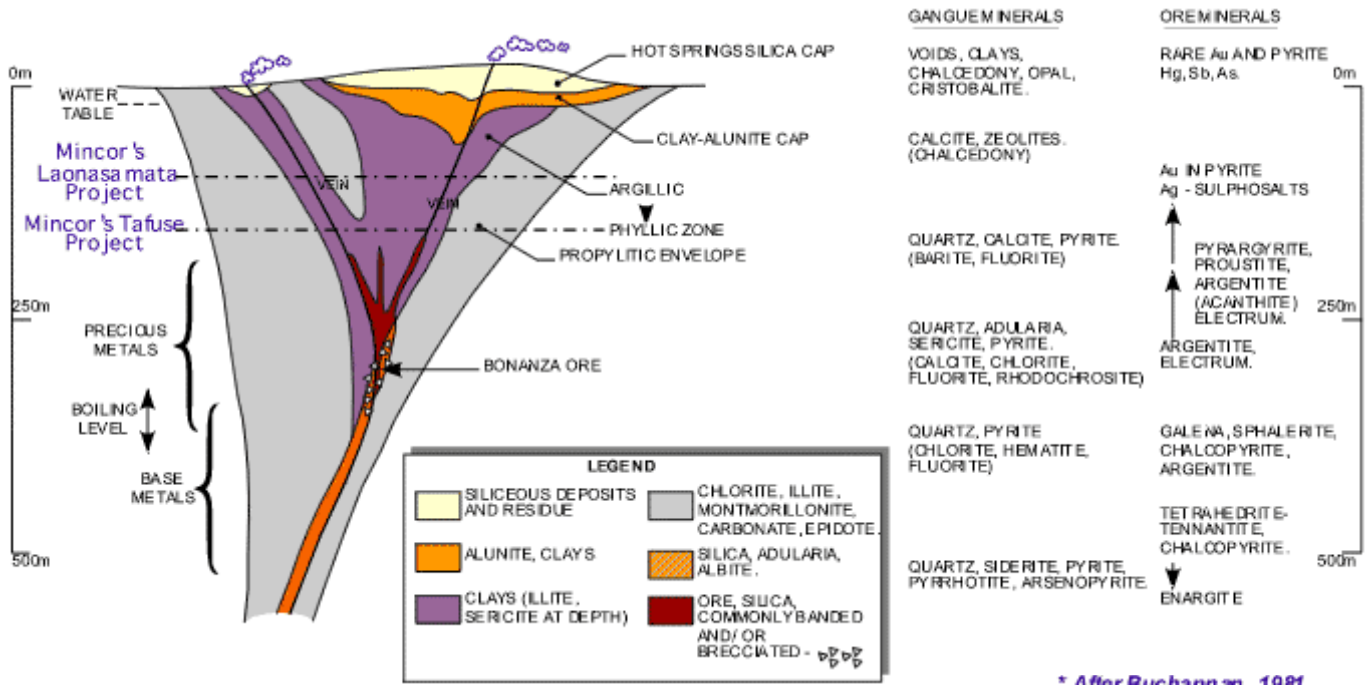
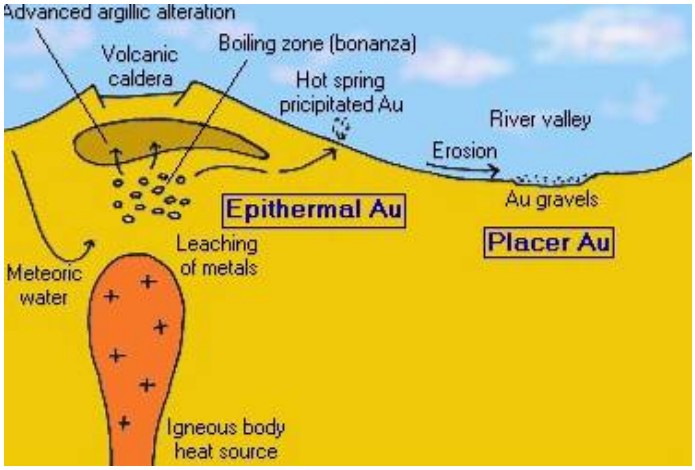
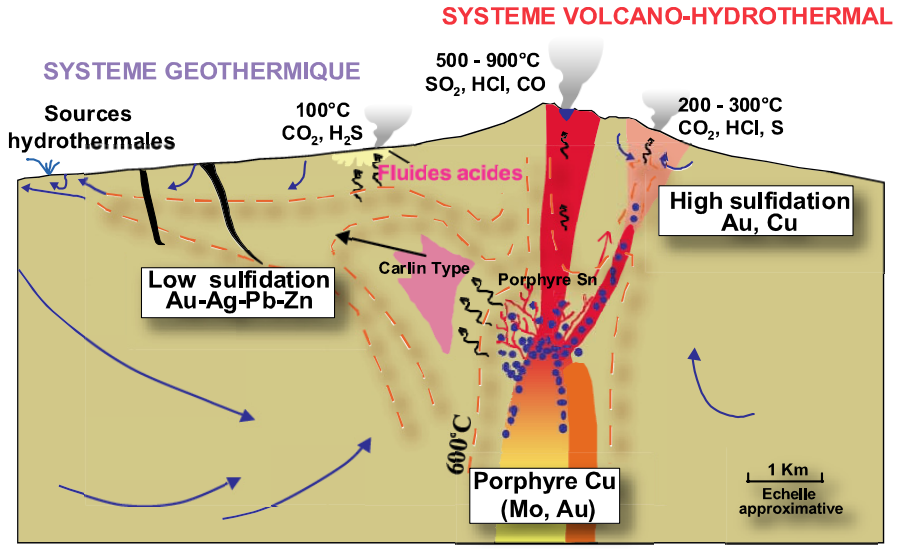


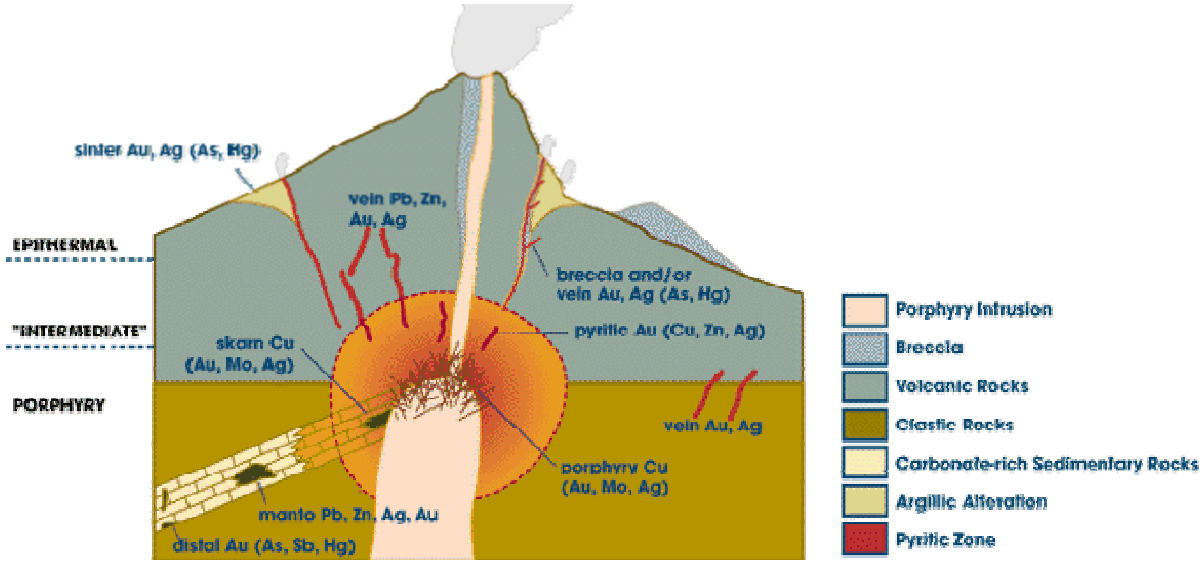
Figure 9. Dépôt de type épithermal low-sulfidation « idéal » (d'après Buchannan, 1981).



(Colley, 1992)



(Hedenquist et Lowenstern, 1994)



(Kirkham et Sinclair, 1996)

Figure 10. Différents modèles de mise en place des minéralisations de type porphyre et épithermal associées.

L'objectif initial du Groupe de Recherche sur le Transfert des Métaux (GDR TransMet) était de déterminer s'il existait des relations spatiales et temporelles entre les différents types de gisement.

Le premier travail a été de trouver une cible d'étude adéquate pour cette étude comportant un porphyre cuprifère et des épithermaux associés spatialement. A travers une collaboration avec l'IGR (Institut Géologique Roumain), l'université de Bucarest et les sociétés minières Roumaines, plusieurs gisements ont été étudiés et ont fait l'objet de travaux de recherche sur des problématiques variables dans les deux principaux districts miniers de Roumanie, Baia Mare (Grancea, 2001; Grancea et al., 2003) et les Monts Apuseni (Milu, 1999 ; André-Mayer, 2000 ; André-Mayer et al., 2001 ; Milu et al., 2004 ; André-Mayer et Sausse, 2007).

Dans l'optique d'étudier la continuité et les relations existant entre les gisements de type porphyre et épithermal neutre, le porphyre cuprifère de Bolcana et les gisements épithermaux de Troita et Magura dans les monts Apuseni en Roumanie ont été sélectionnés car ces gisements sont dans une zone préservée de toute modification importante d'origine métamorphique ou tectonique depuis leur mise en place et qu'ils s'étendent sur une surface très réduite (8 km^2)

Cette définition du type de relation existant entre ces gisements de type porphyre et épithermal passe par la recherche de traceurs de continuité dans les structures, la minéralogie et les fluides constitutifs des différents objets minéralisés.

Cette problématique a ensuite évolué vers une caractérisation très fine des relations temporelles existant entre les différents objets du district. L'objectif étant d'établir ces relations temporelles directement sur les systèmes minéralisés eux-mêmes, le choix du système de datation absolue s'est porté sur le système isotopique Re-Os. Les techniques nécessaires pour effectuer ces analyses existent au CRPG depuis une quinzaine d'années. Cependant, l'application de ce système à l'analyse des sulfures autres que la molybdénite, qui est couramment utilisée (e.g. Markey et al., 1998; Stein et al., 2001; Barra et al., 2005; Wang et al., 2005; Valencia et al., 2006; Wilson et al., 2007), a exigé certaines adaptations et en particulier il a été nécessaire de diminuer le blanc (la quantité de pollution en Re et en Os apportée pendant la chimie), à cause des faibles teneurs en Re et en Os de la plupart des échantillons.

Le système Re-Os qui permet la datation des phases sulfurées minéralisées des gisements du district, possède aussi la capacité de fournir des informations sur la source des métaux qui les composent. Ce système a donc été utilisé avec un double objectif : la datation et le

traçage des sources des minéralisations. En complément de ce traçage isotopique par Re-Os, une étude des sources par analyse isotopique du plomb a été menée conjointement.

Ce mémoire va ainsi présenter les différentes études menées sur cette problématique à travers une première partie qui s'intéresse à décrire :

- Le contexte géodynamique de mise en place des gisements cibles à l'échelle de la chaîne des Carpathes.
- Les caractéristiques structurales et les relations spatiales existant entre les différents objets minéralisés.
- Les caractéristiques géochimiques et minéralogiques des différentes minéralisations étudiées ainsi que des roches encaissantes à cette minéralisation.

La seconde partie de la thèse est davantage orientée sur l'étude isotopique des minéralisations qui permet d'obtenir des informations sur :

- Les relations temporelles existant entre les différents gisements. L'établissement de ces relations chronologiques s'est basé sur l'utilisation du système isotopique Re-Os sur pyrite essentiellement, ce qui a nécessité un développement analytique conséquent.
- La caractérisation des sources des métaux associés aux gisements par l'utilisation croisée de deux systèmes Re-Os et Pb-Pb.

Ces différentes informations sur la nature, la structure, l'âge et les sources de ces gisements seront ensuite discutées dans une troisième partie ayant pour objectif de replacer ces différentes observations dans le contexte et les connaissances existant sur ces différents environnements, et tenter de répondre aux questions initiales posées par le Groupe De Recherche sur le Transfert des Métaux, à savoir s'il existe des relations spatiales, temporelles et génétique entre les différents gisements.

Enfin, la dernière partie de ce mémoire apportera une conclusion sur les apports et les limites des différentes méthodes d'études employées au cours de cette thèse, ainsi qu'une ouverture vers de nouvelles questions suscitées aux vues des conclusions apportées par cette étude.

Partie 1 :

Présentation géologique, géochimique et structurale du secteur d'étude :

Les gisements de Bolcana, Troita et Magura

I. CONTEXTE GEOLOGIQUE ET GEODYNAMIQUE GENERAL

1. La chaîne des Carpathes et le bassin pannonien

Le travail présenté dans ce mémoire s'appuie sur l'étude de minéralisations associées au volcanisme néogène des Monts Apuseni. Cette région constitue une partie de la chaîne des Carpathes formée lors de l'orogenèse alpine. Elle sépare le bassin pannonien à l'ouest du bassin transylvanien à l'est. Ces deux bassins étant principalement constitués en surface de dépôts d'âges Néogène à Quaternaire (Figure 11).

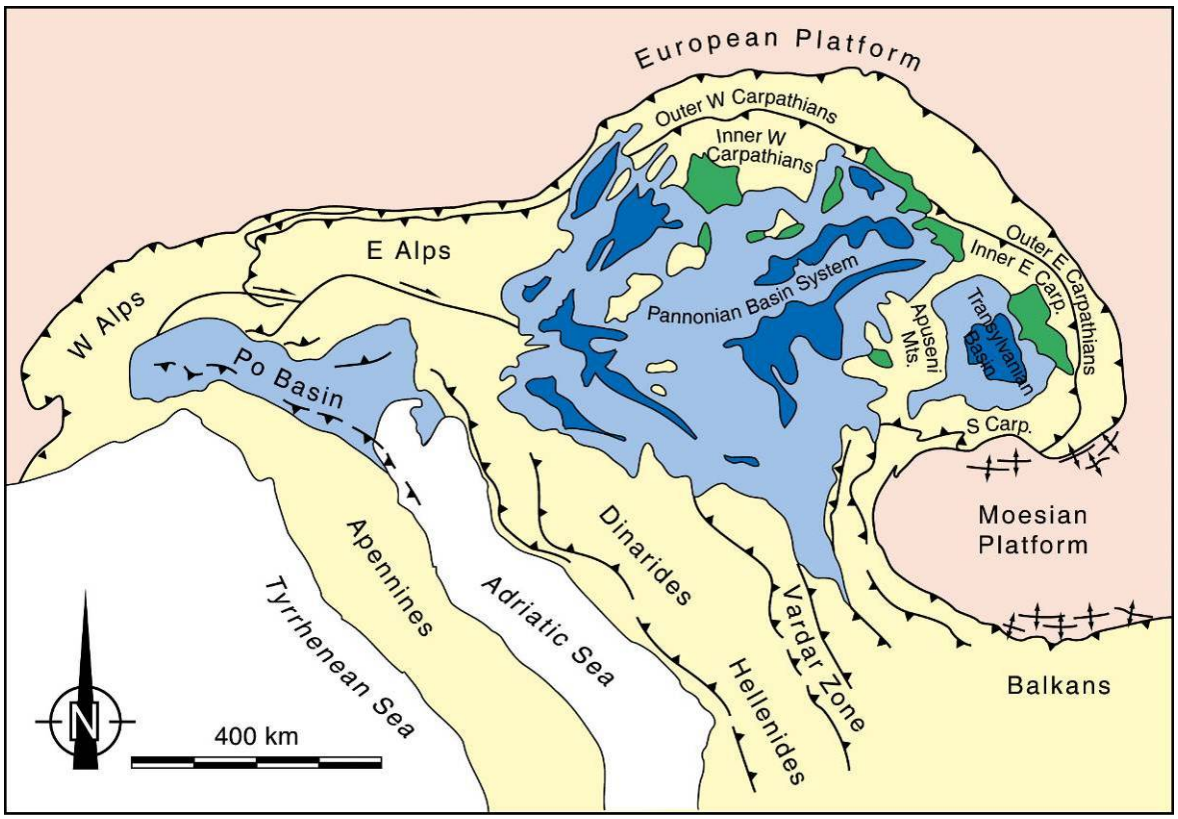


Figure 11. Principaux éléments tectoniques de la chaine Alpes-Carpathes-Balkan-Dinarides. En jaune, arc orogénique alpin; en bleu clair, remplissage de bassin néogène; en bleu foncé, remplissage de bassin quaternaire; en vert, volcanisme néogène.

La chaîne des Carpathes est la prolongation orientale de la chaîne des Alpes, toutes deux se sont formées suite à la convergence entre le continent africain et le continent européen durant la fermeture de l'océan Téthys (Figure 12).

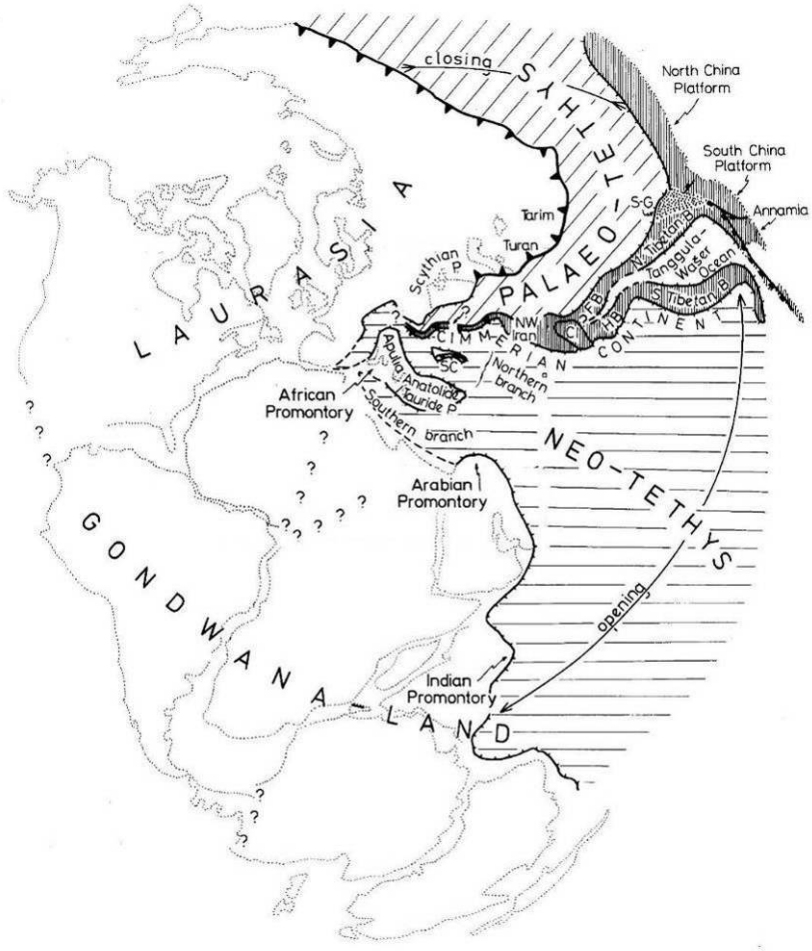


Figure 12. Reconstruction de la Pangée au Lias montrant la localisation et les relations structurales entre la Laurasia, la Palaeo-Téthys, le continent Cimmérien, la Néo-Téthys et le Gondwana (Sengor et al., 1984)

Cette zone a été étudiée depuis plus d'un siècle et il existe une quantité d'informations et de données géologiques, géochimiques et géophysiques très importante.

Les premiers jalons dans la compréhension de la géologie de cette région sont la reconnaissance par Lugeon (1903) des structures en nappes formant les Carpathes et l'interprétation des décrochements cénozoïques des bassins de flysch sur le craton Est Européen par Uhlig (1907). Stille (1953) fit la relation entre le volcanisme néogène de l'Est des Carpathes et la subduction de la croûte continentale. Par la suite, Roman (1970) identifia la subduction océanique au Sud des Carpathes et Bleahu et al. (1973) publia la première interprétation en terme de plaque tectonique de l'ensemble de la chaîne. Mahel (1974) réalisa une première carte tectonique des Carpathes et des Balkans encore largement utilisée de nos jours. Burchfiel (1980) mit en évidence la relation étroite qui lie l'évolution dynamique de l'est des Alpes, des Carpathes et du bassin pannonien. Enfin en 1984, Sandulescu publia un ouvrage de synthèse sur la géologie de la Roumanie

Depuis, les études n'ont pas cessé, les techniques d'étude ont évolué et de nouveaux outils sont disponibles, mais de nombreux modèles concernant l'explication de la géométrie actuelle et l'histoire géologique des Carpathes sont encore largement débattus. Cependant les auteurs s'accordent sur certains points :

(i) Le bassin pannonien est constitué de blocs distincts (Figure 13). Au début du Miocène (~24 Ma), ces blocs ont commencé à se déplacer selon un mouvement relatif opposé. Le bloc Alcapa, situé au nord d'un linéament traversant la Hongrie ("Mid-Hugarian lineament") subit un mouvement de sens anti-horaire, (Marton et Marton, 1996; Marton, 2000), alors que le bloc Tisia (aussi appelé bloc Tisza ou Tisia-Dacia) (Csontos et al., 1992; Csontos, 1995) commence à tourner dans le sens horaire (Patrascu et al., 1994; Panaiotu, 1998)

(ii) Suite à cet épisode, entre le début et la moitié du Miocène (24 - 16,5 Ma), la tectonique est caractérisée par des mouvements de translation de ces deux blocs vers le Nord-Est et l'Est et par une collision du bloc Alcapa avec le continent Européen (Royden, 1988; Horvath, 1993; Sandulescu, 1988).

(iii) Durant le Miocène moyen (16,5 - 11 Ma), un nouveau changement apparaît dans le mouvement de ces blocs. Le bloc Tisia subit un rapide mouvement de rotation de sens horaire (environ 70°) dans la période entre 14,5 et 12 Ma (Panaiotu, 1999). Durant cette période, seule la partie Nord du bloc Alcapa (connue sous le nom de bloc Zemplin) subit un mouvement de rotation anti-horaire d'environ 20 à 50° (Panaiotu, 1998; Marton et al., 2000).

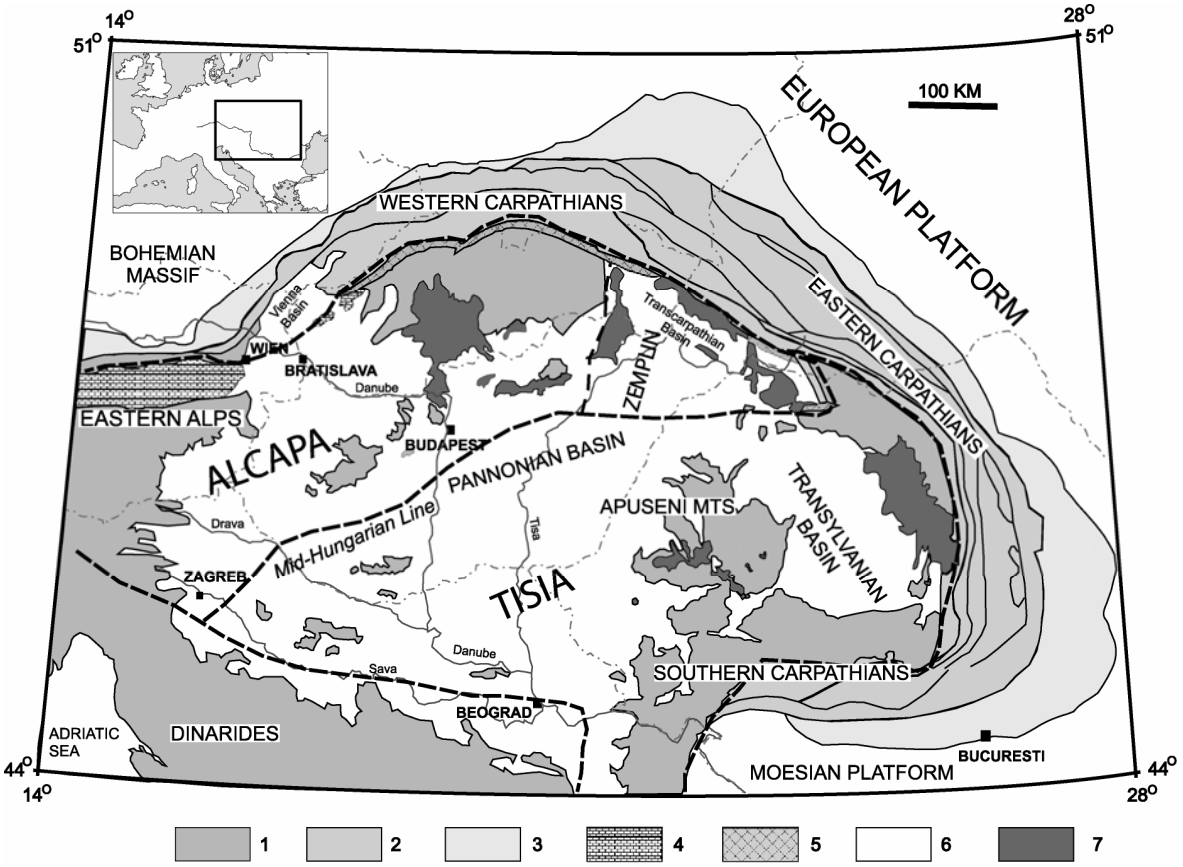


Figure 13. Carte géologique de la chaine des Carpathes et du bassin pannonien montrant les limites des blocs intra-carpathiques. 1: Dinarides et arc Carpatho-Alpin intérieur; 2: Ceinture de flysch Carpatho-Alpine; 3: Ceinture molassique de la chaîne des Carpathes; 4: Carbonates alpins; 5: Ceinture d'écaille tectonique; 6: Dépôts sédimentaires néogène à quaternaire; 7: Roches volcaniques calco-alcalines.

Tous ces mouvements et leur cinématique de rotation ont été confirmés par des données paléomagnétiques (Krs et al., 1996) et des mesures de paléocontraintes (Nemcok et al., 2007).

Les phénomènes évoqués, et débattus, pour expliquer l'évolution géodynamique et volcanique de cette région sont une subduction classique (Wortel et Spakamn, 2000 ; Gvirtzman, 2002) parfois associée à un retrait et un détachement du slab (Linzer, 1996 ; Mason et al., 1998 ; Bielik et al., 2004) et/ou une délamination de croûte continentale (Chalot-Prat et Girbacea, 2000 ; Knap et al.,2005). Ces auteurs s'appuient sur des données gravimétriques, sismiques et géochimiques.

La Figure 14 représente une image du scénario géodynamique du système de la chaîne des Carpathes et du bassin pannonien durant la fin du Cénozoique. Ce modèle de Cloetingh et al. (2005) fait une synthèse de ces différentes hypothèses et représente la subduction et le retrait du slab qui est stoppé au fur et à mesure du détachement et de la

fragmentation progressive de la croûte plongeante. Sur cette figure sont également représentés les mouvements verticaux et latéraux de la croûte ainsi l'amincissement crustal au cœur du bassin Pannonien accompagné d'une remontée asthénosphérique qui permet de maintenir un flux thermique relativement important dans le bassin.

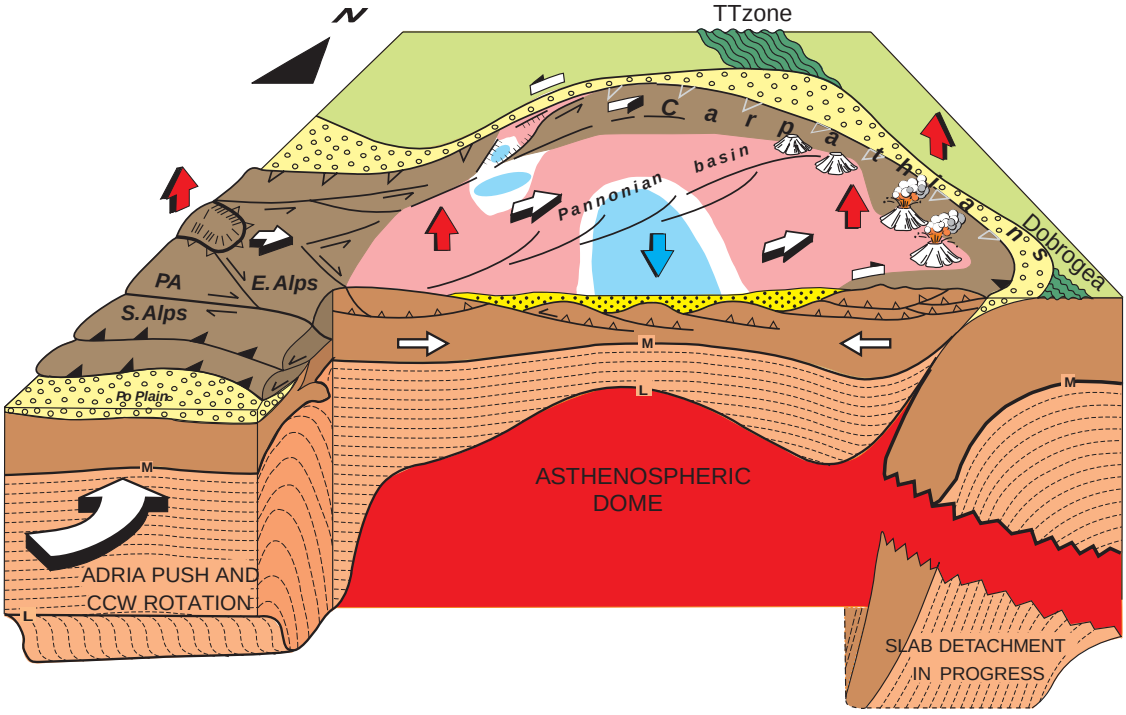


Figure 14. Scénario géodynamique du système de la chaîne des Carpathes et du bassin pannonien durant la fin du Cénozoique (explications dans le texte) (Cloetingh et al., 2005).

2. *Les monts Apuseni*

Concernant la région des Monts Apuseni, certains indices confirment la cinématique de rotation des différents blocs. En effet, la présence d'ophiolites jurassiques dans les monts Apuseni a été interprétée par Bortolotti et al. (2002) comme étant un marqueur de ce déplacement et permet de replacer leur position au niveau de l'ancien front de subduction à la fin du Jurassique (Figure 15 et Figure 16).

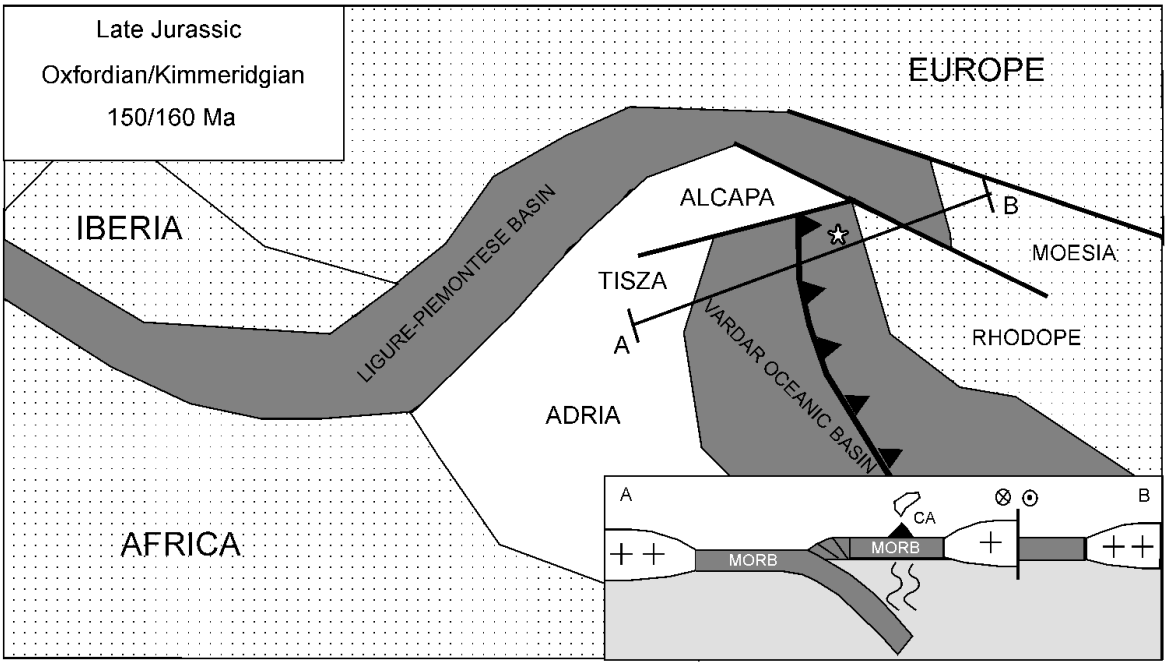


Figure 15. Tentative de reconstruction géodynamique de la connexion entre les bassins océaniques Liguro-Piémontais et Vardar à la fin du Jurassique. L'étoile indique la localisation supposée du complexe ophiolitique des monts Apuseni (Bortolotti et al., 2002).

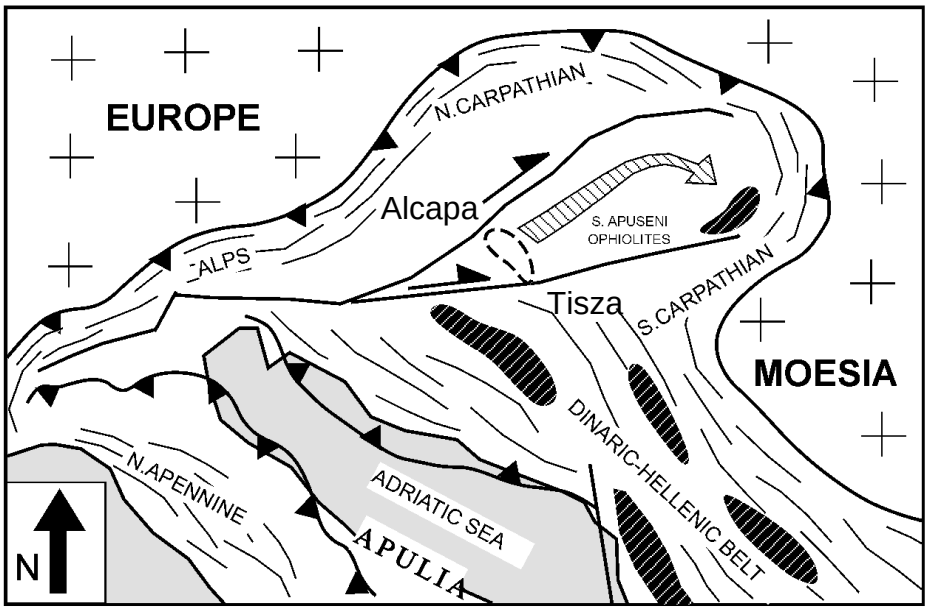


Figure 16. Schéma des structures tectoniques de la chaîne des Alpes et Carpathes. La trajectoire probable des ophiolites du sud des monts Apuseni durant le Néogène est indiquée sur la carte. Les failles décrochantes bordant le bloc de Tisia sont aussi indiquées (Bortolotti et al., 2002).

De plus, Seghedi et al. (2004) suggère que la cinématique de rotation d'âge Néogène à Quaternaire des blocs Alcapa et Tisia est responsable du volcanisme néogène des monts Apuseni et de sa transition d'un pôle calco-alcalin typique vers un pôle calco-alcalin adakitique. Il en conclut qu'il serait relié à une fusion de la croûte inférieure et/ou d'un manteau supérieur enrichi, suite à une décompression provoquée par un régime extensif durant la rapide rotation du bloc Tisia au Miocène moyen (Figure 17).

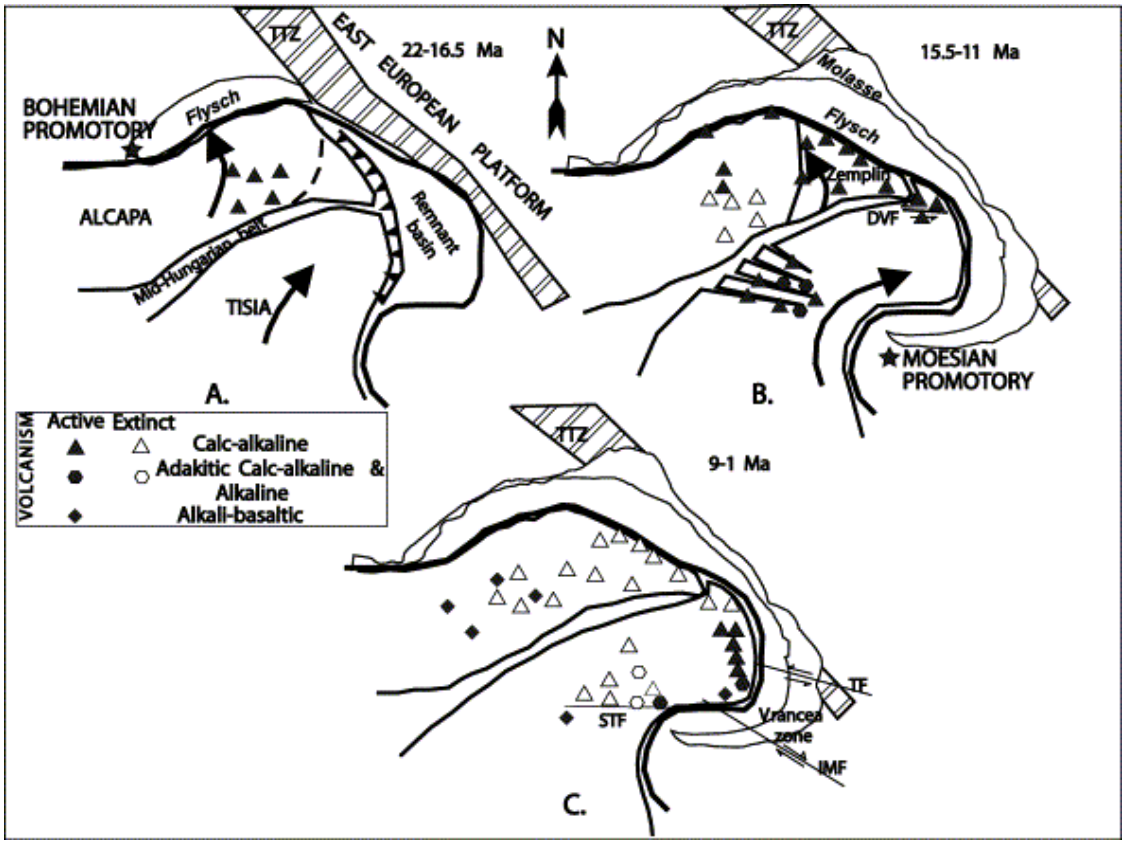


Figure 17. Trois schémas montrant un modèle de reconstruction géotectonique mettant en relation les principaux événements tectoniques et l'activité volcanique de la région Carpatho-Pannonienne. TTZ= Zone de Tornquist–Teyssere; DVF= Faille de Dragos Voda; STF=S Faille Transylvanienne Sud; TF=Faillle de Trotus; IMF= Faille Intra Moesienne (Seghedi et al., 2004).

LEGEND

SEDIMENTARY DEPOSITS

- Quaternary
- Pannonian
- Sarmatian
- Badenian
- Lower Miocene
- Upper Cretaceous - Paleocene
- Upper Cretaceous
- Lower Cretaceous
- Upper Jurassic - Lower Cretaceous
- Upper Jurassic

IGNEOUS ROCKS

Pliocen Quaternary

- Alkaline rocks; trachyandesite

Neogene magmatism (Badenian - Pannonian)

- Rocks with alkaline features: trachyandesites, basaltic trachyandesites - microdiorites
- Medium - to High K calc-alkaline andesites and adakite-like rocks: basalt andesites, andesites, quartz andesites, dacites; 1-volcanoclastic rocks and lava flow; 2-necks and shallow subvolcanic bodies; 3-breccia bodies
- Volcano-sedimentary formation

Upper Cretaceous - Paleocene magmatism

- Intrusions: diorites, quartz diorites, granodiorites and their porphyry varietes
- Extrusive rocks: volcaniclastics and lava flow

Mesozoic ophiolites (Jurassic - Lower Cretaceous)

- 1-Spilites (in Fenes Nappe); 2-basalts (B) in Cris Nappe
- Calc-alkaline series: 1-Porphyric basalts, andesites, dacites, rhyolites as piroclastics and flow 2-Eocretaceous intrusions rocks (dykes and bodies): diorires, granodiorites, tonalites, andesites dacites and rhyolites
- Tholeitic series 1-aphanitic intersertal basalts, anamesite, dolerite; 2-gabbros

PRE-ALPINE BASEMENT

- Undifferentiated formations

- Geological boundarys
- Thrusts
- Faults

GENETIC TYPES OF ALPINE DEPOSITS AND OCCURENCES

NEOGENE METALLOGENY

1. Porphyry Copper Systems
   - porphyry copper
   - porphyry copper associated with epithermal veins
2. Hydrothermal
   - veins
   - stockwork - breccia pipe
   - impregnation
   - replacement
3. Sedimentary
   - placer gold

UPPER CRETACEOUS - PALEOGENE METALLOGENY

- pyrometasomatic (thermal recrystallization, skarns)
- porphyry copper
- veins

MESOZOIC METALLOGENY

- Liquid magmatic
- Hydrothermal: veins and/or stockworks
- volcano-sedimentary (lenses)

ORE DEPOSITS AND OCCURENCES ASSOCIATED TO ALPINE MAGMATISM

ORE DEPOSITS AND THEIR MAIN ELEMENTS

ORE DEPOSITS ASSOCIATED TO NEOGENE MAGMATISM

1 - Afinis: Au, Ag, Te (Pb, Zn, Cu)
2 - Valea Lacului: Pb, Zn, Au, Ag
3 - Rosia Poieni: Cu, Au, Mo
4 - Tarina: Au, Ag
5 - Vartop: Au
6 - Cetate: Au, Ag
7 - Carnic: Au, Ag
8 - Bucium Rodu: Au, Ag
9 - Contu: Au, Ag
10 - Vulcoi - Corabia: Au, Ag
11 - Bucium Tarnita: Cu, Au
12 - Arama: Cu, Au, Ag, Pb, Zn (Ge)
13 - Botes: Au, Ag
14 - Babuia: Hg
15 - Izvorul Ampoiului: Hg
16 - Breaza: Au, Ag
17 - Hanes: Au, Ag; Pb, Zn, Cu
18 - Larga: Au
19 - Fata Baii - Larga: Au, Ag, Te; Au, Ag, Pb, Zn
20 - Metesan: Pb, Zn (Au, Ag)
21 - Baba: Pb, Zn
22 - Almas - Dl. Negrii: Au, Ag (Pb, Zn)
23 - Muncaceasca E: Au, Ag; Pb, Zn, Cu
24 - Popa - Stanija: Au, Ag, Te, Pb, Zn, Cu
25 - Muncaceasca W: Cu, Au
26 - Borzesti: Au, Ag
27 - Stanija - V. Tisei: Au, Ag (Pb, Zn)
28 - Valea Tisei: Cu, Au
29 - Remetea: Cu
30 - Colnic: Cu, Au
31 - Sacaramb: Au, Ag, Te (Pb, Zn)
32 - Bocsa - Sacaramb: Pb, Zn
33 - Coranda: Pb, Zn, Au, Ag
34 - Hondol: Au, Ag
35 - Paraul lui Avram: Cu, As
36 - Magura: Au, Ag; Pb, Zn
37 - Bolcana: Cu, Au
38 - Troita: Pb, Zn, Au, Ag
39 - Trestia: Au, Ag
40 - Baita Craciunesti: Au, Ag, Pb, Zn
41 - Voia: Cu, Au
42 - Draica; Au, Ag
43 - Valisoara: Au, Ag; Pb, Zn
44 - Cordurea: Au, Ag, Te
45 - Cainel: Au, Ag
46 - Hartagani: Au, Ag; Pb, Zn
47 - Valea Morii: Cu, Au
48 - Ruda - Barza: Au, Ag; Pb, Zn, Cu
49 - Bradisor: Au, Ag
50 - Musariu: Cu, Au, Ag
51 - Magura Tebei: Au, Ag
52 - Caraci: Au, Ag; Pb, Zn
53 - Bratosin: Au, Ag, Pb, Zn
54 - Talagiu: Cu, Au
55 - Rastoci: Au, Ag
73 - Deva Cu, Au, Mo

ORE DEPOSITS ASSOCIATED TO UPPER CRETACEOUS MAGMATISM

56 - Magureaua Vatei
57 - Rompi - Ioneasca Cu, Au
58 - Bulza Pb,Zn (Au, Ag)

ORE DEPOSITS ASSOCIATED TO MESOZOIC OPHIOLITES

59 - Ciungani: Ni
60 - Cazanesti Ciungani: Fe, Ti, V, Ni; Cu
61 - Almas Saliste: Fe, Ti, V; Cu
62 - Dl. Mare: Pb, Zn, Cu (Au, Ag)
63 - Cerbia: Mo
64 - Pietris: Cu
65 - Savarsin: Mo
66 - Almasel: Cu
67 - Rosia Noua: Cu
68 - Cazanesti: Cu
69 - Vorta: Pb, Zn (Au, Ag)
70 - Tamasesti: Mn
71 - Parnesti: Mn
72 - Soimus - Buceava: Mn

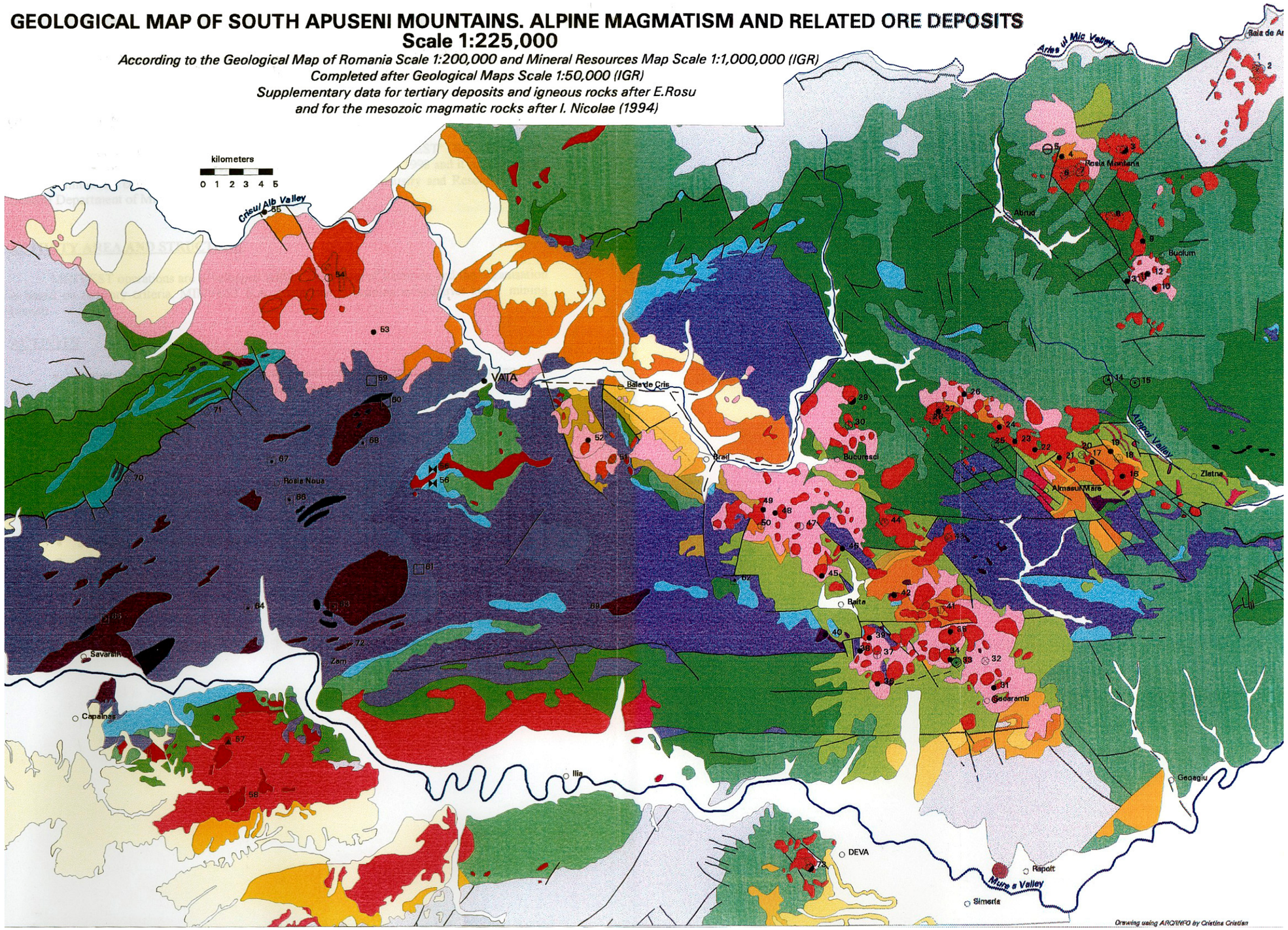


Figure 18. Carte géologique du sud des monts Apuseni.

3. Volcanisme Néogène et minéralisations dans les monts Apuseni

Les monts Apuseni, dans lesquels est localisé notre secteur d'étude, présentent une histoire complexe initiée par la mise en place de séries ophiolitiques durant le Jurassique et le Crétacé Inférieur. Par la suite, à partir du Crétacé Supérieur jusqu'au Pliocène, plusieurs phases magmatiques successives intrudent ces ophiolites et se manifestent par la mise en place de roches plutoniques et volcaniques. Ces différentes formations sont intercalées avec des formations sédimentaires datées du Jurassique Supérieur jusqu'au Quaternaire. A ces différentes phases est associé toute une série de gisements métalliques localisés sur la Figure 18.

L'évolution de l'activité volcanique Néogène depuis le Badenien jusqu'au Pliocène est marqué par plusieurs séquences qui peuvent être regroupées selon leur régime tectonique, leurs caractères pétrochimiques, leur âge et la présence de processus métallogéniques.

Les plus importantes activités volcaniques ont pris place durant le Badenien, Sarmatien et Pannonien (Borcos, 1968). Les produits intrusifs et extrusifs générés sont associées à des formations volcano-sédimentaires qui permettent d'établir de bonnes corrélations à l'échelle régionale.

Il a été démontré qu'à la fin du Badénien et du Sarmatien, des processus métallogéniques se mettent en place, les plus importants correspondant à la phase de volcanisme andésitique de Brad-Sacaramb (Ghitulescu et Socolescu, 1941; Borcos, 1968).

La première phase métallogénique, au Badénien, se manifeste assez localement et elle est associée à des dacites, des rhyodacites et des andésites quartziques. Les minéralisations correspondent à des dépôts de type épithermaux, principalement aurifères. Ils sont constitués principalement d'or natif, de sulfosels d'or-argent et, seulement en faible quantité, de quelques métaux de base. Les gisements représentatifs de cette phase appartiennent à deux districts, Rosia Montana-Contu et Baita-Cainel-Draica.

La seconde phase métallogénique sarmatienne est la plus importante. Elle est associée à des structures sub-volcaniques de composition andésitique, dioritique et dioritique quartzique. Ces structures sub-volcaniques sont reliées en profondeur à de grands batholites mis en évidence par des données géophysiques. Les structures sub-volcaniques auxquelles sont associés les gisements représentent des protubérances de ces corps sous-jacents et forment une transition vers les structures volcaniques. La présence de ces batholites en profondeur génère un important apport de chaleur qui se traduit par de

forts gradients géothermiques et par une grande perméabilité tectonique. La présence conjuguée de ces différents paramètres est un élément qui explique la localisation et l'accumulation de gisements de type porphyre et épithermal dans ces zones (Figure 20).

En fonction des différentes zones de mise en place et de leur érosion, les minéralisations et les relations entre les gisements ne s'expriment pas de la même manière. Dans certains cas, la zone supérieure du porphyre peut être érodée et recoupée par une altération épithermale comme cela peut être le cas à Rosia Poieni, dans d'autres cas, la zone apicale des structures du porphyre cuprifère affleure en surface ou se situe proche de celle-ci à 50 ou 100 m de profondeur. Ces structures peuvent être recoupées ou bordées par des veines à or ou métaux de bases de systèmes épithermaux le plus souvent neutres (Valea Morii, Tarnita et Bolcana) (Figure 19). Parfois, certains porphyres reposent à des profondeurs plus importantes comprises entre 400 et 800 m (Musari, West Muncaceasca, Talagiu, Voia).

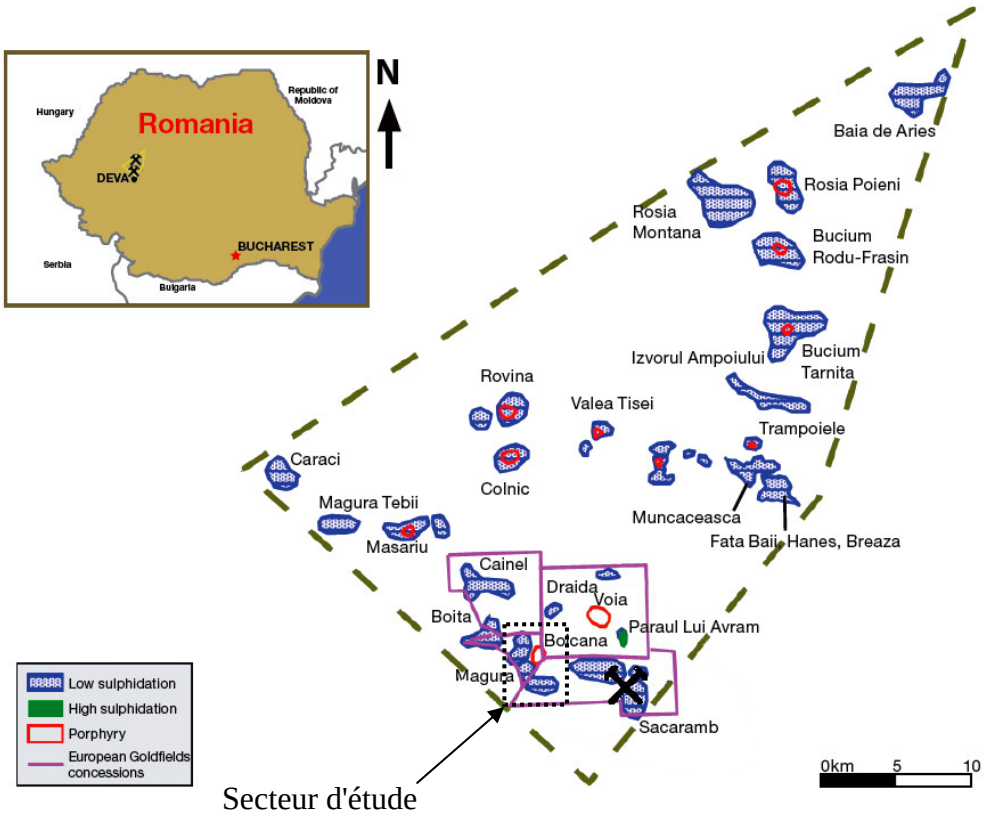


Figure 19. Carte de la répartition des différents types de gisements de la région sud des Monts Apuseni (dénommée aussi Quadrilatère aurifère). Le secteur étudié contenant les gisements de type porphyre de Bolcana et épithermaux neutres (low sulphidation) de Troita et Magura est représenté en pointillés sur la carte (Source: European Goldfields Ltd.).

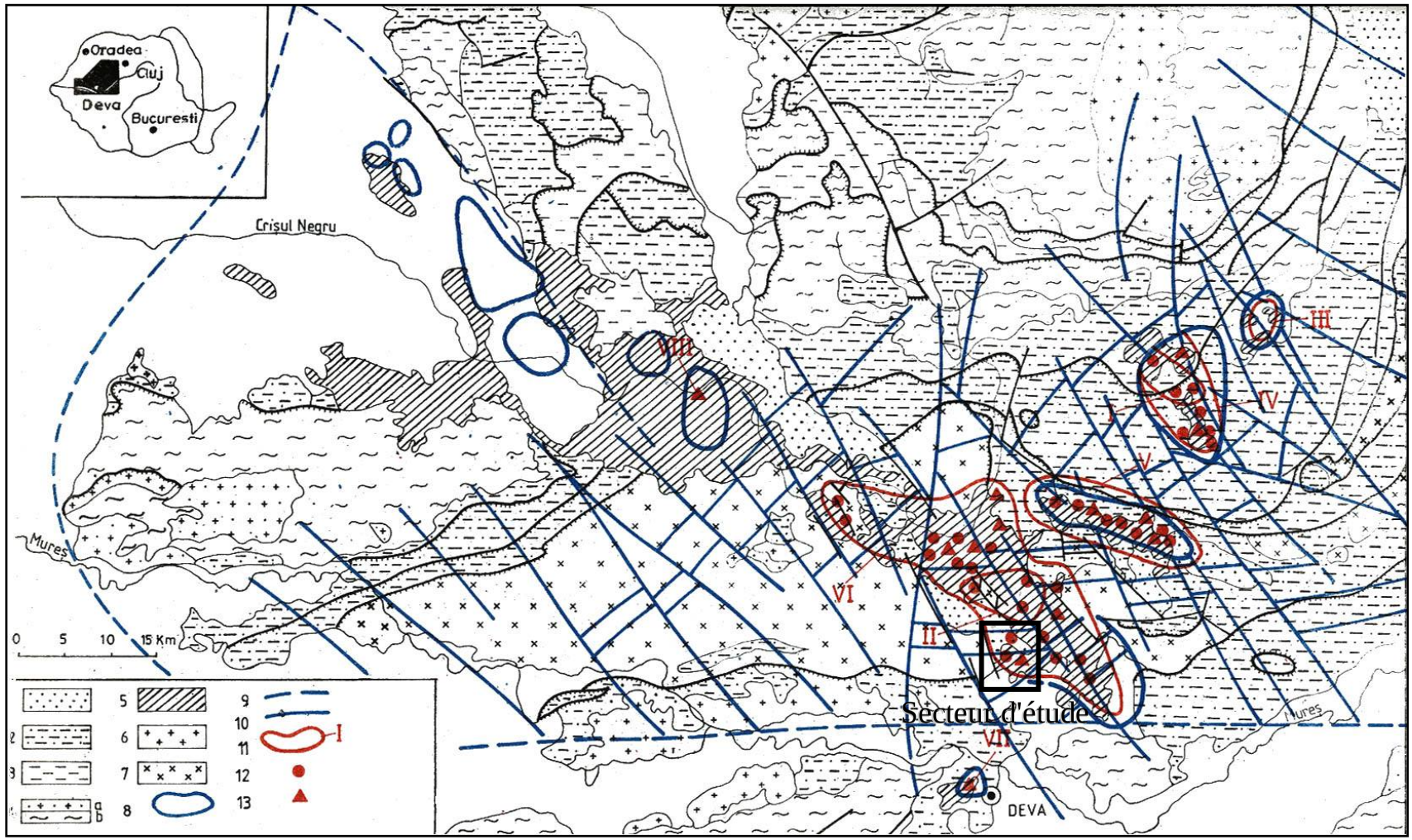


Figure 20. Volcanisme néogène et districts métallogéniques dans la région des monts Apuseni (Borcos, 1994).

1. Molasse tertiaire ; 2. Couverture sédimentaire mésozoïque ; 3. Formations sédimentaires permiennes ; 4. Formations métamorphiques ; 5. Volcanisme néogène ; 6. Magmatisme crétacé sup. – paléocène ; 7. Ophiolites mésozoïques et roches d'arc magmatiques ; 8. Plutons et intrusions néogènes (données géophysiques) ; 9. Failles régionales majeures ; 10. Failles ; 11. Districts métallogéniques (I. Rosia Montana-Contu, II. Cainel-Draica, III. Baia de Aries, IV. Bucium, V. Zlatna, VI. Brad-Sacaramb, VII. Deva, VIII. Talagiu); 12-13. Localisation des principaux gisements épithermaux (12) et porphyres cuprifères (13) (Borcos, 1994).

4. Contexte géologique du secteur étudié

La région des monts Apuseni, présente donc de nombreuses intrusions andésitiques d'âge Néogène dans lesquelles sont décrits et exploités de nombreux gisements hydrothermaux de type porphyre et épithermal low-sulfidation (Borcos et al., 1983; Udubasa et al., 1992).

La zone minière de DEVA (Monts Apuseni, Roumanie) présente une association spatiale entre un porphyre (Bolcana) et plusieurs minéralisations épithermales de type low-sulfidation (Magura, Troita, Trestia,…) (Figure 21). Elle se situe au cœur de la région des monts métallifères, aussi connue sous le nom de quadrilatère aurifère (Figure 19). Il s'agit du principal centre de production d'or du pays. L'exploitation aurifère y date depuis des temps immémoriaux, bien avant la conquête romaine. Elle a continué sans interruption jusqu'à nos jours, atteignant parfois une intensité notable. La quantité exacte de la production est impossible à établir, mais cette région de 600 km² pourrait avoir produit plus de 1000 tonnes d'or, ce qui la classerait parmi les plus importantes régions productrices d'or d'origine épithermale au monde (Alderton and Fallick, 2000; Ghitulescu and Socolescu, 1941).

Les gisements de Bolcana, Troita et Magura se sont mis en place dans une zone où le socle est constitué de roches ophiolitiques d'âge Jurassique Moyen à Crétacé Inférieur sous forme d'andésites basaltiques et de basaltes en coulées de lave et pyroclastiques. On y trouve aussi des rhyolites d'âge Crétacé Inférieur. L'ensemble est recouvert en discordance par des formations sédimentaires paléocène (formation Almasul Mare) composées de graviers, sables et argiles silteuses (Lupu et al., 1982) (Figure 21).

Dans le secteur de Bolcana, les minéralisations sont encaissées dans des andésites néogènes qui apparaissent sous forme d'intrusions, de coulées de laves et de pyroclastes. Elles sont désignées sous le terme d'andésite de Hondol-Faerag et sont d'âge Sarmatien. La seule datation effectuée jusqu'alors donne un âge de 10,77 ± 0,64 Ma (Rosu et al., 2001) obtenu par la méthode K-Ar sur amphibole.

Un corps subvolcanique, de composition microdioritique, intrude l'andésite de Hondol-Faerag et présente des apophyses en surface dont l'intrusif porphyrique de Bolcana fait partie. Le corps de Bolcana est situé dans la partie centrale de la zone volcanique néogène de Dumbrativa – Teascu – Fearag (Cioflica et al., 1966) et n'affleure que sur une zone très réduite (Figure 21). Le gisement de Bolcana a été découvert grâce à des forages et exploré jusqu'à une profondeur de 1300 m. Des brèches polymictiques intrusives et des

corps andésitiques néogène se trouvent autour du porphyre. La dernière manifestation volcanique est représentée par des andésites quartziques non minéralisées (Bostinescu, 1984).

Le porphyre de Bolcana est bordé par un ensemble de filons épithermaux low-sulfidation minéralisés à Pb-Zn (mine de Troita, par exemple) et à Au (mine de Magura) (Figure 21). Cette diversité de minéralisations se concentre sur un secteur de 8 km². Cette surface est de taille suffisamment réduite pour pouvoir être appréhendée aisément. De plus, il existe de nombreuses galeries de mines reliant entre eux les différents systèmes, permettant un échantillonnage sur différents niveaux verticaux et de manière continue du porphyre vers les différents indices ou gisements épithermaux en exploitation.

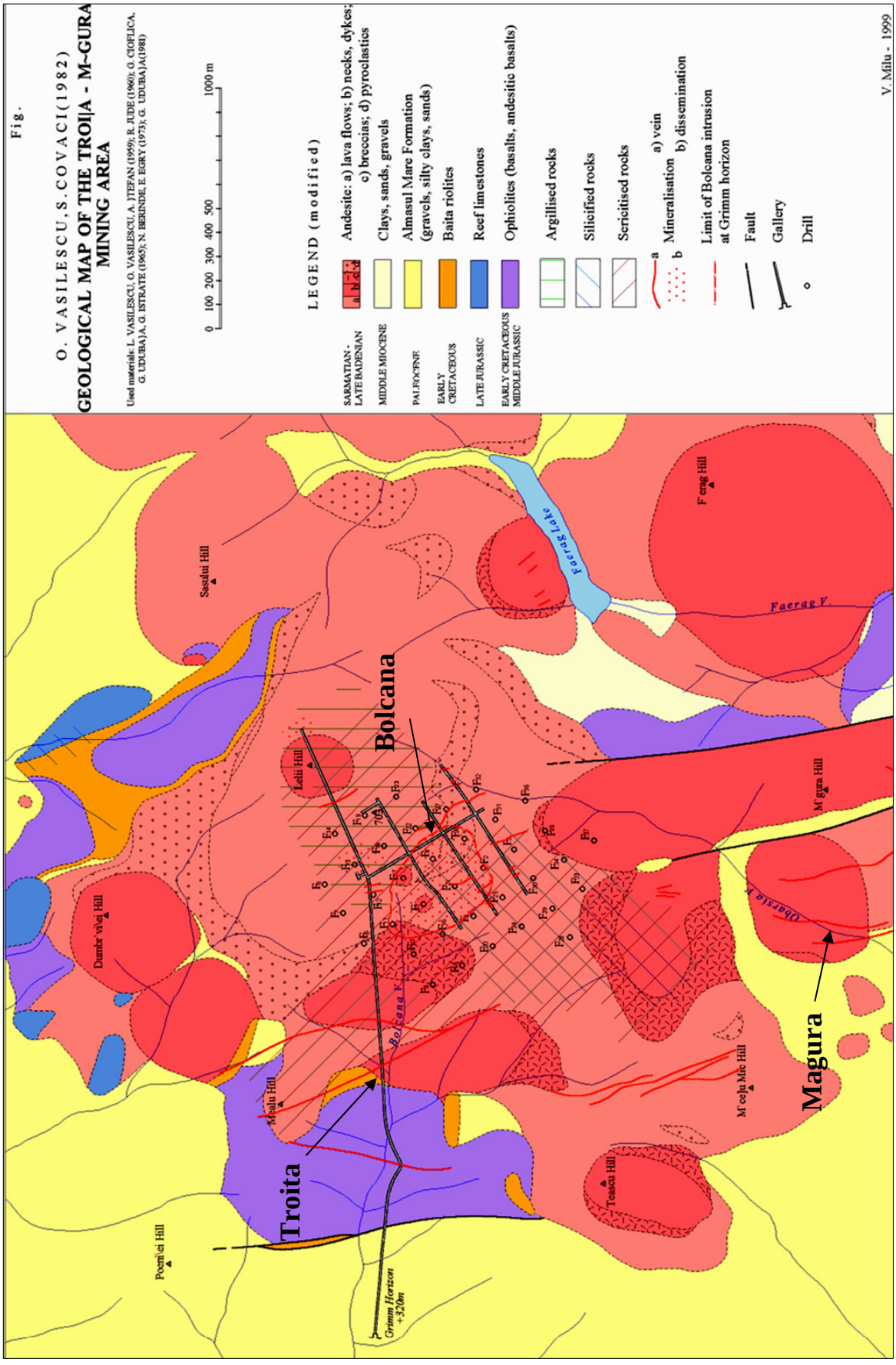


Figure 21. Carte géologique du secteur d'étude (Vasilescu and Covaci, 1982 ; Milu, 1999).

II. PETROGRAPHIE ET GEOCHIMIE DES ROCHES ENCAISSANTES

1. Description des différents types de roches rencontrés

1.1. Andésite néogène

Un échantillonnage des andésites néogènes à été réalisé dans les galeries de mine et en surface à la périphérie des différents gisements. Les différents affleurements sont constitués par des andésites néogènes fortement diaclasées (Photo 3). Au niveau de la carrière de Bolcana, on peut observer l'andésite de Hondol-Faerag en contact avec le porphyre de Bolcana. (Photo 1 et Photo 2).

L'intrusion de Bolcana est affectée par une altération de type potassique (néoformation de feldspath potassique) et phylliteuse (séricite et quartz (lessivage Mg-Na-Ca)). Ces altérations ont fait l'objet d'une étude complète par Milu (1999). Les andésites prélevées loin des circulations hydrothermales et de leur altération phylliteuse et potassique, présentent une structure microcristalline porphyrique affectée par une altération propylitique permettant la formation d'épidotes aux épontes aux dépens du plagioclase (maclé et zoné) (Photo 4).



Photo 1. Contact entre le toit du porphyre de Bolcana et l'andésite de Hondol-Faerag (pointillé blanc).

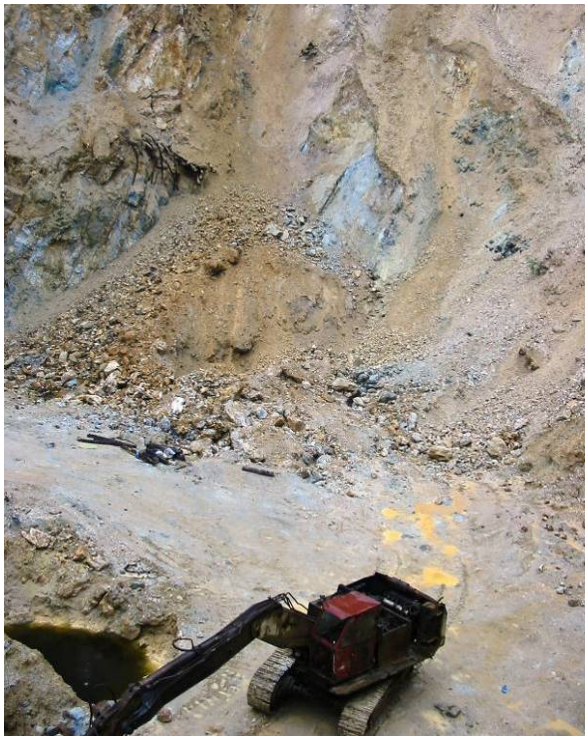


Photo 2. Carrière de Bolcana.



Photo 3. Affleurement fortement diaclasé de l'andésite néogène (andésite de Handol - Faerag) propylitisée (vallée de Obarsia).

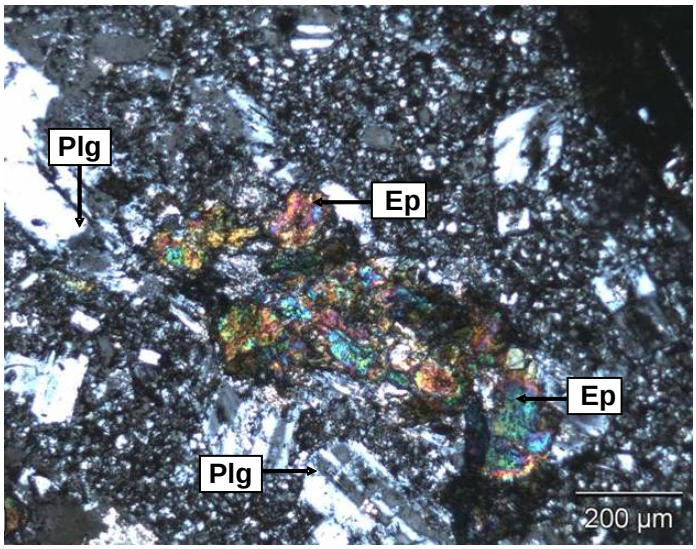


Photo 4. Structure microcristalline d'une andésite néogène propylitisée.
Ep : epidote, Plg : feldspath plagioclase.

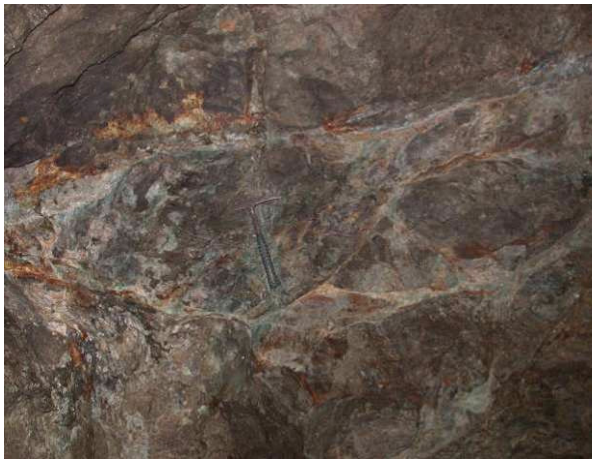
1.2. Complexe ophiolitique

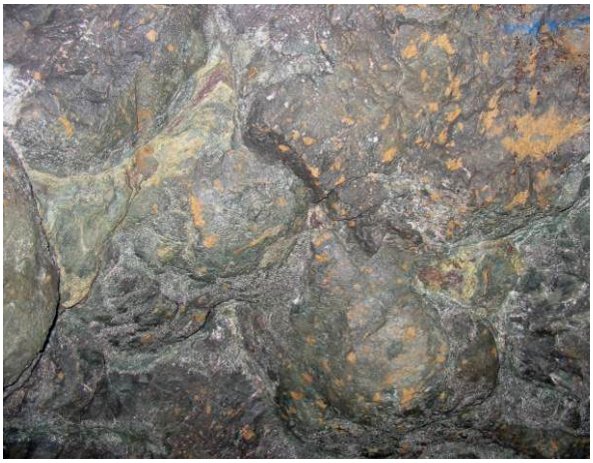
Quelques affleurements de roches appartenant au complexe ophiolitique ont pu être observés en surface au contact de filonnets de sulfures (Photo 5).

Une des galeries de la mine de Troita (niveau +150 m) recoupe une partie de ces ophiolites sous forme de pillow-lava (Photos 6 et 7). Ces roches du complexe ophiolitique sont recoupées par quelques filons minéralisés et présentent aux épontes des veines une altération argileuse à quartz, kaolinite, illite, et pyrite.



Photo 5. Affleurement de roches du complexe ophiolitique au contact de filonnets de sulfures.





Photos 6 et 7. Pillow-lava du complexe ophiolitique encaissant.

1.3. Roches silicifiées

Sur les sommets topographiques entre Magura et Troita, des zones fortement silicifiées ont été observées. Des blocs siliceux alignés de 3 à 5 m de haut créent un relief

dans la topographie (Photo 8, Photo 9 et Photo 10). L'orientation de cet alignement de blocs est N150°E. Il s'agit d'une silicification extrême de la partie supérieure de la structure volcanique néogène entre Magura et Bolcana. On peut y voir des box-works, reliques des anciens minéraux constitutifs de la roche initiale. Ces roches exclusivement constituées de quartz sont stériles.

Ces blocs siliceux pourraient correspondre à une expression de la partie supérieure du système hydrothermal.



Photo 8. Silicification extrême à la partie supérieure de la structure volcanique néogène.



Photo 10. Détail de la roche silicifiée. On peut y observer les reliques des anciens minéraux dissous lors de la silicification.

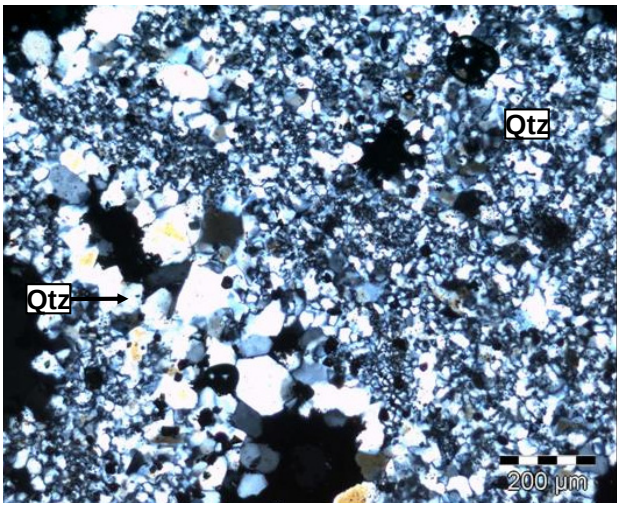


Photo 9. (ci-contre) Photographie en lumière transmise polarisée et analysée montrant la silicification intense de la roche avec des rythmes de cristallisation différents (micro-grains: rapide, gros grains: lent).

1.4. Traces de circulations hydrothermales

En dehors de ces zones silicifiées, il est possible en surface d'observer l'expression des circulations hydrothermales entre les différents gisements. Elles s'expriment sous la forme de couloirs fortement altérés dont l'orientation coïncide avec les directions principales des filons épithermaux minéralisés. L'épaisseur de ces zones fortement altérées, en général moins de 1 m, peut atteindre jusqu'à une dizaine de mètres d'épaisseur (Photo 11 et Photo 12).



Photo 11. Zone d'altération de plusieurs mètres d'épaisseur.

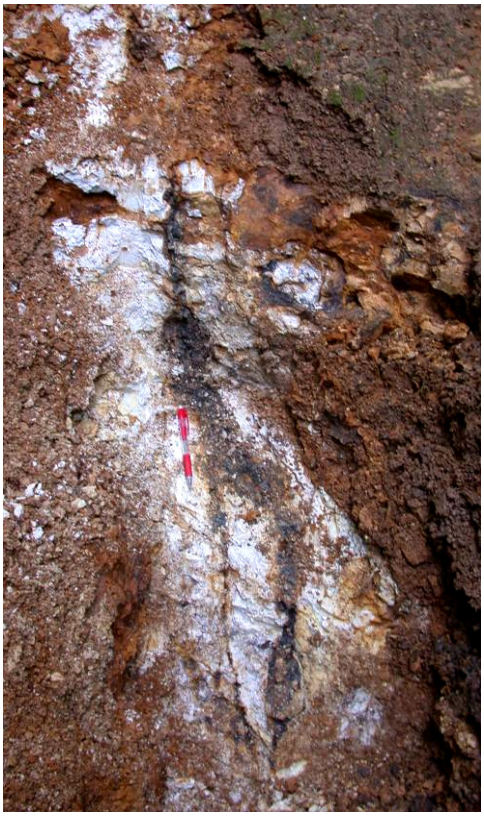


Photo 12. (ci-contre) Filon de sulfures oxydés présentant des épontes fortement altérées.

Une manifestation plus discrète de circulations de fluide est la présence de veines de calcite remplissant des fractures présentes dans les andésites (Photo 13 et Photo 14).



Photo 13. Veines de calcite dans l'andésite.

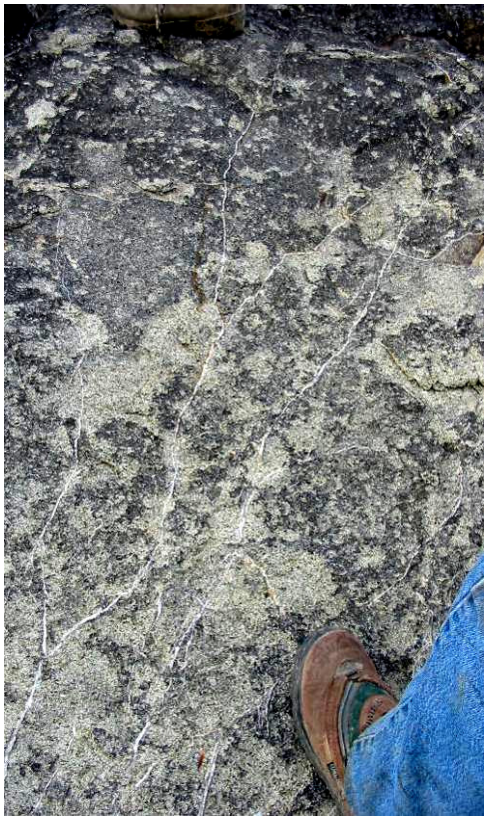


Photo 14. (ci-contre) Réseau de veinules de calcite dans l'andésite.

2. *Etude géochimique des roches encaissantes*

Des analyses chimiques sur roche totale ont été faites sur les poudres des échantillons d'andésite de Hondol-Faerag et provenant du forage F16, ainsi que sur des ophiolites récoltées en surface et dans le forage F3. Ces différents échantillons sont replacés dans le diagramme SiO_2 vs $Na_2O + K_2O$ ci-dessous (Figure 22).

Ce diagramme, base pour la classification des roches volcaniques, a permis la confirmation géochimique des andésites (détermination de terrain) comme étant bien des échantillons à composition andésitique avec des teneurs en SiO_2 variant entre 56,86 et 62,81 % pds et en $Na_2O + K_2O$ de 3,7 à 6,12 % pds sauf pour un échantillon du forage F16 qui présente lui une composition limite entre les compositions trachyandésite basaltique et trachyandésite. Il faut cependant nuancer ces valeurs car les échantillons sélectionnés pour ces analyses ont été choisi parmis les moins altérés, mais présentent cependant une part d'altération propylitique présente sur l'ensemble de la zone étudiée.

Les ophiolites ont une composition de basalte - trachybasalte présentant des teneurs en SiO_2 de 46,37 à 48,78 % pds et en $Na_2O + K_2O$ de 3,69 à 5,42 % pds.

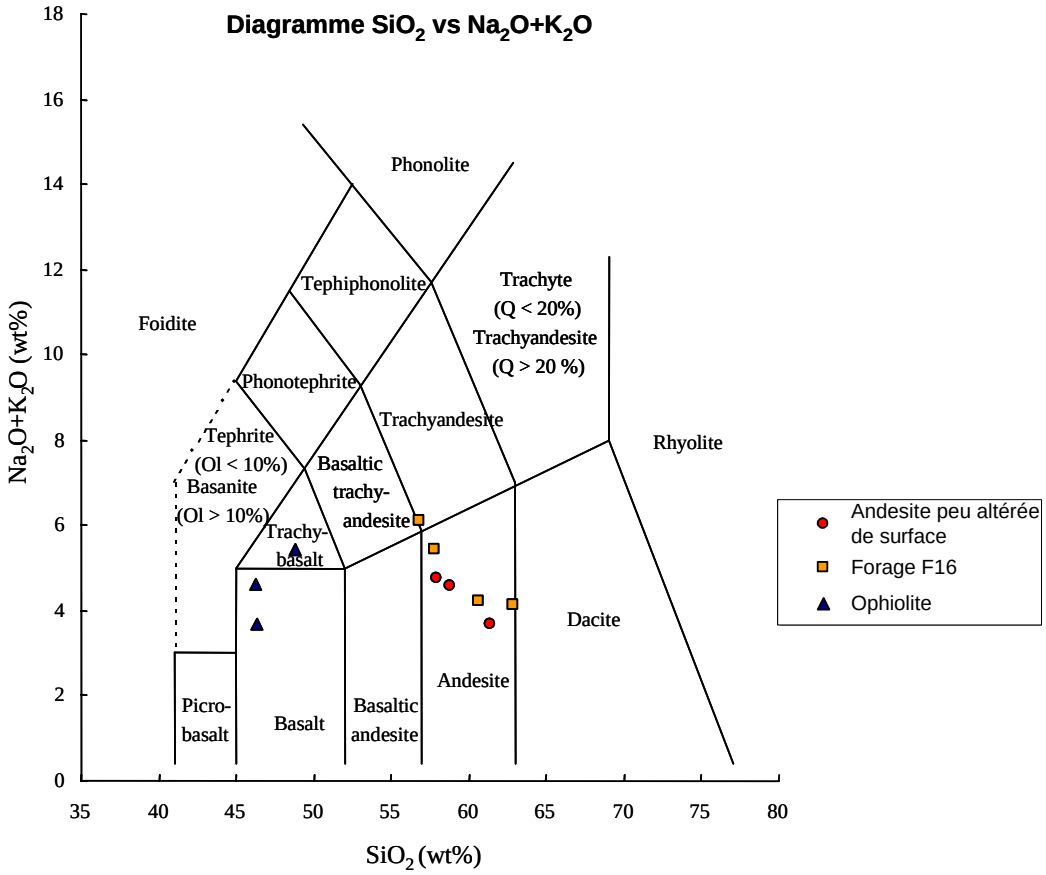


Figure 22. Diagramme TAS (Total Alkali Silica; Le Bas et al., 1986) présentant les andésites récoltées en surface et dans le forage F16 ainsi que des échantillons d'ophiolite en fonction de leur teneur en silice et en alcalins.

Tableau 3. Teneurs en SiO2, Na2O et K2O des roches encaissantes des gisements. Ces données sont utilisées pour la construction de la Figure 22.

Facies	Sample	SiO_2 (wt%)	Na_2O (wt%)	K_2O (wt%)	Na_2O+K_2O (wt%)
Ophiolite	VM 10	48,779	3,726	1,698	5,424
Andésite	VM 17	58,773	3,453	1,136	4,589
Andésite	VM 63	61,382	3,372	0,328	3,7
Andésite	Bol 11	57,871	3,547	1,208	4,755
Ophiolite	Bol 39	46,403	2,174	1,513	3,687
Ophiolite	F3 / 150	46,371	1,584	3,041	4,625
Forage F16	F16 / 283	56,864	5,041	1,075	6,116
Forage F16	F16 / 690	57,795	4,524	0,918	5,442
Forage F16	F16 / 998	60,604	3,004	1,212	4,216
Forage F16	F16 / 1047	62,806	3,549	0,588	4,137

III. ETUDE STRUCTURALE ET RELATION GEOMETRIQUE

1. Etude à l'échelle régionale

Une étude structurale portant sur les différents objets observés sur le terrain a été réalisée. Les directions, pendages, épaisseurs et remplissages ont été systématiquement mesurés sur près de 200 structures (filons minéralisés, fractures, failles,…) en mine et en surface.

Les filons sont essentiellement orientés N-S à N20° E sur le site de Troita-Bolcana. Les filons de Magura sont quant à eux NNW-SSE et portent des stries dont le pitch est en accord avec la direction d'extension locale (Figure 23).

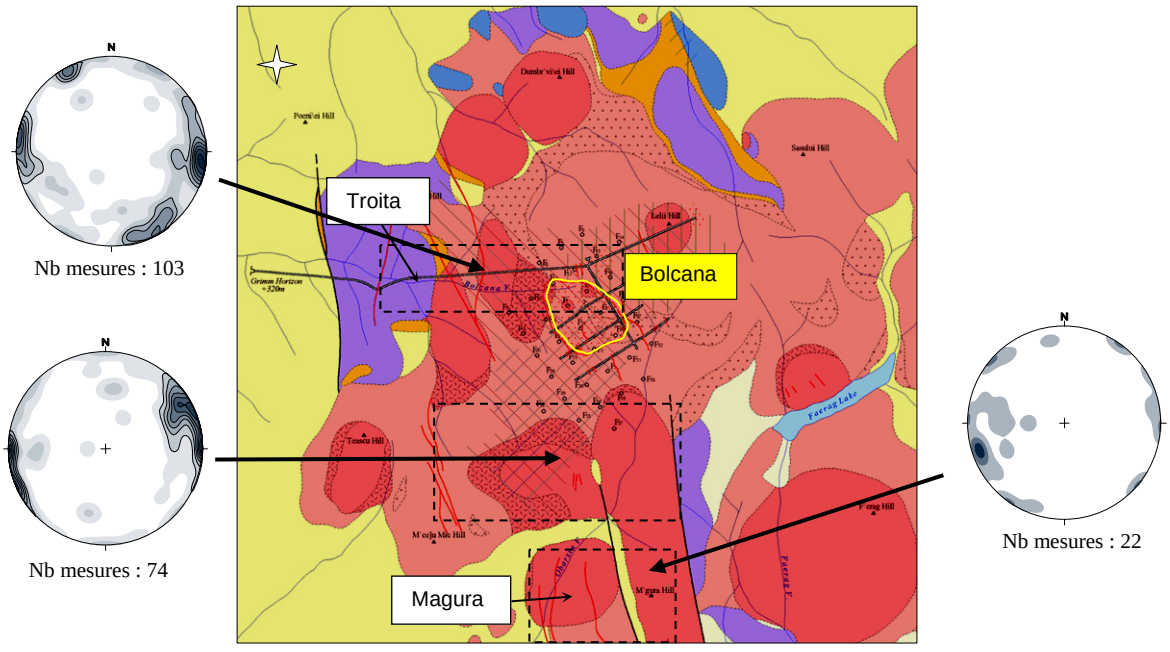


Figure 23. Stéréogrammes représentant l'orientation des pôles des filons et fractures mesurés sur le terrain

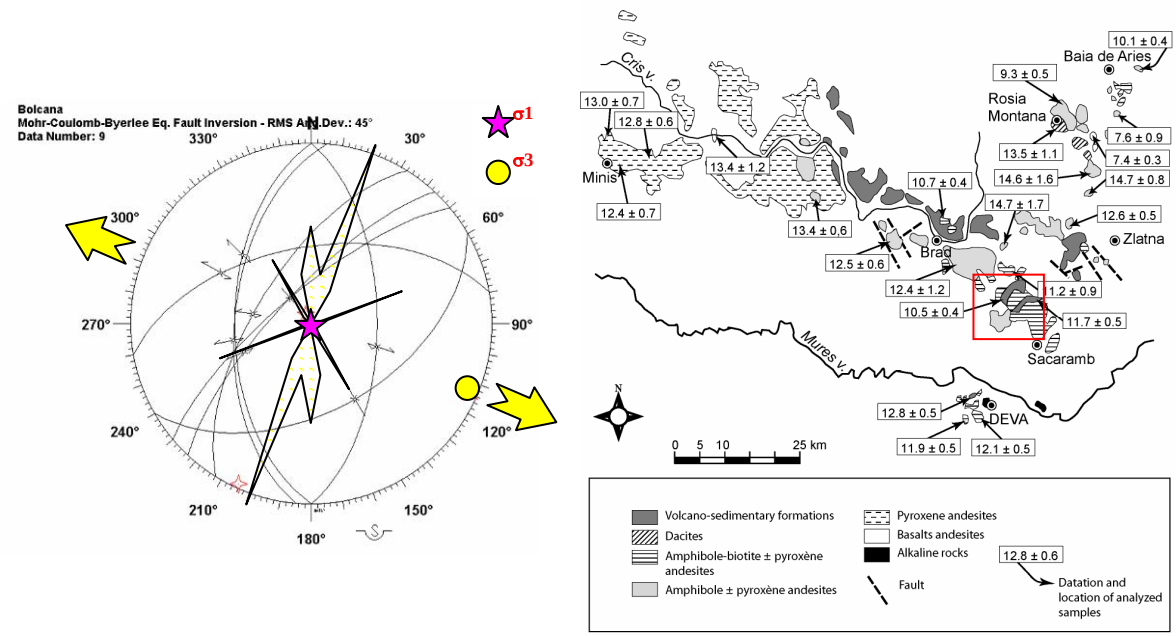


Figure 24. A gauche, Stéréogramme représentant l'épaisseur cumulée des filons en fonction de leur direction ainsi que les contraintes d'ouverture correspondantes, au niveau des différents gisements du secteur étudié. A droite, carte du volcanisme néogène des Monts Apuseni et ages K-Ar des différents corps intrusifs (Pecskay et al., 1995). La direction d'évolution des âges des corps correspond à la direction d'extension σ3 observée sur le secteur d'étude (carré rouge)

Les orientations des filons mesurés sur Magura et Troita ont été compilées dans un diagramme qui représente leurs épaisseurs cumulées en fonction de leur direction (Figure 24). Les directions générales d'ouverture correspondent à une orientaion N110-120°E.

Le fait que ces directions de filons dans les différents gisements soient compatibles entre elles, suggère fortement une formation synchrone, les venues siliceuses ayant été favorisées par l'ouverture ou la réouverture de fractures lors d'une phase d'extension, ou tout au moins une pérennité des directions de contraintes. Ces résultats sont en accord avec les données régionales et la mise en place progressive des différentes intrusions dans les Monts Apuseni (Pecskay et al., 1995). En allant vers le sud-est, l'âge des intrusifs diminue (Figure 24), ce qui correspondrait à une ouverture progressive depuis le NW vers le SE lors d'un épisode extensif régional NW-SE.

Ces données indiquent que l'orientation des filons minéralisé sur l'ensemble du secteur, semble être liée à une même phase d'extension.

2. A l'échelle locale

A Magura, au sud, le réseau de fracture présente une configuration particulière. En effet dans la mine, les principaux filons minéralisés sont orientés N175° à N015° mais il a été observé en plusieurs points des veines secondaires décalées d'un angle d'environ 30°, de direction générale N150°, qui viennent nourrir la veine principale (Figure 25).

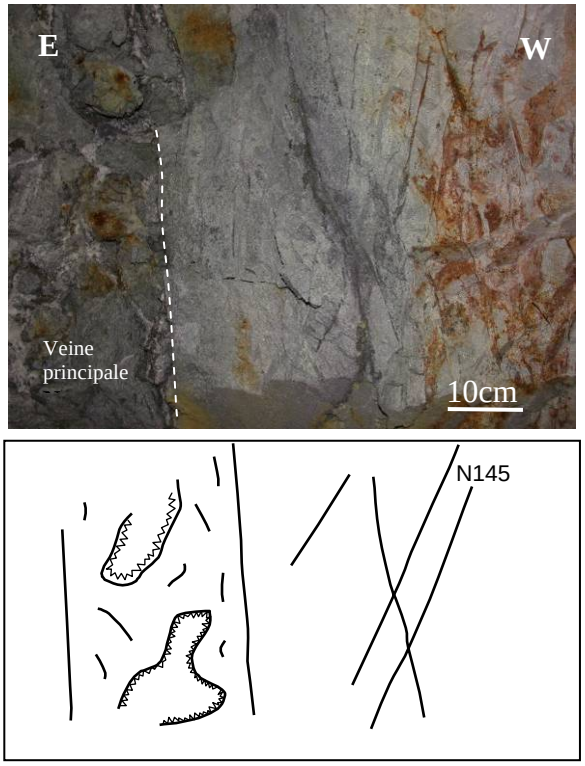


Figure 25. Nourrissage des veines primaires par les veines secondaires au niveau du front d'exploitation d'un filon N-S, à Magura. En haut, photographie du filon, de son éponte et des veines secondaires. En bas, schéma illustrant la veine principale et les veines secondaires

Cette configuration n'est pas qu'un phénomène local, puisqu'on retrouve les mêmes orientations en surface, sur des chemins à la verticale de la mine, dans des veines parcourant le sol (Figure 26). L'étude du remplissage de ces veines montre qu'il est identique dans les principales et les secondaires. Dans la mine, il est constitué de quartz et de sulfures, et en surface, il est constitué de carbonates et d'oxydes.

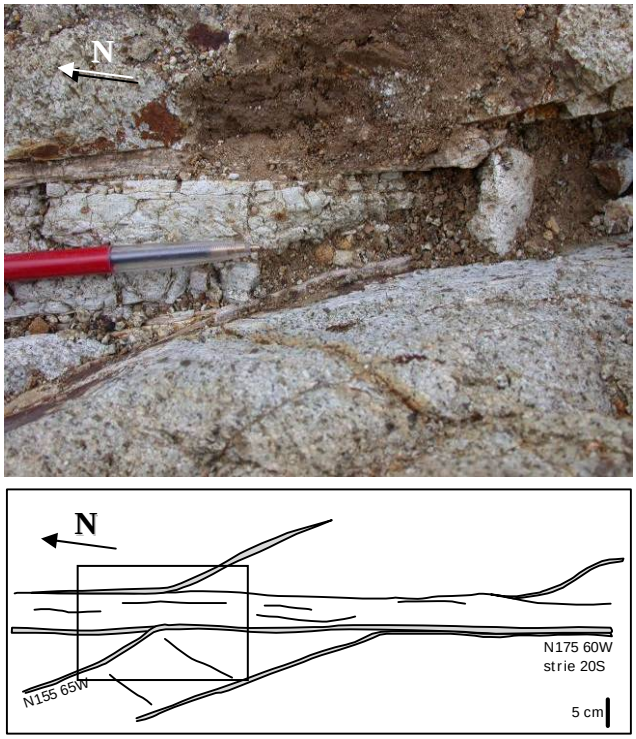


Figure 26. Nourrissage des veines primaires par les veines secondaires. En haut, photographie de la jonction entre une veine secondaire et une veine primaire. En bas, schéma récapitulatif des différents cas de figures observés sur le terrain. Le carré localise la configuration où a été prise la photographie.

La direction d'ouverture est matérialisée par les veines. Leur organisation peut laisser penser que le champ de contrainte a subit une rotation au cours de leur formation (Stowell et al., 1999), à l'image de ce qui a pu être montré dans d'autres districts miniers (Chauvet et al., 2006).

3. Modélisation numérique 3D

Le logiciel GOCAD (©2004, Earth Decisions Sciences) a été utilisé d'une part pour permettre la visualisation en 3D des différents objets observés sur le terrain (porphyre, galeries de mine, veines épithermales minéralisées) en les différenciant en fonction de leurs caractéristiques (type de minéralisation : Au, Pb-Zn, Cu ; roche encaissante,…), d'autre part pour réaliser une représentation volumique des données afin de préciser si l'association spatiale des différents gisements était liée ou non à un phénomène de télescopage (Sillitoe, 1994).

Les données d'entrée du modèle proviennent en partie de Ghitulescu et Socolescu (1941). Ces auteurs ont recensé tous les gisements connus à cette époque dans la région, avec les plans précis des galeries minières, leur altitude ainsi que la description minéralogique du minerai exploité. Depuis la publication de cet ouvrage en 1941, de nouvelles galeries ont été ouvertes, mais les zones exploitées ont assez peu changé. Ce document apporte donc des informations sur les anciens niveaux inaccessibles à l'heure

actuelle. Le seul objet non décrit à cette époque est le porphyre de Bolcana qui n'affleurant pas, n'a été découvert que lors de la phase d'exploration de la mine dans les années 1970. Les informations concernant les filons découverts depuis cette époque et le porphyre proviennent des travaux récents de Milu (1999) et Milu et al. (2003). Enfin, de nouvelles données géo-référencées ont été obtenues directement sur le terrain.

Pour réaliser le modèle, chaque type d'objet a été caractérisé numériquement par ses coordonnées x, y et z, compatibles avec le format du logiciel Gocad. Des informations supplémentaires comme le type de minéralisation du gisement ont été associées à ces données sous forme de propriétés. Ces données initialement ponctuelles (900 points) ont été interpolées (DSI Discrete smooth interpolation (Malet, 2002)) dans une grille stratigraphique régulière 3D de dimensions x = 1800 m, y = 2900 m, z = 264 m, comportant des mailles parallélépipédiques (x = 36 m, y = 60 m, z = 30 m) (Figure 27). Le modèle comporte donc au final des objets surfaciques tels que le porphyre mais également des coupes sériées déduites de la grille permettant de visualiser la répartition des propriétés dans le volume d'étude. Les galeries de mine sont figurées par un ensemble tridimensionnel de points discrets (Figure 27). La caméra du logiciel Gocad permet alors de visualiser tous les objets simultanément et d'estimer leurs relations spatiales.

La représentation en plan et en coupe montre que les gisements à Au et à Pb-Zn sont spatialement distincts. En effet les épithermaux à Pb-Zn sont plus proches du porphyre et situés plus en profondeur que les épithermaux à Au qui sont plus distants et plus proches de la surface (Figure 27). Sur le terrain, peu de recoupements ont été observés entre le système porphyrique et les veines épithermales. Les rares secteurs ou les deux systèmes ont pu être observés montraient plutôt une continuité que des recoupements. Toutefois, cette observation nécessite d'être confirmée par une étude plus approfondie. Les résultats du modèle confirment ces premières observations et montrent qu'il existe une zonalité 3D des filons épithermaux à Au et à Pb-Zn, centrée autour du porphyre (Figure 27). La distribution 3D de la minéralisation est homogène autour du contour de l'intrusif. Ce modèle met en évidence que les occurrences épithermales minéralisées à or n'apparaissent qu'à une certaine distance du porphyre et s'organisent selon une ellipse de grand axe orienté N150°E mesurant 1500 m et de petit axe mesurant 1000 m. A l'intérieur de cette ellipse, centrée sur le porphyre, on ne trouve que des minéralisations épithermales à plomb-zinc.

Cette zonalité de répartition des minéralisations centrée sur le porphyre n'est toutefois pas une preuve de relation génétique entre le porphyre et l'épithermal de type low-sulfidation mais elle permet d'écarter l'hypothèse d'un télescopage. De plus, il est intéressant de noter que cette direction d'axe principal de l'ellipse correspond à l'orientation

à grande échelle des batholites détectés grâce aux campagnes de géophysique (Figure 20, p. 59).

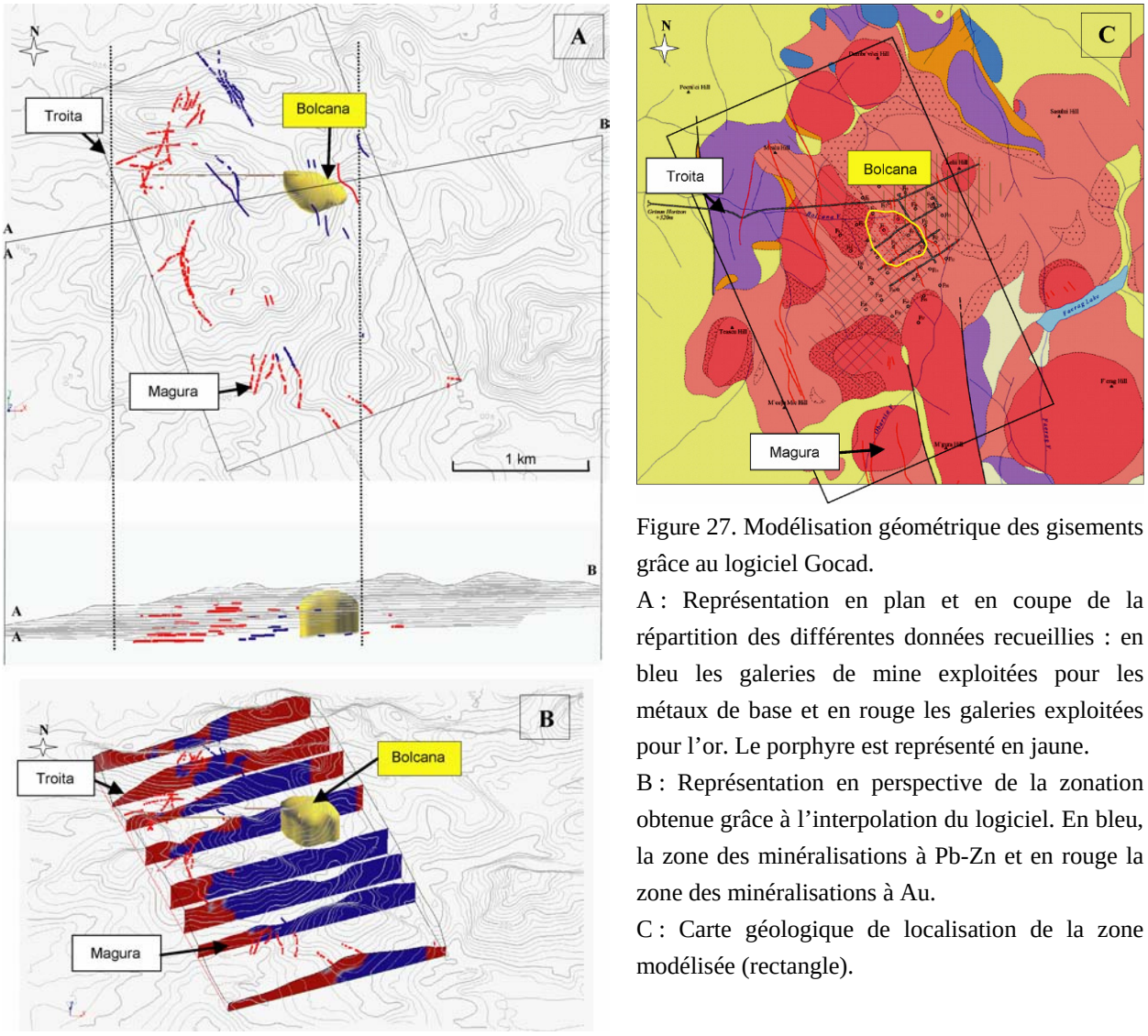


Figure 27. Modélisation géométrique des gisements grâce au logiciel Gocad.
A : Représentation en plan et en coupe de la répartition des différentes données recueillies : en bleu les galeries de mine exploitées pour les métaux de base et en rouge les galeries exploitées pour l'or. Le porphyre est représenté en jaune.
B : Représentation en perspective de la zonation obtenue grâce à l'interpolation du logiciel. En bleu, la zone des minéralisations à Pb-Zn et en rouge la zone des minéralisations à Au.
C : Carte géologique de localisation de la zone modélisée (rectangle).

L'étude de la relation géométrique grâce au logiciel de représentation en 3 dimensions Gocad, ainsi qu'une étude structurale des différents gisements a fait l'objet d'une publication parue dans Comptes Rendus Geosciences et présentée ici :

Cardon O., Andre-Mayer A.-S., Sausse J., Milu V., Chauvet A., Leroy J. L., Lespinasse M., and Udubasa S., 2005, Connexion porphyre cuprifère-épithermaux de type low-sulfidation : analyse structurale et représentation 3D du secteur de Bolcana, monts Apuseni, Roumanie: Comptes Rendus Geosciences, v. 337, p. 824-831.

Available online at www.sciencedirect.com
SCIENCE DIRECT®
C. R. Geoscience 337 (2005) 824–831
COMPTES RENDUS GEOSCIENCE
http://france.elsevier.com/direct/CRAS2A/

Géomatériaux (Métallogénie)

Connexion porphyre cuprifère–épithermaux de type *low-sulfidation* : analyse structurale et représentation 3D du secteur de Bolcana, monts Apuseni, Roumanie

Olivier Cardon [a,*], Anne-Sylvie André-Mayer [a], Judith Sausse [a], Viorica Milu [b], Alain Chauvet [c], Jacques L. Leroy [a], Marc Lespinasse [a], Sorin Udubasa [d]

[a] *« Géologie et gestion des ressources minérales et énergétiques », UMR CNRS 7566 G2R, université Henri-Poincaré, BP 239, 54506 Vandœuvre-lès-Nancy cedex, France*
[b] *Department of Mineral Resources and Environmental Geology, Geological Institute of Romania, 1 Caransebes Str., 78344 Bucarest, Roumanie*
[c] *Laboratoire « Dynamique de la lithosphère », UMR 5573, ISTEEM, université Montpellier-2, CC 60, 34095 Montpellier cedex 5, France*
[d] *Department of Mineralogy, Faculty of Geology and Geophysics, University of Bucarest, 1 N. Balescu Blv., 70111 Bucarest, Roumanie*

Reçu le 9 novembre 2004 ; accepté après révision le 15 mars 2005

Disponible sur Internet le 28 avril 2005

Présenté par Zdenek Johan

Résumé

Les gisements épithermaux de type *low-sulfidation* à Au et Pb–Zn de Troita, Trestia et Magura (monts Apuseni, Roumanie) sont spatialement associés au porphyre cuprifère de Bolcana. Dans l'objectif d'étudier la connexion entre ces minéralisations, une étude géométrique a été réalisée à partir de mesures structurales et d'une représentation 3D des différents gisements à l'aide du géomodeleur GOCAD©. Cette étude montre qu'il existe une répartition zonaire des différents filons épithermaux à Au et Pb–Zn autour du porphyre, qui ne peut être due à un télescopage des différents systèmes. ***Pour citer cet article : O. Cardon et al., C. R. Geoscience 337 (2005).***
© 2005 Académie des sciences. Publié par Elsevier SAS. Tous droits réservés.

Abstract

The link between porphyry copper and low-sulfidation epithermal deposit: structural study and 3D representation of the sector of Bolcana, Apuseni Mountains, Romania. The Au–Pb–Zn low-sulfidation epithermal ore deposits of Troita, Trestia, and Magura (Apuseni Mountains, Romania) are spatially related to the Bolcana Cu-porphyry. In an attempt to demonstrate the connection between these mineralizations, a geometric study was made based on structural measurements and GOCAD© geomodeller 3D representation of deposits. This study indicates that a specific spatial distribution of the different Au and Pb–

* Auteur correspondant.
Adresse e-mail : olivier.cardon@g2r.uhp-nancy.fr (O. Cardon).

1631-0713/$ – see front matter © 2005 Académie des sciences. Publié par Elsevier SAS. Tous droits réservés.
doi:10.1016/j.crte.2005.03.014

Zn veins of the epithermal deposits occurs around the Cu-porphyry, which cannot result from telescoped systems. ***To cite this article: O. Cardon et al., C. R. Geoscience 337 (2005).***
© 2005 Académie des sciences. Publié par Elsevier SAS. Tous droits réservés.

Mots-clés : GOCAD ; Modélisation 3D ; Épithermal ; Porphyre cuprifère ; Gisement ; Monts Apuseni ; Roumanie

Keywords: GOCAD; 3D modelling; Epithermal; Porphyry copper; Ore deposit; Apuseni Mountains; Romania

Abridged English version

1. Introduction

Epithermal ore deposits result from the overprinting of magmatic, tectonic, and hydrothermal processes in both time and space. Recent studies [8,10,11,17,20] have shown that magmas play a significant role in the formation of epithermal deposits as source of heat, fluids and metals [6], even if the connection between Cu-porphyry deposits (magmatism) and low-sulfidation epithermal vein systems (hydrothermalism) remains a subject of debate. It has been proposed that such associations can either be genetic or result from the telescoping or the collapse of the epithermal/magmatic system [16].

The Bolcana Cu-porphyry (Apuseni Mountains, Romania), is associated over a small area (8 km^2) with several low-sulfidation epithermal deposits [13]. The close association between these deposits is a good opportunity to investigate the possible genetic link between porphyry and low-sulfidation epithermal deposits. In addition, the presence of numerous mining galleries extending from the epithermal deposits to the porphyry core can be used to carry out a comprehensive structural study as well as exhaustive sampling. A structural study combined with a 3D modelling of the Bolcana area has been performed in order to determine the relation between all deposits (telescoped systems or not).

2. Geologic setting

The studied area is located in the Apuseni Mountains (Romania), which includes numerous Neogene andesitic intrusions. These represent the final stage of Alpine magmatism, and contain several low-sulfidation epithermal deposits and Cu-porphyry type deposits, many of which have been used for the production of ore [2,19] (Fig. 1A). Several low-sulfidation epithermal mineralizations are located around the Bolcana Cu-porphyry, including the Pb–Zn deposit of Trestia towards the northwest, the Au deposit of Magura towards the south, and the Au and Pb–Zn Troita deposits towards the west. Au mineralization forms the western part of the Troita mine, whereas the Pb–Zn ore is located in the eastern part. Such zoned deposits have been observed in other epithermal ore deposit and geothermal systems [1,4,17,18], but in the present case they are additionally spatially associated with a Cu-porphyry deposit.

3. Structural study and 3D representation

3.1. Structural study

Nearly 200 veins and fractures have been measured in the field [3], all of which concern to Troita-Bolcana and Magura sites. There structures are organised according to two average N150°E and N20°E trends at Troita-Bolcana, and an average N170°E trend at Magura (Fig. 1D). The fact that the directions of the veins are similar in all deposits strongly suggests a synchronous formation through a mechanism that should be related to a regional state of stress, assumed to be extension [15].

3.2. GOCAD model

The GOCAD software (©2004, Earth Decisions Sciences) is herein used to represent the 3D relations between the Cu-porphyry and the epithermal deposits, as well as of the mine galleries and types of mineralization (Au, Pb–Zn). The GOCAD software is also used to carry out a volumetric interpolation of punctual information. As mentioned above, the question is to know whether or not the spatial association of the various ore deposits results from a telescoping phenomenon [16].

The input data consist of both own field data and other information from the literature. Data from active

mining galleries [12,13], and older mining works operated prior to 1941 [5] are used. All this information concerns a 2-km-wide, 3-km-long, and approximately 300-m-high volume.

The first stage characterizes numerically each type of object by its x, y and z coordinates, compatible with the input format of the GOCAD software. Additional information (such as type of mineralization type or host rock nature) is associated with these coordinates as a property. The punctual data consisting of approximately 900 data points have subsequently been interpolated using a discrete smooth interpolation technique (DSI) [9] over a grid, the dimensions of which are $X = 1800$ m, $Y = 2900$ m, $Z = 264$ m, consisting of 22,050 parallelepipedic meshes ($x = 36$ m, $y = 60$ m, $z = 30$ m) (Fig. 2B). The model contains both surface objects (such as the porphyry) and successive cross-sections deduced from the grid, allowing an estimation of the volume distribution of the different features. The mine galleries are represented by a three-dimensional network of discrete points (Fig. 2A). With the Gocad software camera, all the objects can be visualized simultaneously and their spatial relations identified.

Representations in a horizontal plane as well as in a flat projection on a vertical plane show that the Au and Pb–Zn ore deposits are spatially distinct. It can be inferred from Fig. 2A that the Pb–Zn epithermal deposits are closer to the porphyry and located deeper compared to the Au epithermal veins which are more distant from the porphyry and closer to the surface (Fig. 2A).

Field observations indicate no evidence of telescoping between the epithermal deposits and the porphyry. Indeed, results of the model are in agreement with the field observations, and indicating a 3D zonality of the Au and Pb–Zn epithermal deposits centred on the porphyry (Fig. 2B). This zonality appears relatively cylindrical, and the 3D distribution of the mineralizations seems homogeneous around the contour of the intrusive body. The model further indicates that the gold bearing epithermal deposit only occurs at a certain distance from the porphyry. This distance is anisotropic and organized according to an ellipse, whose long axis is N150°E oriented and 1500-m long, and short axis is 1000-m long. Within this elliptic sector centred on the porphyry, only Pb–Zn epithermal ore deposits are found. Although this epithermal mineralization zoning centered on the porphyry is not a significant argument for the demonstration of a genetic relation between the porphyry and the low-sulfidation epithermal deposits, this relation clearly undermines the hypothesis of telescoped systems.

4. Conclusion

This preliminary study indicates that the epithermal deposits of Troita, Trestia and Magura (Apuseni Mountains, Romania) are organized according to directions that are compatible with regional constraints, and that there is no spatial superposition of the various objects. In addition, a zoning of the epithermal deposits around the porphyry has been demonstrated indicating that the spatial association of the deposits cannot be the result of a collapse or telescoped systems.

Therefore, the Bolcana deposits constitute an excellent case of study to demonstrate a potential genetic relation between porphyry and epithermal deposits.

Finally, in a methodological point of view, this preliminary study demonstrates that the interpretation of structural data collected in the field with the aid of 3D modelling software as GOCAD can constitute a powerful tool for ore-deposit prospection. Many other parameters can be incorporated in the model, including the composition and the temperature of hydrothermal fluids, the extent of the hydrothermal alteration, the isotopic data, and the age of the mineralisations, which will make it possible to observe the distribution and evolution of these parameters in a 3D space.

1. Introduction

Les gisements épithermaux sont des objets complexes qui résultent de la superposition temporelle et spatiale de processus magmatiques, tectoniques et hydrothermaux. Les mécanismes responsables de leur formation ne sont pas tous bien connus, en particulier leurs effets à l'échelle de l'ensemble de la lithosphère. Il est admis que les magmas peuvent jouer un rôle important dans la formation des gisements épithermaux comme source d'énergie, de fluides et de métaux [6,8,10,11,17,20]. Cependant, bien que l'existence d'une relation spatiale entre magma (à l'origine des porphyres) et système hydrothermal (gisements

épithermaux de type *low-sulfidation*) soit évidente sur le terrain, leurs relations temporelles et génétiques ne sont toujours pas clairement démontrées. La résolution de cette problématique s'avère pourtant importante, tant sur un plan scientifique que pour ses conséquences en termes économiques.

Une étude des mécanismes de formation de ces types de gisements a été entreprise à partir de l'exemple des gisements d'or et de plomb–zinc des monts Apuseni (Roumanie). De nombreux gisements hydrothermaux de type porphyre et épithermal de type *low-sulfidation* y sont décrits et exploités, en association avec des intrusions andésitiques [2,19]. L'association de ces gisements sur une très faible superficie (8 km^2), comme c'est le cas sur notre secteur d'étude, est très rarement observable en continu sur le terrain. Cette zone s'avère donc propice à l'étude de la connexion génétique supposée par Simmons [17] ou Hedenquist et Lowenstern [8] entre les gisements de type porphyre et épithermal de type *low-sulfidation*. Cependant, si l'association spatiale de ces deux types de gisement y est évidente, elle pourrait être interprétée comme résultant d'un phénomène de télescopage [16] entre les filons épithermaux et le porphyre.

Avec l'objectif de se situer entre ces deux hypothèses, une représentation 3D de la zone d'étude a été réalisée avec le logiciel GOCAD (©2004, *Earth Decisions Sciences*) à partir de données structurales de terrain et d'une compilation des nombreuses informations concernant les travaux passés [5].

2. Contexte géologique

Les gisements cibles se trouvent en Roumanie, au cœur de la région des monts Apuseni (Fig. 1A), aux pieds de la chaîne des Carpates. Les monts Apuseni présentent de nombreuses intrusions andésitiques néogènes représentant le stade final du magmatisme alpin. Leur mise en place est interprétée comme étant le résultat de la rotation de la plaque Tisia entre 15 et 11 Ma, associée à une fracturation résultante N120°E (Fig. 1B) [15]. Il faut noter que de nombreuses intrusions s'alignent selon cette direction et montrent une chronologie de mise en place depuis les plus anciennes, au nord-ouest, vers les plus récentes, au sud-est (Fig. 1C) [14]. De nombreux gisements hydrothermaux de type porphyre et épithermal de type *low-sulfidation* sont décrits et exploités en association avec ces intrusions [2,19]. Le porphyre cuprifère à or de Bolcana (Roumanie) [12,13] possède la particularité d'être bordé par un ensemble de filons épithermaux de type *low-sulfidation* minéralisés à plomb–zinc (mines de Troita et Trestia), mais aussi à or (mine de Magura). Cette diversité de minéralisations se concentre sur un secteur de 8 km^2 (Fig. 1D). De nombreuses galeries de mines existent, reliant entre eux les différents systèmes, et permettent un échantillonnage sur différents niveaux verticaux et de manière continue du porphyre vers les différents indices ou gisements épithermaux en exploitation.

3. Les gisements de Trestia, Troita-Bolcana et Magura

La mine de *Trestia*, au nord-ouest (épithermal de type *low-sulfidation* [19]), est constituée de quatre filons principaux exploités pour le plomb–zinc (Fig. 1D). Leur puissance est très variable, allant de quelques centimètres à un mètre. Leurs épontes, fortement kaolinisées, témoignent d'une altération importante [5].

La mine de *Troita*, à l'ouest (épithermal de type *low-sulfidation* [19]), est exploitée pour l'or dans sa partie ouest et pour le plomb–zinc dans sa partie est (Fig. 1D). Cette zonation, déjà observée dans d'autres gisements épithermaux de type *low-sulfidation* et dans des systèmes géothermiques [1,4,7,18] présente ici l'intérêt d'être spatialement associée à un porphyre. Dans ce gisement, les travaux miniers n'ont pas permis de mettre en évidence de zonalité verticale. Les galeries d'exploitation se prolongent vers l'est sur 1 km rejoignant la partie souterraine du porphyre minéralisé de **Bolcana** exploité pour le cuivre (Fig. 1D). Cette galerie recoupe plusieurs filons sub-verticaux d'orientation nord–sud, pentés ouest. En galerie, la proximité du porphyre minéralisé est caractérisée par la présence d'un *stockwork* anisotrope, dont les veines sont pentées majoritairement à l'est, vers le cœur du porphyre [3].

La mine de *Magura* (épithermal de type *low-sulfidation* à or), située au sud du secteur d'étude, est constituée de plusieurs filons sub-verticaux aurifères, parallèles et de direction nord–sud (Fig. 1D). D'après les informations minières récoltées sur place,

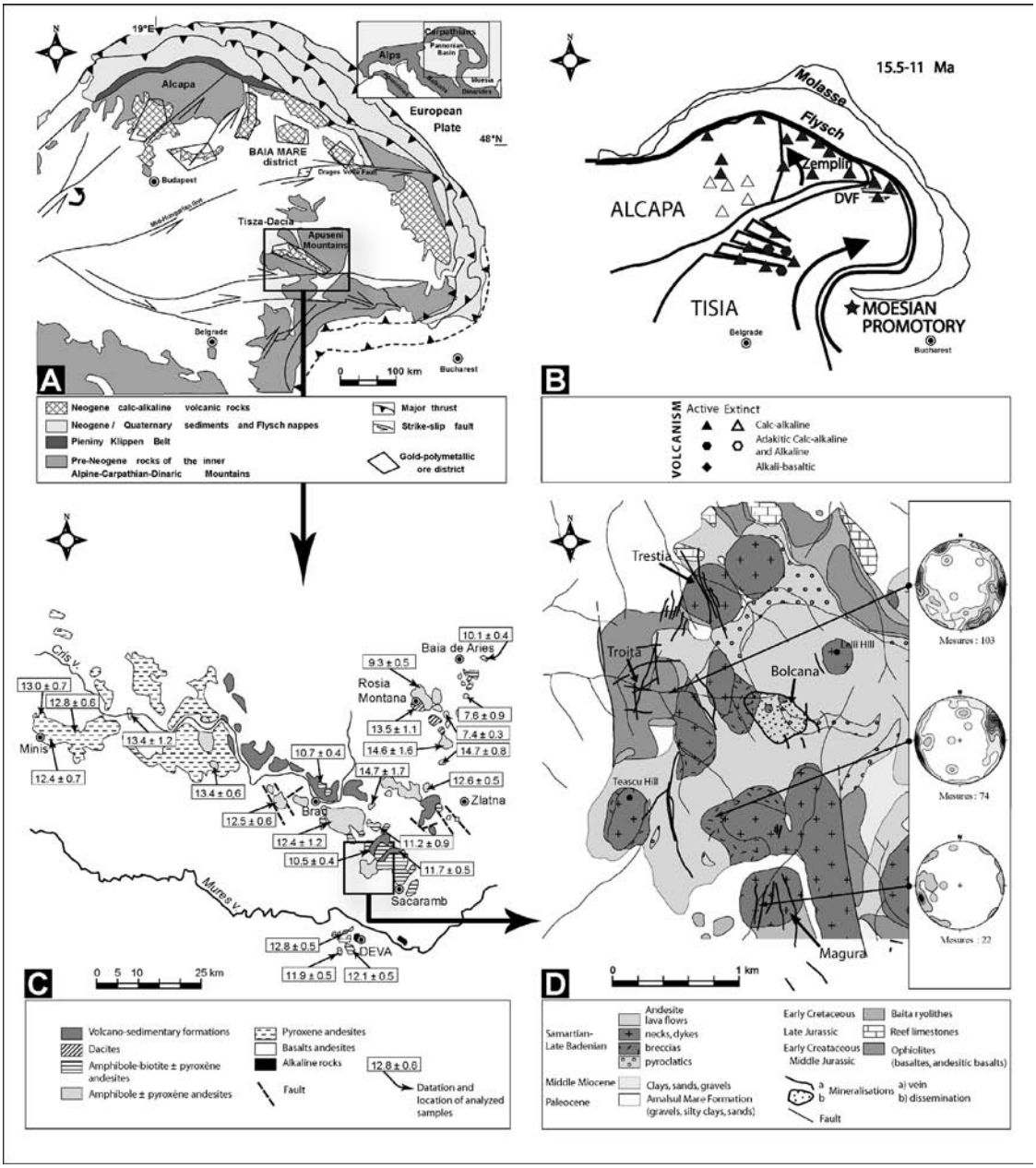


Fig. 1. (**A**) Carte géologique simplifiée de la chaîne des Carpates. La zone d'étude dans les monts Apuseni (D) est limitée par le carré. (**B**) Modèle géotectonique de mise en place de l'activité magmatique vers 15,5–11 Ma dans la région des Carpates et du bassin pannonien (d'après Seghedi et al. [15]). (**C**) Carte du volcanisme néogène des monts Apuseni et âges K–Ar des différents corps intrusifs (d'après Pecskay et al. [14]). (**D**) Carte géologique du secteur d'étude où figurent les principales galeries de mine et les stéréogrammes d'orientation des pôles des filons en différents sites d'observation.

Fig. 1. (**A**) Simplified geologic map of the Carpathian arc. The square in the Apuseni Mountains localizes the studied area. (**B**) Geotectonic model of volcanic activity in the Carpathian–Pannonian region at 15.5–11 Ma (after Seghedi et al. [15]). (**C**) Map of the Neogene volcanism in the Apuseni Mountains and K–Ar dating of the magmatic activity (after Pecskay et al. [14]). (**D**) Geologic map of the studied area. The main mine galleries and the stereograms of pole's directions of veins in several observation site are reported.

il a été observé dans cette mine une zonalité verticale des minéralisations avec, en profondeur, le Pb–Zn et, au sommet, l'Au.

Tous les filons sont généralement encaissés dans des faciès andésitiques, appartenant à un appareil volcanique complexe. Ils sont assez bréchiques et limités par des épontes argilisées.

Des blocs siliceux de 3 à 5 m de haut, créant un relief dans la topographie, ont pu être observés en surface entre les mines de Magura et de Troita.

La minéralogie des filons dans les différents épithermaux est similaire d'un gisement à l'autre. La minéralisation sulfurée, pyrite, chalcopyrite, sphalérite, galène, tennantite, tétraédrite, est associée à une gangue constituée de quartz, adulaire et une phase tardive à barytine.

Les caractéristiques structurales de ces différents filons ont été relevées lors d'une campagne de mesures en septembre 2003 [3].

4. Étude structurale et représentation 3D

4.1. Étude structurale

Les directions, pendages, épaisseurs et remplissages ont été systématiquement mesurés sur près de 200 structures (filons minéralisés, fractures, failles...) en mine et en surface (Fig. 1D). Les filons s'organisent en deux familles essentiellement orientées N150° et N20° E sur le site de Troita-Bolcana. Les filons de Magura présentent quant à eux une orientation moyenne autour de N170°E. Cette similitude entre les systèmes de filons et de fractures du Nord et du Sud du secteur coïncide avec les structures régionales. Ceci suggère fortement une formation synchrone, les venues siliceuses ayant été favorisées par la réouverture de fractures lors de la phase d'extension accompagnant la mise en place des différentes intrusions dans les monts Apuseni [14]. En allant vers le sud-est, l'âge des intrusifs diminue (Fig. 1D), ce qui correspondrait à une ouverture progressive depuis le nord-ouest vers le sud-est, lors d'un épisode extensif régional NW–SE [15]. L'ensemble des données structurales a permis de préciser la représentation 3D des minéralisations dans la zone étudiée.

4.2. Représentation 3D

Le logiciel GOCAD (©2004, *Earth Decisions Sciences*) a été utilisé d'une part pour permettre la visualisation en 3D des différents objets observés sur le terrain (porphyre, galeries de mine, veines épithermales minéralisées) en les différenciant en fonction de leurs caractéristiques (type de minéralisation : Au, Pb–Zn, Cu, roche encaissante,...), d'autre part pour réaliser une représentation volumique des données, afin de préciser si l'association spatiale des différents gisements était liée ou non à un phénomène de télescopage [16].

Les données d'entrée du modèle proviennent en partie de Ghitulescu et Socolescu [5]. Ces auteurs ont recensé tous les gisements connus à cette époque dans la région, avec les plans précis des galeries minières, leur altitude ainsi que la description minéralogique du minerai exploité. Depuis la publication de cet ouvrage en 1941, de nouvelles galeries ont été ouvertes, mais les zones exploitées ont assez peu changé. Ce document apporte donc des informations sur les anciens niveaux inaccessibles à l'heure actuelle. Le seul objet non décrit à cette époque est le porphyre de Bolcana qui, n'affleurant pas, n'a été découvert que lors de la phase d'exploration de la mine dans les années 1970. Les informations concernant les filons découverts depuis et le porphyre proviennent des travaux récents de Milu [12,13]. Enfin, de nouvelles données géoréférencées ont été obtenues lors de la mission de terrain de septembre 2003.

Pour réaliser le modèle, chaque type d'objet a été caractérisé numériquement par ses coordonnées x, y et z, compatibles avec le format du logiciel GOCAD. Des informations supplémentaires, comme le type de minéralisation du gisement, ont été associées à ces données sous forme de propriétés. Ces données initialement ponctuelles (900 points) ont été interpolées (DSI, *Discrete Smooth Interpolation* [9]) dans une grille stratigraphique régulière 3D de dimensions $x = 1800$ m, $y = 2900$ m, $z = 264$ m, comportant des mailles parallélépipédiques ($x = 36$ m, $y = 60$ m, $z = 30$ m) (Fig. 2B). Le modèle comporte donc au final des objets surfaciques tels que le porphyre, mais également des coupes sériées déduites de la grille permettant de visualiser la répartition des propriétés dans le volume d'étude. Les galeries de mine sont figurées par un ensemble tridimensionnel de points discrets

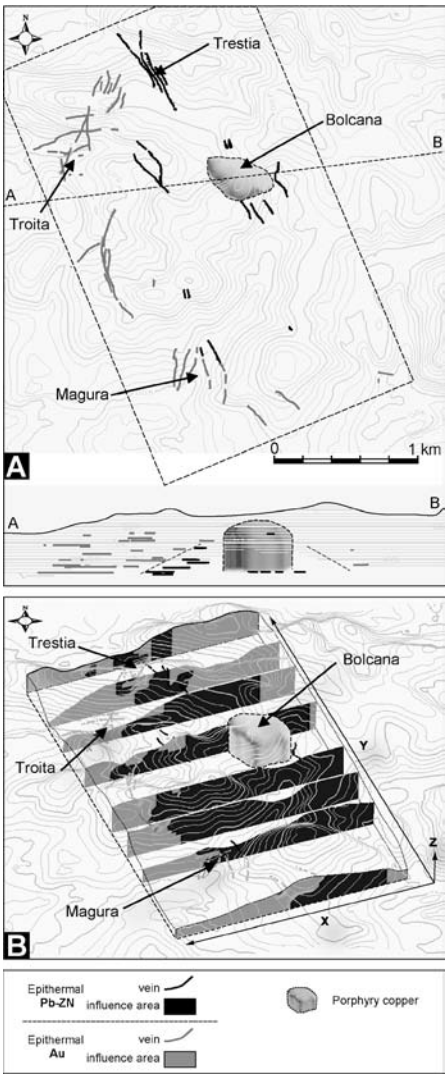


Fig. 2. Modélisation géométrique des gisements grâce au logiciel GOCAD (©2004, Earth Decisions Sciences). (**A**) Représentation en plan et projection horizontale sur un plan vertical AB de la répartition des différentes galeries de mine par rapport au porphyre de Bolcana. (**B**) Représentation en perspective de la zonation à Au et à Pb–Zn, obtenue grâce à l'interpolation du logiciel.

Fig. 2. Geometric deposit modelling with GOCAD software (©2004, Earth Decisions Sciences). (**A**) Horizontal plane and horizontal projection in a vertical AB plane of the epithermal exploitation mine galleries around the porphyry of Bolcana. (**B**) Au and Pb–Zn zonation represented in a prospect plan, obtained by software interpolation.

(Fig. 2A). La caméra du logiciel GOCAD permet alors de visualiser tous les objets simultanément et d'estimer leurs relations spatiales.

La représentation en plan et en coupe montre que les gisements à Au et à Pb–Zn sont spatialement distincts. En effet, les épithermaux à Pb–Zn sont plus proches du porphyre et situés plus en profondeur que les épithermaux à Au qui sont plus distants et plus proches de la surface (Fig. 2A). Sur le terrain, peu de recoupements ont été observés entre le système porphyrique et les veines épithermales. Les rares secteurs où les deux systèmes ont pu être observés montraient plutôt une continuité que des recoupements. Toutefois, cette observation nécessite d'être confirmée par une étude plus approfondie. Les résultats du modèle confirment ces premières observations et montrent qu'il existe une zonalité 3D des filons épithermaux à Au et à Pb–Zn, centrée autour du porphyre (Fig. 2B). La distribution 3D de la minéralisation est homogène autour du contour de l'intrusif. Ce modèle met en évidence que les occurrences épithermales minéralisées à or n'apparaissent qu'à une certaine distance du porphyre et s'organisent selon une ellipse de grand axe orienté N150°E mesurant 1500 m et de petit axe mesurant 1000 m. À l'intérieur de cette ellipse, centrée sur le porphyre, on ne trouve que des minéralisations épithermales à plomb–zinc. Cette zonalité de répartition des minéralisations centrée sur le porphyre n'est toutefois pas une preuve de relation génétique entre le porphyre et l'épithermal de type *low-sulfidation*, mais elle permet d'écarter l'hypothèse d'un télescopage.

5. Conclusion

Cette étude préliminaire indique que les filons minéralisés s'organisent selon les directions compatibles avec les contraintes régionales, qu'il n'y a pas de superposition spatiale des différents objets et qu'il existe une zonalité des filons épithermaux autour du porphyre. Cette association spatiale de ces différents gisements ne peut donc résulter d'un télescopage.

Cette approche confirme la pertinence de la cible retenue avec un porphyre à Cu, des épithermaux à Pb–Zn, puis des épithermaux à Au, l'ensemble sur une surface restreinte permettant des études détaillées à l'échelle de la zone.

Enfin, sur le plan méthodologique, cette étude préliminaire montre que le couplage d'une étude structurale avec un logiciel de modélisation 3D comme

GOCAD se révèle être un outil performant en métallogénie, d'autant que de nombreux autres paramètres tels que la composition et la température du fluide hydrothermal, le positionnement des auréoles d'altération, les données isotopiques ainsi que des datations vont pouvoir être incorporés dans le modèle. À terme, il sera possible d'observer la répartition et l'évolution de ces paramètres et de mieux comprendre les connexions génétiques entre les gisements de type porphyre et épithermal de type *low-sulfidation*.

Remerciements

Cette étude a été réalisée dans le cadre d'un projet financé par le GdR TRANSMET (Thème 1). Les auteurs remercient les sociétés DEVA Gold et Minvest d'avoir favorisé l'accès aux différents gisements ainsi que d'avoir apporté leur soutien logistique sur le terrain.

Références

[1] A.S. André-Mayer, J.L. Leroy, L. Bailly, A. Chauvet, E. Marcoux, L. Grancea, F. Llosa, J. Rosas, Boiling and vertical mineralization zoning: a case study from the Apacheta low-sulfidation epithermal gold-silver deposit, southern Peru, Mineral. Deposita 37 (2002) 452–464.

[2] M. Borcos, H.G. Kräutner, G. Udubasa, M. Sandulescu, S. Nastaseanu, C. Bitoianu, Map of mineral resources of Romania, Institute of Geology and Geophysics, Bucharest, 1983.

[3] O. Cardon, Gisements de type porphyre et épithermal *low-sulfidation* : Relation spatiale ou génétique ? Exemple du secteur de Bolcana (monts Apuseni, Ouest Roumanie), DEA, université Henri-Poincaré, Nancy, 2004, 54 p.

[4] G.R. Ewers, R.R. Keays, Volatile and precious metal zoning in the broadlands geothermal field, New Zealand, New Zealand, Econ. Geol. 72 (1977) 1337–1354.

[5] T.P. Ghitulescu, M. Socolescu, Étude géologique et minière des monts Métallifères, Ann. Inst. Geol. Rom., Bucarest XXI (1941) 1–284.

[6] L. Grancea, Magmas et fluides hydrothermaux, relations entre volcanisme et gisements de type épithermal et porphyre, thèse, université Henri-Poincaré, Nancy, 2001, 263 p.

[7] J.W. Hedenquist, R.W. Henley, Hydrothermal eruptions in the Waiotapu geothermal system, New Zealand, Econ. Geol. 80 (1985) 1640–1668.

[8] J.W. Hedenquist, J.B. Lowenstern, The role of magmas in the formation of hydrothermal ore deposits, Nature 370 (1994) 519–527.

[9] J.-L. Mallet, Geomodeling, Applied Geostatistical Series, Oxford University Press, Oxford, UK, 2002.

[10] E. Marcoux, Gold and volcanoes: epithermal gold deposits, a review, C. R. Acad. Sci. Paris, Ser. IIa 321 (1995) 723–735.

[11] E. Marcoux, M. Jébrak, Butte, Montana, USA : un exemple de télescopage et de district métallogénique stationnaire, Chronique de la recherche minière 535 (1999) 45–58.

[12] V. Milu, Alteratii hidrotermale asociate zacamintelor de tip porphyry copper Bolcana si Rosia Poeni (Muntii Apuseni de Sud), PhD thesis, Facultea de geologie si goefizica catera de mineralogie, Universitatea din Bucuresti, Bucuresti, 1999, 250 p.

[13] V. Milu, J.-L. Leroy, P. Piantone, The Bolcana Cu–Au ore deposit (Metaliferi Mountains, Romania): first data on the alteration and related mineralisation, C. R. Geoscience 335 (2003) 671–680.

[14] Z. Pecskay, J. Lexa, A. Szakacs, K. Balogh, I. Seghedi, V. Konecny, M. Kovacs, E. Marton, M. Kaliciak, V. Szeky-Fux, T. Poka, P. Gyarmati, O. Edelstein, E. Rosu, B. Zec, Space and time distribution of Neogene–Quaternary volcanism in the Carpatho-Pannonian Region, Acta Vulcanol. 7 (1995) 15–28.

[15] I. Seghedi, H. Downes, A. Szakacs, P.R.D. Mason, M.F. Thirlwall, E. Rosu, Z. Pecskay, E. Marton, C. Panaiotu, Neogene–Quaternary magmatism and geodynamics in the Carpathian–Pannonian region: a synthesis, Lithos 72 (2004) 117–146.

[16] R.H. Sillitoe, Erosion and collapse of volcanoes: Causes of telescoping in intrusion-centered ore deposits, Geology 22 (1994) 945–948.

[17] S.F. Simmons, Magmatic contributions to low-sulfidation epithermal deposits, in : J.F. Thompson (Ed.), Magmas, Fluids, and Ore Deposits, Mineral Deposit Research Unit, Victoria, 1995, pp. 455–477.

[18] S.F. Simmons, P.R.L. Browne, Hydrothermal minerals and precious metals in the Broadlands–Ohaaki geothermal system: implications for understanding low-sulfidation epithermal environments, Econ. Geol. 95 (2000) 971–999.

[19] G. Udubasa, R.O. Strusievicz, E. Dafin, G. Verdes, Mineral occurrences in the Metaliferi Mts., Romania (Excursion Guide), Rom. J. Mineral. 75 (1992) 3–35.

[20] N.C. White, J.W. Hedenquist, Epithermal gold deposits: styles, characteristics and exploration, Soc. Econ. Geol. Newslett. 23 (1995) 8–13.

IV. PETROGRAPHIE ET GEOCHIMIE DE LA MINERALISATION

1. Porphyre de Bolcana

Le porphyre de Bolcana a été découvert lors de prospections pour l'extension des gisements filoniens de Troita et Trestia. Il n'était pas visible en surface avant les travaux d'exploitation, bien que très proche de celle-ci.
Aujourd'hui, il est accessible par la surface en carrière et en galerie. Des galeries partant du gisement de Troita, aux niveaux +50 m et +150 m par rapport à l'horizon Grimm (horizon de référence, d'altitude 320 m au dessus de niveau marin), se terminent dans le corps minéralisé. Au niveau de la galerie +50 m, la proximité du porphyre minéralisé est caractérisée par la présence d'un stockwork anisotrope (Photo 15), dont les veines sont pentées majoritairement à l'Est, vers le coeur du porphyre.

La forte altération en surface du porphyre n'a pas permis un échantillonnage de qualité. En revanche, il a été possible d'obtenir des échantillons de la minéralisation et de son encaissant en galerie, aux niveaux +50 et +150 m, ainsi que des échantillons provenant de forages carottés dont les plus profonds descendent jusqu'à 600 m sous l'horizon Grimm.

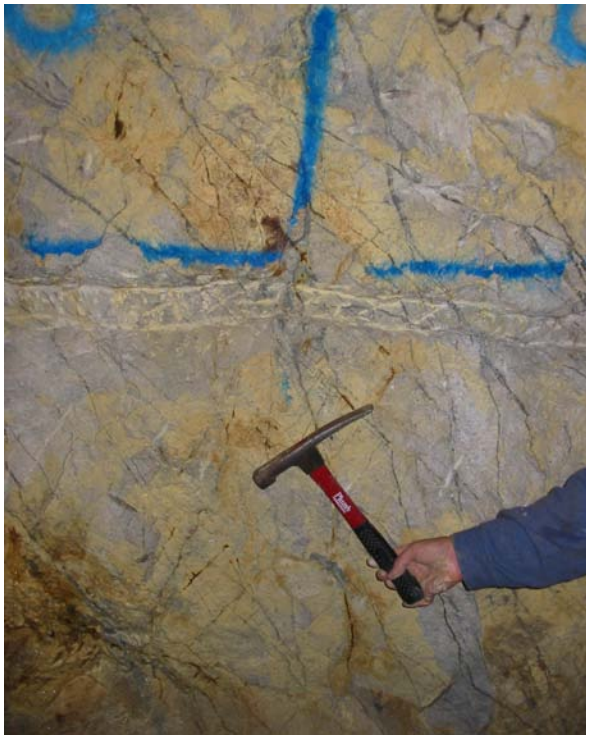


Photo 15. Stockwork du porphyre de Bolcana vu depuis la galerie du niveau +150 m.

La minéralisation est principalement exprimée sous forme de veines de quartz à pyrite et chalcopyrite (± galène) (Photo 16 et Photo 17) dans les échantillons récoltés, mais il a été décrit dans le stockwork des veines contenant d'autre minéraux tels que : bornite, magnétite, hématite, molybdénite, avec de l'or principalement en inclusion dans les chalcopyrites (Milu et al., 2003).

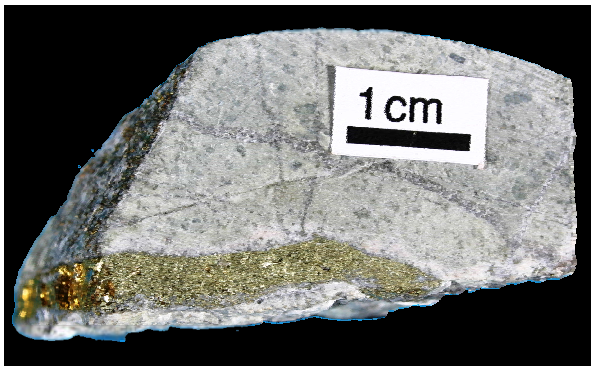


Photo 16. Veine à chalcopyrite et pyrite de l'échantillon F16/592m (Forage F16, 592 m de profondeur).

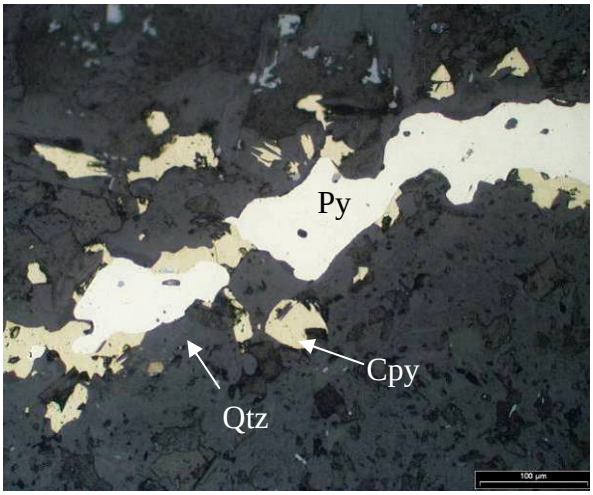


Photo 17. Vue en lumière réfléchie au microscope de cette même veine (F16/592m, photo 12). Abréviations : (Py, Pyrite ; Cpy, Chalcopyrite ; Qtz, Quartz).

2. *Les gisements épithermaux*

2.1. Troita

La mine de Troita, à l'Ouest du porphyre de Bolcana (épithermal de type low-sulfidation (Udubasa et al., 1992)), est exploitée pour l'or dans sa partie Ouest et pour le plomb–zinc dans sa partie Est (Figure 21). Cette zonation, déjà observée sur un plan vertical dans d'autres gisements épithermaux de type low-sulfidation et dans des systèmes géothermiques (Ewers et Keays, 1977; Hedenquist et Henley, 1985; Simmons et Browne, 2000; André-Mayer et al., 2002), présente ici l'intérêt d'être spatialement associée à un porphyre. Dans ce gisement, les travaux miniers n'ont pas permis de mettre en évidence de zonalité verticale. Les galeries d'exploitation se prolongent vers l'Est sur 1 km rejoignant la partie souterraine du porphyre minéralisé de Bolcana exploité pour le cuivre (Figure 21). Lors de la campagne de terrain, deux niveaux ont été visités, les niveaux +50 m et +150 m. Ils sont positionnés au dessus de l'horizon de Grimm à l'altitude de 320 m qui est l'horizon de référence. La galerie empruntée au niveau +50 m recoupe un peu plus d'une vingtaine

de filons d'orientation globalement N150° et N20° pentés vers l'Ouest dont 8 sont significativement minéralisés. Cette galerie se vers l'est jusqu'à atteindre l'andésite du porphyre de Bolcana (Figure 28)

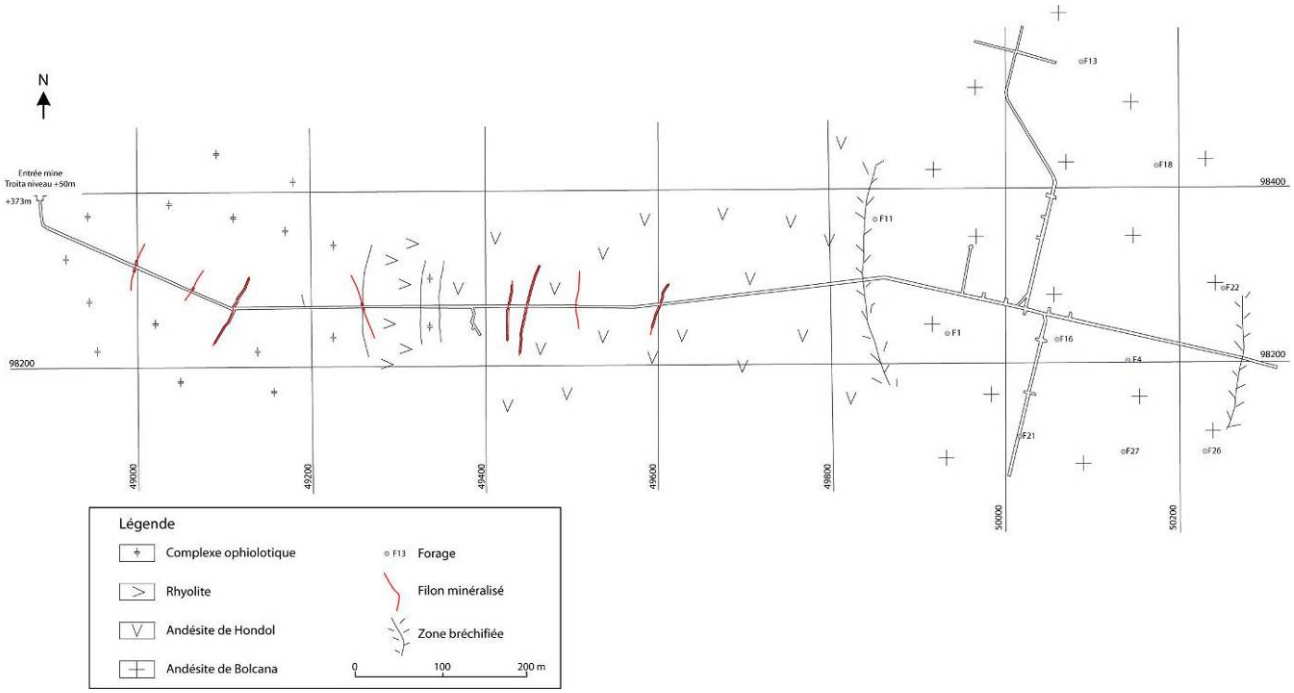


Figure 28. Plan de la galerie de niveau +50 m traversant les filons épithermaux du gisement de Troita et rejoignant le porphyre cuprifère de Bolcana

Minéralogie

L'épaisseur des filons est variable, mais en général ne dépasse pas 50 cm. Ils sont constitués d'une gangue de quartz dans laquelle trois épisodes de minéralisation ont été reconnus. Ils sont caractérisés par trois générations distinctes de pyrite, observables dans les veines les mieux exprimées (Figure 29) :

- une première génération de pyrite automorphe est fracturée et recoupée par de la galène, de la chalcopyrite et des cuivres gris (Photo 18).
- une seconde génération, contemporaine des sphalérites ainsi que des galènes, chalcopyrites et cuivres gris précédemment cités, cristallise de manière non systématiquement automorphe, dans une gangue de quartz (Photo 19).
- une dernière génération de « pyrite collomorphe » (marcassite), cristallise tardivement dans des géodes autour d'un cœur de pyrite cubique au milieu d'agrégats de cristaux de barytine (Photo 20).

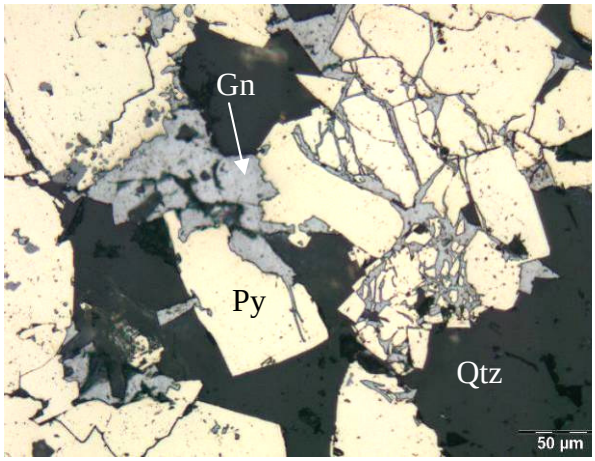


Photo 18. Pyrite (Py) fracturée, recoupée par de la galène (Gn) (Stade 1).

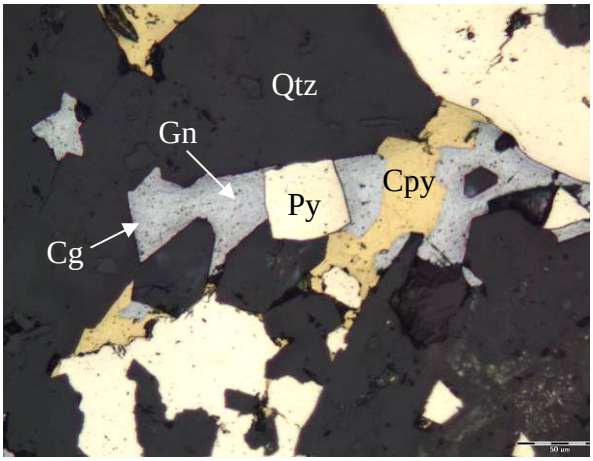
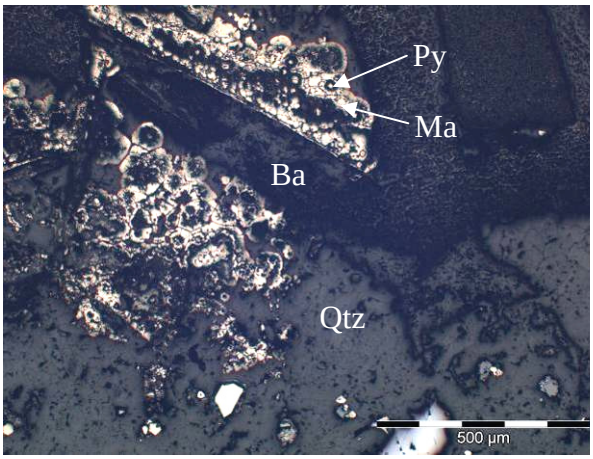


Photo 19. Assemblage pyrite (Py), chalcopyrite (Cpy), galène (Gn), et cuivres gris (Cg) dans une géode de quartz (Qtz) (Stade 2).

Photo 20. (ci-contre) Marcassite (Ma) cristallisant autour de cœurs de pyrite (Py) cubique dans des géodes de barytine (Ba) (Stade 3).



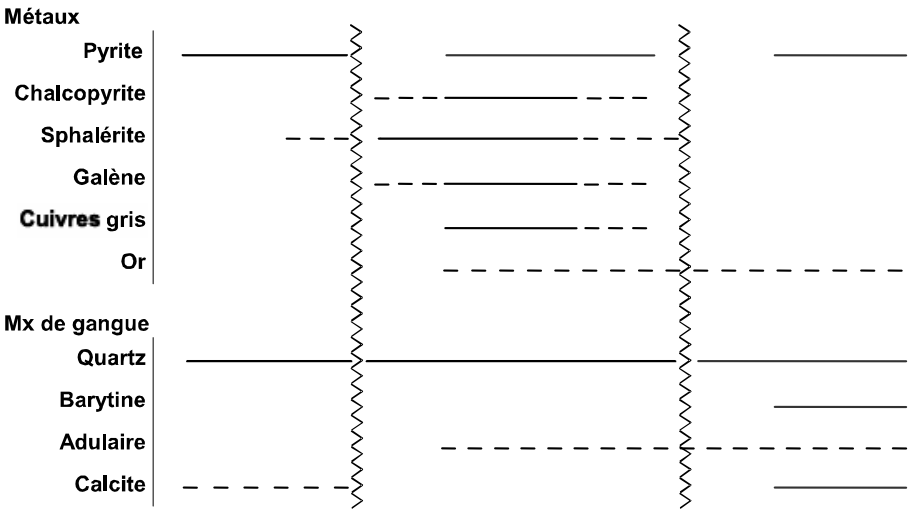


Figure 29. Séquence paragénétique du gisement de Troita.

2.2. Magura

La mine de Magura (épithermal de type low-sulfidation à or), située au sud du secteur d'étude, est constituée de plusieurs filons sub-verticaux aurifères, parallèles et de direction approximative Nord–Sud (Figure 21). L'entrée de la mine se situe à 449 m d'altitude. Une galerie partant de ce niveau recoupe les différents filons composant le gisement de Magura (Figure 30). Les filons Magura, Nicolae, Veina Negra présentent la plus grande importance économique. L'altitude 449 m correspond au niveau de base de l'horizon Tina Negra. Il existe des niveaux inférieurs dont les principaux sont aux niveaux -40, -90 et -140 m. Entre 0 et -40 m il existe deux niveaux intermédiaires.

Des échantillons des minéralisations provenant de ces niveaux du filon Magura ont pu être récupérés, mais ces niveaux n'ont pas été visités durant la campagne de terrain. Seuls les niveaux supérieurs au niveau de base de la galerie "Magura Nord" ont pu être visités.

Des échantillons ont été prélevés dans des niveaux en exploitation. Ils se trouvent sur 4 niveaux entre l'altitude 449 et 479 m.

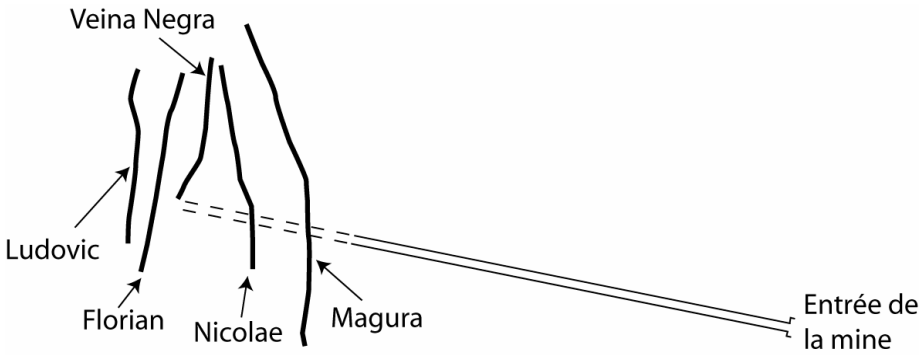


Figure 30. Schéma de disposition des filons de la mine de Magura.

Tous les filons sont généralement encaissés dans des faciès pyroclastiques des andésites, appartenant à un appareil volcanique complexe. Ils sont bréchiques et limités par des épontes argilisées (Photo 21).

D'après les informations minières récoltées sur place, une zonalité verticale des minéralisations a été observée dans cette mine avec en profondeur le Pb–Zn et au sommet l'Au. Cette zonalité se retrouve également horizontalement.

Minéralogie

Les filons minéralisés à Magura (Photo 21 et Photo 23) se présentent sous la forme de veines bréchiques à gangue de quartz. Ces veines ont une épaisseur d'environ 20 à 70

cm. Les filons recoupent l'andésite néogène de Hondol-Faerag affectée par une altération phylliteuse à illite, quartz, pyrite. On en retrouve des morceaux qui constituent les éléments bréchiques contenus dans les veines.

Une synthèse réalisée à partir de plusieurs lames permet de définir 3 phases de minéralisations. Les successions paragénétiques figurent dans la Figure 31. La minéralisation est constituée de pyrite, chalcopyrite, sphalérite, galène, cuivres gris (tennantite et tétraèdrite), or, et hématite. Dans la gangue, de la barytine cristallise tardivement et forme des géodes assez bien développées (Photo 22).



Photo 21. Filon Magura avec la zone bréchique minéralisée dans la partie gauche de la photo et l'éponte argilisée à droite.



Photo 22. Géode à quartz, barytine, sphalérite dans le filon Magura.



Photo 23. Zoom sur la veine minéralisée Magura.

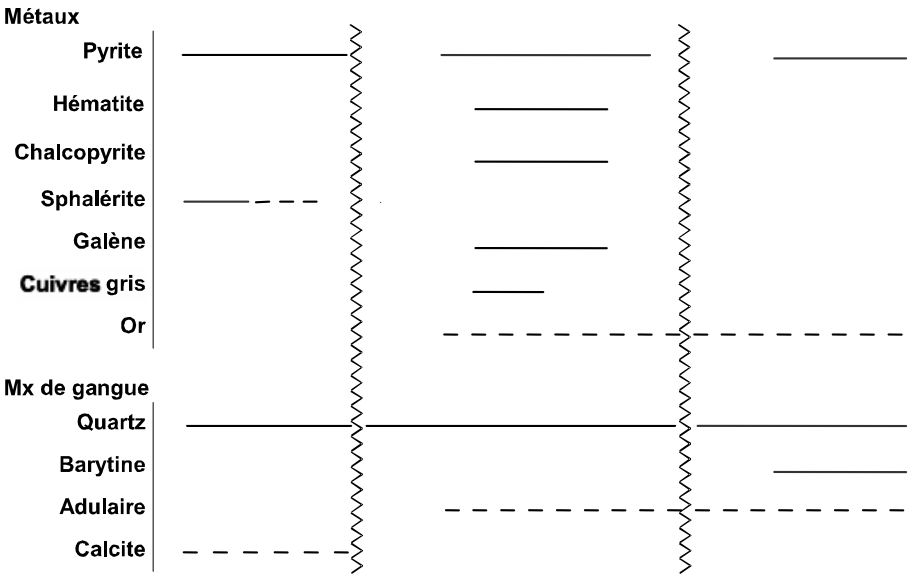


Figure 31. Séquence paragénétique du filon Magura.

3. Etude géochimique de la minéralisation

Les sulfures provenant des gisements épithermaux et du porphyre ont été étudiés à la microsonde électronique pour mesurer la quantité d'éléments majeurs et traces contenus dans les minéraux. Les éléments mesurés sont Ag, Bi, S, Mo, As, Te, Sb, Sn, Pb, Se, Hg, Ge, Au, Zn, Cu, Ni, Co, Fe. Les analyses ont été faites sur toutes les phases sulfurées disponibles en mesurant lorsque cela était possible du cœur à la bordure du minéral pour regarder si des changements avaient lieu au cours de la croissance des minéraux.

Nous nous sommes particulièrement attachés à mesurer les pyrites car d'une part, ce minéral est présent dans tous les gisements, et d'autre part il constituera le matériel cible pour les datations Re-Os et le traçage de sources en Os et en Pb.

3.1. Les éléments en trace

Les analyses de pyrites ont révélé des teneurs en Mo relativement constantes dans tous les gisements dans un intervalle compris entre 3 700 et 8 800 ppm et des teneurs en As variables entre 0 et 37 770 ppm (Tableau 4). On peut également trouver des traces de Cu, Zn, Sb en faible quantité dans quelques pyrites et très rarement du Ni et Ag.

Tableau 4. Concentrations minimum et maximum en Mo et As des pyrites des gisements de Bolcana, Troita et Magura.

Gisement	Mo (%)		As (%)	
	Min.	*Max.*	*Min.*	*Max.*
Porphyre				
Bolcana	0,374	0,784	0	1,690
Epithermal				
Troita	0,397	0,877	0	1,917
Magura	0,432	0,852	0	3,770

Des analyses en composante principale (ACP) ont été réalisées sur les différents éléments contenus dans les sulfures afin de déterminer si des corrélations existaient, mais apparemment rien ne se corrèle entre les différents éléments présents en trace dans les épithermaux.

Cependant, dans le porphyre de Bolcana, des corrélations de teneurs en As en fonction de la profondeur et de la zone mesurée (cœur ou bordure) peuvent être observées.

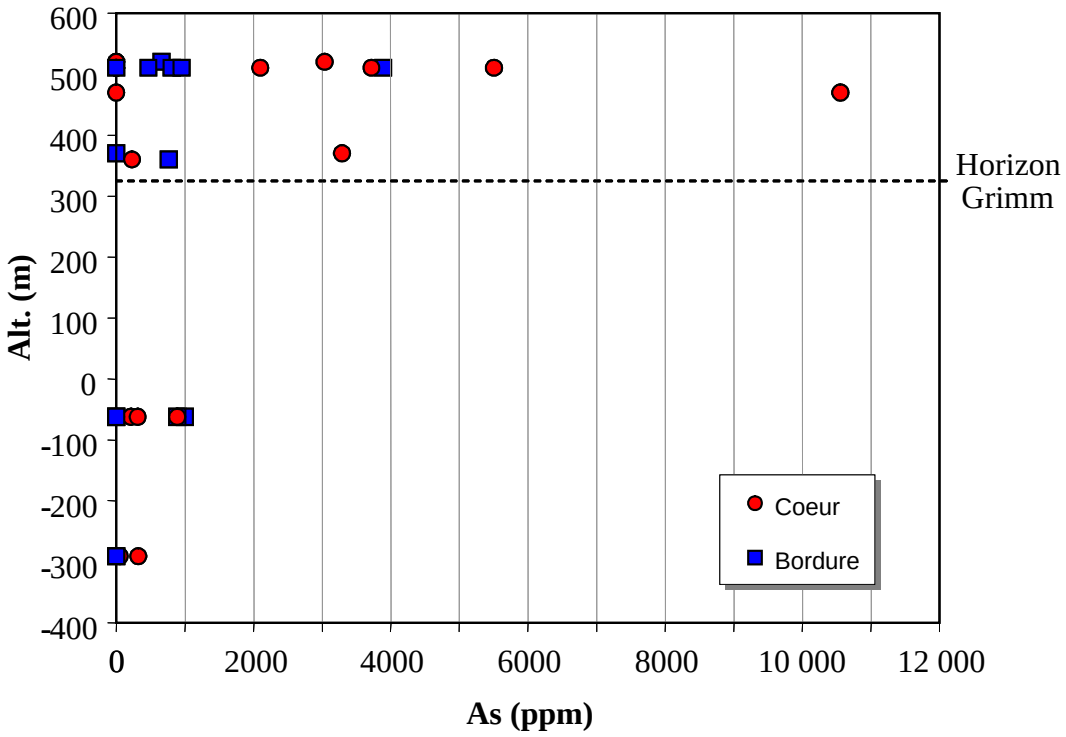


Figure 32: Concentration d'As (en ppm) dans les pyrites du porphyre de Bolcana en fonction de la profondeur. Sont représentés sur ce diagramme les teneurs au cœur et en bordure de ces pyrites.

On peut ainsi noter sur la Figure 32 que les pyrites provenant de différents niveaux structuraux du porphyre, présentent des teneurs variables en As en fonction de la profondeur et de la zone où a été effectuée la mesure. On observe qu'en profondeur le cœur des pyrites présente des teneurs faibles en As (<1000 ppm) alors que plus on monte vers les niveaux superficiels, plus cette teneur est importante et peut atteindre jusqu'à 10 500 ppm. On constate donc un enrichissement du cœur des pyrites supérieur à 10 fois entre les niveaux profonds et superficiels dans le porphyre. Concernant la bordure de ces pyrites, les teneurs en As sont globalement stables et généralement inférieures à 1000 ppm.

Il existe donc une différence de concentration en As entre les niveaux profonds et superficiels du porphyre lors du début de cristallisation des pyrites alors que vers la fin de cette cristallisation, les teneurs sont plus homogènes au sein du porphyre.

Cela suggère donc qu'en début de cristallisation un événement enrichit la partie superficielle du porphyre en As alors que vers la fin de la cristallisation de ces mêmes pyrites, un appauvrissement en As et/ou une homogénéisation a lieu au sein du porphyre.

Les mesures effectuées par microsonde électronique ne permettent pas d'aller plus loin dans ces observations car les autres éléments mesurés par cette méthode ne permettent pas de confirmer ou d'infirmer ces observations.

3.2. Mesures de teneur en Rhénium

Des mesures de la teneur en Rhénium et en Osmium ont été effectuées sur des pyrites provenant d'échantillons du porphyre et des épithermaux dans le but de dater ces minéraux.

Les résultats des mesures de rhénium effectuées révèlent elles aussi des disparités de concentration dans les pyrites en fonction du type de gisement. Les teneurs dans le porphyre de Bolcana (3,4 à 867 ppb) sont bien plus élevées que dans les épithermaux de Troita et Magura (0,11 à 1,04 ppb) (Tableau 5).

Tableau 5. Tableau des teneurs en rhénium des échantillons des gisements de Bolcana, Troita et Magura.

Gisement	Echantillon	Minéral analysé	Re (ppb)
Bolcana	B65D	Py	7,7 ± 0,6
	Bol 20-2	Py	850 ± 6
	Bol 20-3	Py	867 ± 9
	Bol 25-1	Py	291 ± 34
	Bol 25-2	Py	291 ± 2
	Bol 25-3	Py	288 ± 5
	F16/230-1	Py	12,6 ± 0,2
	F16/230-2	Py	11,5 ± 0,2
	F16/592	Ccp+Py	3,4 ± 0,1
	F26/861-1	Py	40,4 ± 0,5
	F26/861-2	Py	35,7 ± 0,4
Troita	Bol 7	Py	1,04 ± 0,06
	Bol 23	Py	0,76 ± 0,03
	B 71	Py	0,30 ± 0,01
Magura	Bol 60A	Py	0,11 ± 0,006
	VM 50A	Py	0,42 ± 0,05
	Bol 50	Py	0,17 ± 0,005

Au sein même du porphyre de Bolcana, les échantillons analysés présentent de grandes hétérogénéités en fonction de leur répartition au sein du corps minéralisé et en particulier en fonction de la profondeur dans le porphyre. Les pyrites proches du sommet de la zone minéralisée sont plus riches en rhénium que celles se situant en profondeur. Ces mesures sont faites sur des poudres et non de façon ponctuelle comme cela est le cas pour les analyses à la microsonde électronique (Partie 2, datation et sources). On obtient donc une moyenne des teneurs de plusieurs pyrites sans différencier le cœur de la bordure

comme cela a été fait pour les analyses d'As à la microsonde électronique présentées plus haut. On peut cependant noter une grande similitude de la répartition de teneur en Re et As en fonction de la profondeur au sein du porphyre (Figure 33).

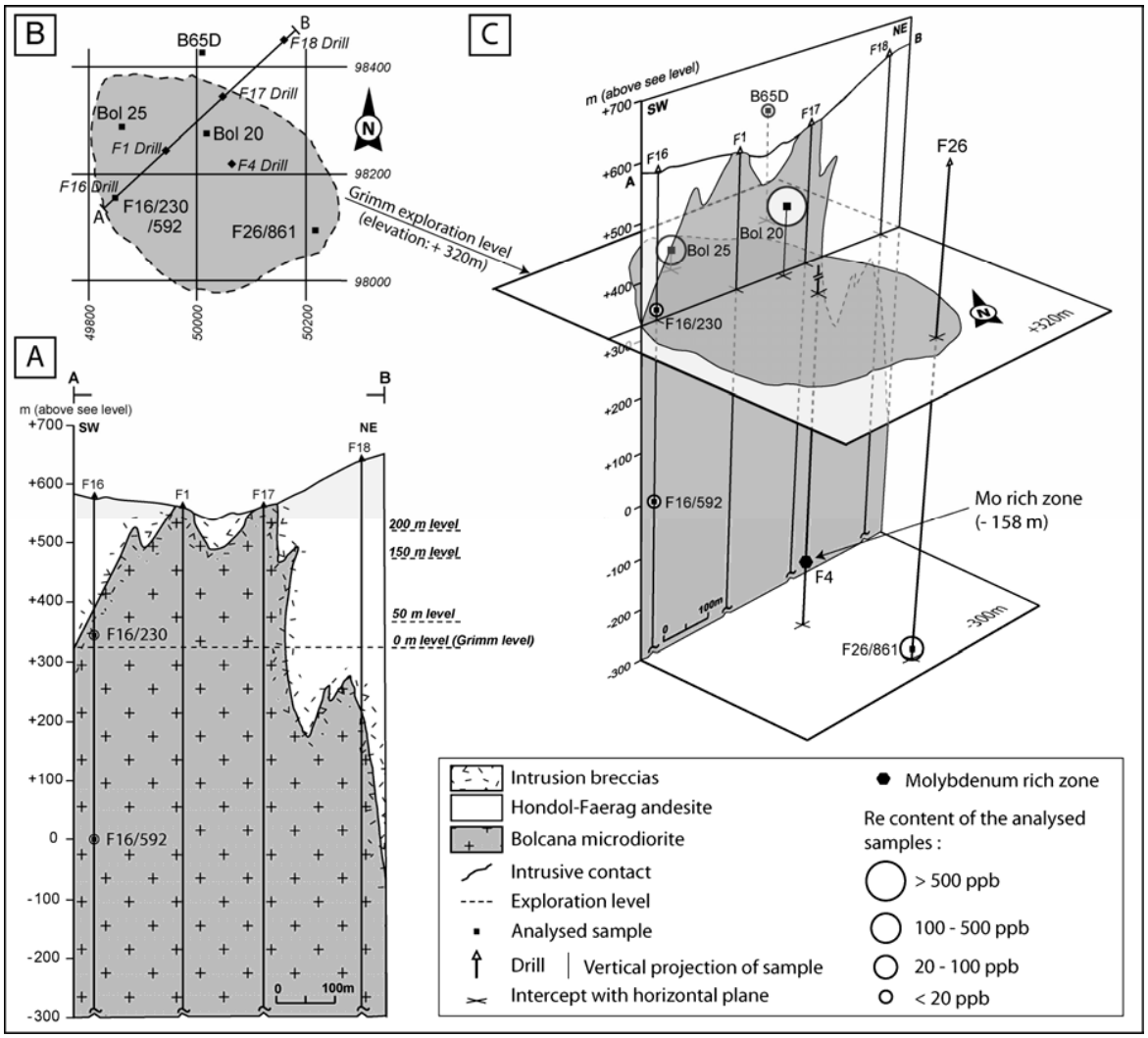


Figure 33. Localisation des échantillons du porphyre de Bolcana et représentation de leur teneur en Re.

V. ETUDE DES INCLUSIONS FLUIDES

1. Méthodes d'étude utilisées

1.1. Etude microthermométrique

Cette étude consiste à observer sous le microscope les températures des différentes transitions de phases au sein d'une inclusion fluide et d'en déduire les caractéristiques physiques et chimiques du fluide. On parle d'inclusion primaire quand celle-ci s'est formée lors de la cristallisation du minéral hôte et d'inclusion secondaire quand elle est le résultat de la cicatrisation incomplète d'une fracture dans le minéral. Le fluide piégé possède donc les caractéristiques du fluide contemporain de la cristallisation du minéral ou du fluide ayant percolé dans les fractures du minéral.

Ces inclusions ont été étudiées dans des minéraux transparents, soit des minéraux de gangue (quartz, calcite), soit des minéraux de la minéralisation (sphalérite).

L'observation sous microscope des températures de changement de phase nous renseigne sur différentes caractéristiques de l'inclusion :

- la température d'eutectique du système (début de fusion de la glace) est caractéristique d'un système donné et donc typique de la nature des sels dissous dans la phase aqueuse.

- la température de fusion de la glace donne la salinité de l'inclusion en équivalent pds NaCl, du moins si cette température n'est pas inférieure à celle de l'eutectique du système H_2O-NaCl (-21,1°C), grâce à l'équation suivante (Goldstein et Reynolds, 1994):

$$\text{Salinité (\%pds NaCl)} = 0{,}00 + 1{,}78\,\theta - 0{,}00442\,\theta^2 + 0{,}000557\,\theta^3$$

(θ est la valeur absolue de la température de fusion de la glace en °C)

- la température d'homogénéisation donne la température minimale de piégeage ou, dans le cas d'une ébullition, la plus basse température d'homogénéisation donne directement la température de piégeage du fluide.

Pour réaliser ces mesures le matériel utilisé est un microscope optique à transmission Olympus équipé d'une platine microthermométrique Linkam MDS600 qui permet d'observer les inclusions dans une gamme de température allant de -193°C à +600°C. La platine est calibrée à partir d'inclusions de référence.

1.2. Raman

La spectrométrie Raman a été utilisée dans le but d'analyser la phase gazeuse, de déterminer la salinité de la phase liquide et la nature des solides contenus dans les inclusions.

Le principe est relativement simple. Il consiste à envoyer une lumière monochromatique sur l'échantillon à étudier et à analyser la lumière diffusée. Le processus mis en jeu est le suivant : les photons incidents sont détruits et leur énergie sert à créer des photons diffusés et à créer (processus Stokes) ou détruire (processus anti-Stokes) des vibrations dans l'échantillon étudié. D'un point de vue pratique, pour réaliser une expérience de diffusion Raman, il faut focaliser de la lumière (en général un laser) sur l'échantillon à étudier à l'aide d'une lentille. Ensuite la lumière diffusée est recueillie à l'aide d'une autre lentille et est envoyée dans un monochromateur, puis son intensité est mesurée à l'aide d'un photo-multiplicateur.

Le spectromètre Raman utilisé ici (UMR CRNS 7566 G2R) est de type Labram (Horiba-Jobin-Yvon) équipé d'un filtre Notch. Deux réseaux à 600 et 1800 traits peuvent être utilisés. Le détecteur CCD est refroidi à -30°C. Le laser permet des mesures à 514,5 nm (Argon ionisé). Un microscope Olympus focalise le laser sur l'échantillon (objectif x 80 pour les analyses).

Cette configuration permet :

- l'analyse quantitative des gaz des inclusions fluides (CO_2, CO, O_2, CH_4, H_2S, H_2, N_2...)
- l'analyse quantitative du méthane dissous
- la mesure de la chlorinité des solutions liquides aqueuses
- l'analyse minéralogique
- le dosage de l'eau des verres et inclusions vitreuses

2. *Typologie des inclusions fluides rencontrées*

Les inclusions étudiées se trouvent dans des quartz, des calcites et des sphalérites. Les individus rencontrés dans les échantillons sont de 4 types : (la dénomination utilisée est celle de Boiron et al., 1992).

Lw-c : (Figure 34 A) Inclusions à phase aqueuse liquide prédominante et phase vapeur représentant 10 à 30 % du volume de l'inclusion. Du CO_2 se trouve, en quantité assez faible, dans la phase vapeur. L'homogénéisation s'effectue en phase liquide et la salinité est faible à modérée. Leur taille varie de 5 à 50 µm, avec une majorité autour de 10 µm. Ces inclusions qui représentent la plus grande majorité des inclusions fluides et sont le plus souvent secondaires, se trouvent dans les quartz, sphalérites et calcites sur l'ensemble de la zone étudiée.

Vw : (Figure 34 B) Inclusions à phase vapeur prédominante, au moins 80% du volume de l'inclusion. L'homogénéisation se produit en phase vapeur. L'étude microthermométrique de ces inclusions est rendue difficile par la faible fraction de phase aqueuse contenue dans l'inclusion; pour connaître leur chlorinité, il faut avoir recours au Raman. Au sein d'un même plan d'inclusions secondaires, leurs tailles sont très homogènes. Elles varient de 10 à 50 µm avec une majorité comprise entre 10 et 20 µm.

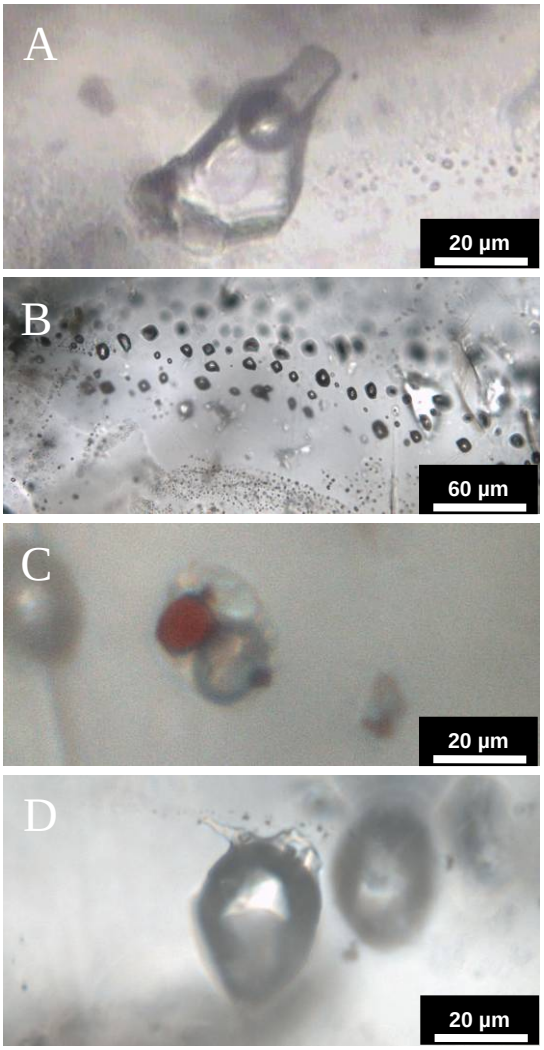


Figure 34. Photographies des différents types d'inclusions fluides rencontrées.
A : inclusion Lw-c. B : plan d'inclusions Vw.
C : inclusion Lw-s, contenant sel et hématite.
D : inclusion Vw-s.

Lw-s : (Figure 34 C) Ces inclusions contiennent un fluide très salé (>15% pds NaCl) dans lequel peut se trouver des objets tels que des cubes de halites ou d'autres minéraux (opaques, hématites,…). Ce type d'inclusion n'a été observé que dans les quartz des zones de minéralisation de type porphyre.

Vw-s : (Figure 34 D) Inclusions à phase vapeur dominante (70 à 90 %) contenant une phase liquide très salée et des solides (opaques, sulfates,…). Ces inclusions ont été étudiées au Raman (chlorinité) car leur petite taille et leur forme rend l'analyse microthermométrique quasi-impossible. Ces inclusions ne sont observées que dans la zone de minéralisation de type porphyre. Elles s'organisent selon des plans homogènes et sont donc secondaires.

3. Résultats

L'étude des propriétés des fluides a été réalisée sur une série d'échantillons prélevés dans une galerie de mine perpendiculaire aux directions principales des structures et recoupant tout le système porphyre-épithermal. En effet, cette galerie part de la mine de Troita (niveau +50 m) dans sa partie à Au, passe à travers de la zone à Pb-Zn et arrive dans le porphyre (Figure 28). L'échantillonnage systématique de cette galerie a été réalisé dans le but de voir s'il existe une évolution des caractéristiques P, V, T, X des fluides dans ces trois zones, afin de caractériser le passage du porphyre aux épithermaux. Cette étude a également été réalisée sur des échantillons provenant de Magura afin de comparer si les fluides sont semblables entre ces deux gisements épithermaux. Enfin des échantillons provenant de veines de quartz et sulfures rencontrées en surface entre les deux gisements épithermaux de Troita et Magura, ont également été analysés toujours dans le but de trouver des évolutions dans les caractéristiques des fluides entre les différents gisements.

3.1. Le porphyre de Bolcana

Les quartz remplissant les veines minéralisées du stockwork sont caractérisés par la présence d'inclusions fluides salées (de 15 à 35% poids équivalent NaCl) avec des températures d'homogénéisations supérieures à 400°C. Nous n'avons pas de valeur plus précise pour les hautes températures car le domaine d'utilisation courante de la platine est limité à 400°C. Cependant il faut noter que les valeurs de température d'homogénéisation doivent être bien supérieures à cette valeur car, même s'il ne s'agit pas d'un argument solide, il faut noter que les bulles de vapeur de ces inclusions lors des mesures à 400°C restaient immobiles et conservaient quasiment la même taille qu'à 25°C. Les sels présents dans ces inclusions sont constitués d'un mélange de NaCl et de $CaCl_2$. La salinité a été déterminée à partir de la chlorinité mesurée au RAMAN (Dubessy et al., 2002). Ce sont des inclusions de type Lw-s contenant de nombreux solides (opaques, hématite ou biotite, sels, etc…). Elles s'organisent parfois selon des plans mais le plus souvent de façon assez anarchique. Ces inclusions sont typiques de ce qui est rencontré dans les systèmes de type porphyre. Des inclusions Vw-s sont également présentes dans des plans bien marqués. Au sein d'un même plan, elles ont des formes, des proportions de phase vapeur, et des tailles

très homogènes qui varient, selon le plan, de 10 à 20 µm. Ces deux types d'inclusion ont des morphologies en cristal inversé quasi parfaites.

Dans cette zone se trouvent également des inclusions Lw secondaires. Elles ont des salinités plus faibles (de 1 à 5% poids équivalent NaCl) ainsi que des températures d'homogénéisation plus basses (175 à 300°C) (Figure 36).

3.2. Le système épithermal

Dans la zone du système épithermal, à Troita et Magura ainsi que dans les échantillons prélevés en surface, seules des inclusions Lw-c ou Lw sont présentes.
A Troita, certains échantillons, notamment au niveau du secteur épithermal exploité pour l'Au, présentent des plans vapeur Vw et des plans mixtes (Lw – Vw).

Les inclusions ont des salinités faibles (1 à 10 % poids équivalent NaCl) et des températures d'homogénéisation comprises entre 150 et 300°C. Cette famille d'inclusions se retrouve dans les veines de gisements épithermaux mais aussi en surface et dans le porphyre en génération secondaire (Figure 36).

On remarque sur un graphique de fréquence des températures d'homogénéisation que les pics d'abondance pour les inclusions secondaires de Bolcana et les inclusions de Magura correspondent à la même température alors que pour Troita, ce pic d'abondance se trouve à des températures légèrement plus basses (Figure 35).

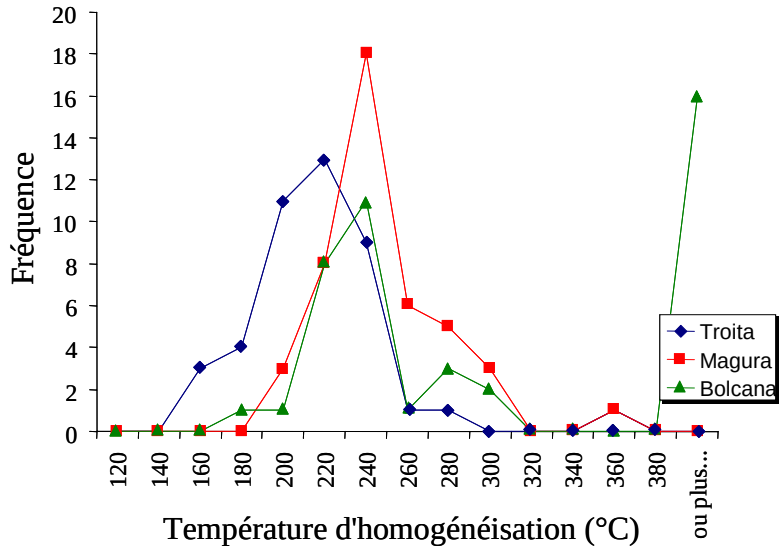


Figure 35. Diagramme de fréquence des températures d'homogénéisation des inclusions fluides de type Lw-c pour les gisements de Bolcana, Troita et Magura.

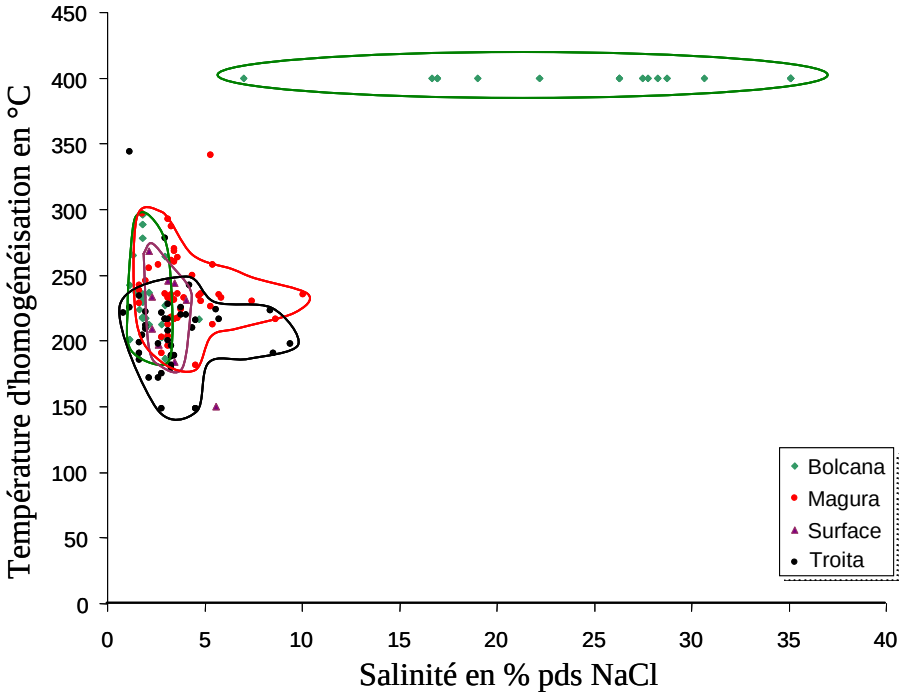


Figure 36. Diagramme salinité/Th pour les inclusions fluides des gisements de Bolcana, Troita, Magura et des échantillons de surface. Sur ce graphique les inclusions salées du porphyre de Bolcana sont représentées à une température arbitraire de 400°C qui ne représente pas leur température d'homogénéisation réelle. En réalité cette température est bien plus élevée (voir explications dans le texte).

3.3. Continuité des fluides

La répartition des températures d'homogénéisation et des salinités entre les différents gisements montre que l'on retrouve les fluides classiquement décrits dans ces types de gisements : des fluides chauds (Th > 400°C) et salés dans le porphyre et des fluides plus froids et moins salés dans l'épithermal. On peut cependant noter un recouvrement du domaine du porphyre par les fluides plus tardifs à salinité faible et température d'homogénéisation basse ce qui traduit l'enregistrement d'une certaine évolution dans le temps. Cependant, il n'a pas été observé de fluides ayant des propriétés intermédiaires entre les fluides du porphyre et les fluides des épithermaux. Il faut toutefois noter que toutes les inclusions ne permettaient pas de faire une analyse microthermométrique correcte du fait de leur petite taille ou de leur nature (à phase vapeur dominante) et qu'il est possible que ces inclusions présentent des compositions intermédiaires.

Partie 2 :

Datations et sources des minéralisations

I. DATATION ET TRAÇAGE DES SOURCES PAR LA METHODE ISOTOPIQUE RE-OS

La datation des minéralisations dans le Sud-Est de l'Europe a souvent été obtenue de manière relative par rapport aux âges absolus des roches encaissantes. Ces techniques les plus couramment appliquées ne permettent pas d'obtenir un âge de la minéralisation elle-même. Avec les avancées effectuées en datation Re-Os sur molybdénite (e.g. Stein et al. 1998) ou en datation Rb-Sr sur sphalérite (Nakai et al., 1990 ; Pettke et Diamond, 1996), il est possible d'obtenir un âge directement sur la minéralisation à partir d'un ou d'une série de minéraux correspondant à la phase de minéralisation d'intérêt. Ces techniques de datation isotopiques permettent d'obtenir des informations sur l'âge, la chronologie et/ou la durée de vie de l'activité hydrothermale, en les couplant par exemple avec des techniques de datation de l'encaissant et des altérations (K-Ar, U-Pb, $^{40}Ar/^{39}Ar$).

1. La datation : principes de base

1.1. Rappel de notions sur la géochimie des isotopes radioactifs

La géologie isotopique exploite l'étude des isotopes radioactifs présents sur Terre pour en étudier la composition et les variations au cours des temps géologiques.
À l'origine, la géologie isotopique a consisté à utiliser les connaissances concernant la radioactivité afin de dater des roches et des minéraux. Cette discipline, au carrefour de la géologie et de la physique nucléaire, s'est surtout illustrée par ses méthodes de datation absolue.

Cette technique repose sur la mesure, grâce à la spectroscopie de masse, des différents isotopes des éléments chimiques présents dans les roches et dans les minéraux.
Chaque élément chimique est défini par son nombre de protons Z appelé numéro atomique: c'est ce nombre qui détermine la case que cet élément occupe dans le tableau périodique de Mendeleïev. Dans cette case, il peut exister plusieurs isotopes du même élément qui différent alors par leur nombre de neutrons.

Certains isotopes sont stables, d'autres ne le sont pas et, après une émission radioactive, donnent naissance à un autre élément qui peut être lui-même sous la forme d'un isotope instable ou radioactif.

Si l'on reporte sur un repère graphique dont l'axe des abscisses représente le nombre de neutrons (N) et l'axe des ordonnées le nombre des protons (Z) de tous les isotopes

connus, nous nous apercevons que tous les isotopes stables sont regroupés autour d'une courbe nommée "vallée de stabilité" située en-dessous de la droite Z = N.
Toutes les radioactivités corpusculaires tendent à faire revenir vers cette vallée les éléments qui les émettent, vallée qui correspond au minimum des énergies d'assemblage nucléaire.

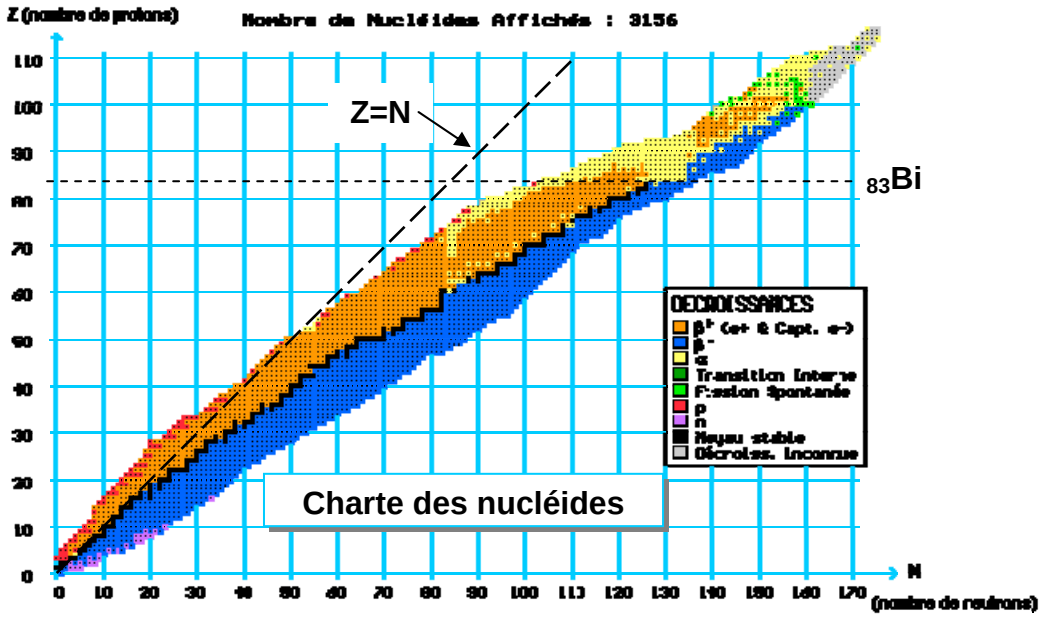


Figure 37. Diagramme (N, Z). Domaines de stabilité et d'instabilité des noyaux. Sur ce diagramme, les noyaux stables sont situés dans une zone, colorée en noir, nommée vallée de stabilité. Pour Z < 20, les noyaux stables sont situés au voisinage de la droite Z = N. Pour Z > 20, les noyaux stables sont situés au dessous de cette droite Z = N. Ils contiennent plus de neutrons que de protons. La vallée de stabilité ne se poursuit pas au delà du bismuth ${}^{207}_{83}Bi$, puisqu'au delà de ce noyau on ne trouve aucun nucléide stable. (D'après Holden et Walker, 1972)

Autre principe de base, l'équation qui régit l'évolution de tout isotope radioactif est dite loi de Curie-Rutherford-Soddy.
Lorsqu'un isotope radioactif se désintègre, la variation de cet isotope suit une fonction du temps $N_{(t)}$ qui obéit à la loi : $N'_{(t)} = - \lambda N_{(t)}$
Cette équation différentielle a pour solution les fonctions du type :

$$\mathbf{N_{(t)} = N_0 \, e^{-\lambda t}}$$

λ est appelée "constante de désintégration".

Elle est liée à une autre constante caractéristique de cette désintégration, T, appelée "période de demi-vie", temps au bout duquel il ne reste plus que la moitié de l'isotope présent au départ. Nous avons donc : $N_0/2 = N_0\, e^{-\lambda T}$ d'où $\lambda = \ln(2) / T$.

La connaissance de cette constante λ permet d'utiliser cette équation pour mesurer un temps. Cependant, deux problèmes se posent : il faut connaître la quantité de l'élément de départ, nommé ici "élément père" et être sûr que la roche utilisée est bien un milieu fermé, c'est-à-dire que la quantité d'élément père ne varie pas au cours du temps (par apport ou au contraire par disparition non radioactive).

Si on ne connaît pas la composition isotopique de l'élément père, il est possible d'améliorer le processus de chronologie en utilisant le couple "élément radioactif, élément radiogénique" autrement dit le couple "père (P), fils (F)". Dans ce cas, il faut connaître la quantité d'élément fils avant la fermeture du système et le "départ du chronomètre".

On utilise alors la relation dite équation de base de la radiochronologie, déduite de la précédente :

$$\mathbf{F = P\,(e^{\lambda t} - 1) + F_0}$$

F est la quantité d'élément radiogénique fils dans l'échantillon étudié et F_0 est la quantité initiale de cet élément présent dans l'échantillon lors de la clôture du système.
Cette quantité initiale F_0 est le plus souvent inconnue mais on utilise alors un isotope stable de cet élément comme référence (F_r). On peut alors écrire:

$$\mathbf{F/F_r = (e^{\lambda t} - 1)\, P\, /F_r \; + F_0/F_r}$$

Si l'on prend plusieurs échantillons provenant de la même série d'échantillons ou ayant subi la même histoire, on peut penser que le rapport F_0/F_r est le même pour tous, ces deux isotopes stables de même comportement chimique ayant été incorporés dans les mêmes proportions dans les différents échantillons, quelle que soit leur abondance.

Il en résulte que les points correspondant aux mesures vont, dans un diagramme P/F_r, F_0/F_r, s'aligner sur une droite de pente $e^{\lambda t}-1$ et d'ordonnée à l'origine F_0/F_r. Cette droite est appelée isochrone du système (Figure 38).

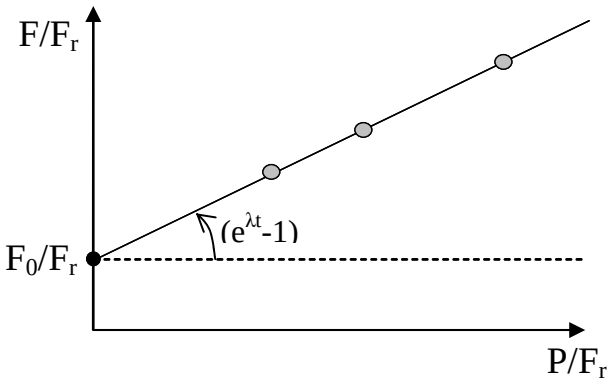


Figure 38. Schéma d'une droite isochrone (trait plein) d'équation : $F/F_r = (e^{\lambda t} -1)\ P/F_r + F_0/F_r$ dans un diagramme P/F_r vs F_0/F_r.

1.2. La datation absolue

A partir des principes de désintégration des isotopes radioactifs, il est possible d'obtenir un âge absolu pour une roche ou un minéral donné. L'âge obtenu correspond au moment où le système contenant les éléments radioactifs se ferme, et où tous les produits de la désintégration sont conservés jusqu'à ce jour. De ce fait, chaque système isotopique est particulier et l'âge obtenu pour un minéral donné correspond à un phénomène géologique précis (âge de cristallisation d'un minéral, âge de refroidissement et de passage sous la température de clôture du minéral, âge de remise à zéro comme dans le cas des zircons choqués).

De nombreux paramètres peuvent influer sur la qualité d'un résultat de datation absolue tels que les effets d'une altération chimique post-minéralisation et/ou un réchauffement qui peut provoquer une recristallisation ou une diffusion chimique des éléments. Les résultats d'une datation "absolue" sont donc à interpréter avec précaution en gardant toujours à l'esprit ces potentielles perturbations.

Spécificité des systèmes isotopiques selon les objets

Il existe différents couples de radiochronomètre fonctionnant de cette manière que l'on peut utiliser en géochronologie. Chaque système possède ses propres domaines d'application en fonction de l'âge ou de la nature de l'objet à dater. Il serait long d'énumérer toutes leurs caractéristiques et limites d'applications mais pour résumer, voici les couples les plus utilisés : K-Ar, pour des âges allant de 1 à 100 millions d'années ; Re-Os, Rb-Sr, U-Pb et Th-Pb pour des âges allant jusqu'à quelques milliards d'années. Les datations K-Ar peuvent être utilisées pour dater la mise en place de roches volcaniques encaissantes d'une minéralisation, ce qui est particulièrement intéressant dans notre cas d'étude des gisements

de type porphyre et épithermal, mais il faut alors faire attention quand les données sont obtenues à partir d'échantillons altérés.

Les gammes de température de clôture des systèmes de datation K-Ar, $^{40}Ar/^{39}Ar$ et Rb-Sr sont relativement faibles mais permettent des datations des altérations des minéralisations et/ou des roches encaissantes. Les datations Re-Os et U-Pb sont caractérisées par des températures de clôture élevées et permettent la préservation des âges dans le cas d'éventuelles perturbations thermiques postérieures au dépôt des minéralisations. A noter également que si la température de formation d'un minéral est inférieure à la température de clôture du système utilisé pour le dater, on date alors sa cristallisation, mais si elle est supérieure à la température de clôture du système utilisé pour le dater, alors on date son refroidissement et plus particulièrement le moment où il est descendu à une température inférieure à cette température de clôture.

2. Datation des minéralisations et de leur encaissant

2.1. Datation de l'activité volcanique des Monts Apuseni

L'activité volcanique dans les Monts Apuseni est bien contrainte grâce à une intensive campagne de datation entreprise par Pesckay et al. (1995) et Rosu et al. (1997, 2001). Des datations K-Ar ont indiqué des âges compris entre 15 et 7 Ma (Figure 39).

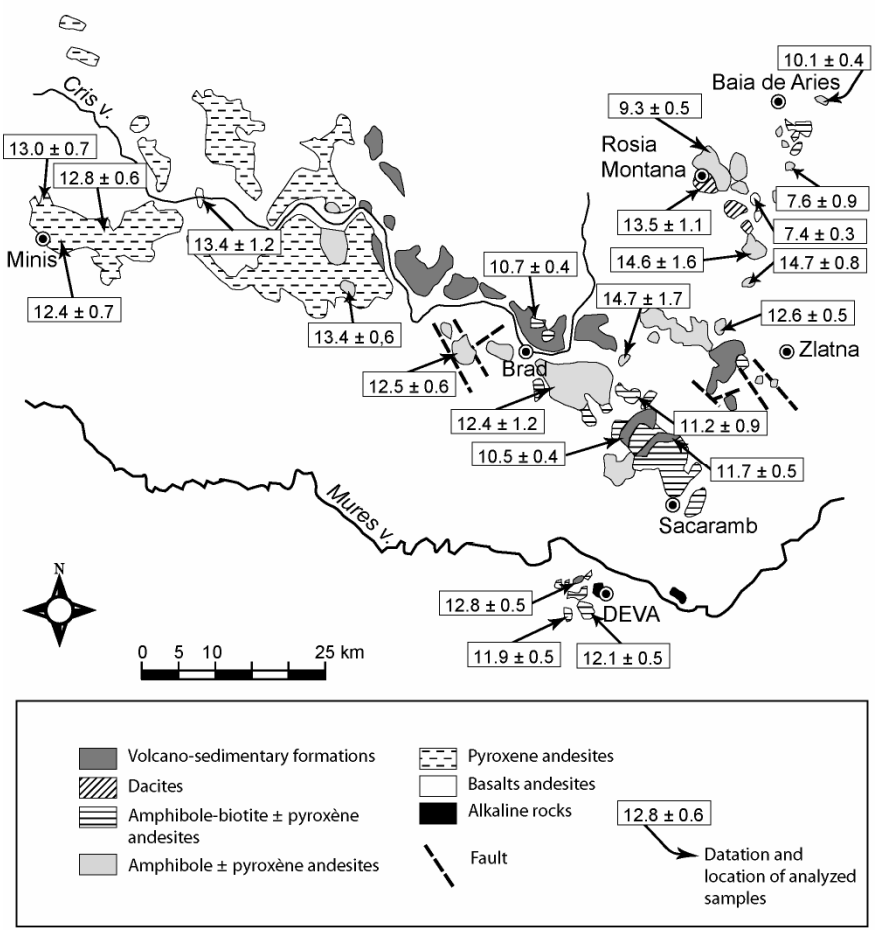


Figure 39. Carte du volcanisme néogène des monts Apuseni et âges K–Ar des différents corps intrusifs (d'après Pecskay et al., 1995).

En revanche, les datations des minéralisations dans cette région sont très limitées. Un des rares âges obtenus est 10-11 Ma pour Valea Morii. Il s'agit d'une datation $^{40}Ar/^{39}Ar$ de l'altération du porphyre de Valea Morii effectuée par Lips (2002). Cet âge ne correspond pas l'âge de la minéralisation elle-même mais à un phénomène qui peut lui être associé.

2.2. Datation des minéralisations par méthode Re-Os

Comme cela a été dit dans l'introduction de cette partie, il est possible d'obtenir un âge directement sur la minéralisation d'intérêt. Ces techniques de datation isotopique permettent d'obtenir des informations sur l'âge, la chronologie et/ou la durée de vie de l'activité hydrothermale. Ainsi grâce à ces repères temporels, il est potentiellement possible de déterminer le type de relation existant entre différents épisodes minéralisateurs.

Seulement, à ce jour, il n'existe pas beaucoup de méthodes pour dater directement la minéralisation des gisements de type porphyre et épithermal. On peut certes dater les minéraux de gangue d'un filon minéralisé par méthode K-Ar sur adulaire lorsqu'elle est présente, mais la seule méthode applicable directement sur la minéralisation dans ces environnements minéralisés est la datation par la méthode isotopique Re-Os.

2.2.1. L'élément père : le rhénium

Du latin *Rhenus* qui signifie « le Rhin», le rhénium est l'élément naturel qui a été découvert le plus tard. On considère généralement que c'est Walter Noddack, Ida Tacke, et Otto Berg qui l'ont découvert en Allemagne en 1925. Ils l'ont détecté dans le minerai de platine et dans la colombite. Ils en ont trouvé aussi dans la gadolinite ($(Ce,La,Nd,Y)_2FeBe_2Si_2O_{10}$) par spectroscopie de rayon X et dans la molybdénite (MoS_2).
Le rhénium est un élément chimique du tableau périodique, de symbole Re et de numéro atomique 75. Le rhénium possède 2 isotopes naturels, un stable, le ^{185}Re, qui présente une abondance de 37,4% et un radioactif, le ^{187}Re, dont l'abondance naturelle est de 62,6%.

Le ^{187}Re possède une période de $4{,}35\times10^{10}$ années et se désintègre en ^{187}Os par émission β^-.

2.2.2. L'élément fils : l'osmium

Du grec *osme* qui signifie « odeur », l'osmium a été découvert en 1803 par Smithson Tennant à Londres, avec l'iridium dans les résidus de la dissolution du platine dans de l'eau régale. C'est un métal de transition appartenant à la famille du platine. Il est, avec l'iridium, l'élément naturel le plus dense sur Terre. Il est le plus souvent trouvé nativement en alliage avec le platine ou l'iridium.

L'osmium est un élément chimique du tableau périodique, dont le symbole est Os et le numéro atomique 76. Il possède sept isotopes naturels, dont cinq sont stables : le ^{187}Os (1,96 %), le ^{188}Os (13,24 %), le ^{189}Os (16,15 %), le ^{190}Os (26,26 %) et le ^{192}Os (40,78 %). Le ^{184}Os (0,02 %) et le ^{186}Os (1,59 %) sont radioactifs, mais ont des demi-vies

extrêmement longues (respectivement supérieur à $5{,}6\times10^{13}$ an et $2{,}0\times10^{15}$ an) et peuvent être considérés comme stables également à l'échelle de temps où nous travaillons.

Le ^{187}Os est le fils du ^{187}Re. L'abondance de ^{187}Os qui est normalement à l'état naturel de 1,96 % peut donc être supérieure grâce un apport d'osmium radiogénique.

2.2.3. Datation par Re-Os

Pour effectuer des datations grâce au système isotopique Re-Os, on utilise classiquement les couples de rapports ^{187}Os/^{188}Os et ^{187}Re/^{188}Os. Comme la quantité de ^{187}Os est variable au cours du temps et que l'on ne connaît pas son abondance initiale, on utilise alors un isotope stable de cet élément (^{188}Os) comme référence, comme cela est expliqué dans la partie sur les principes de base de la datation.

Lorsque plusieurs phases ou échantillons provenant du même épisode à dater sont disponibles, on peut alors obtenir un isochrone dont l'ordonnée à l'origine nous indique le rapport ^{187}Os/^{186}Os initial.

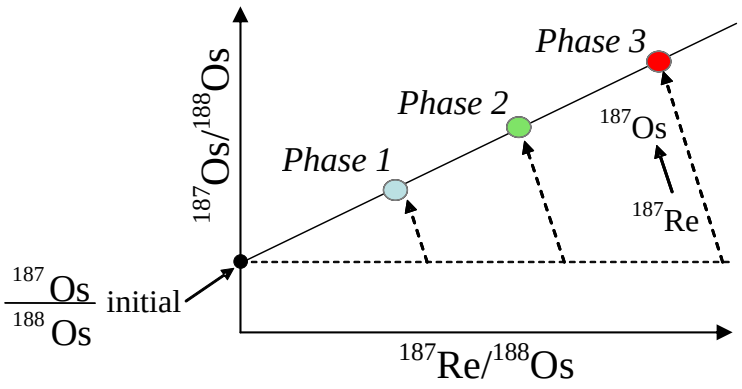


Figure 40. Schéma d'un isochrone obtenu à partir de 3 phases différentes. La pente de l'isochrone nous donne l'âge des échantillons mesurés et l'ordonnée à l'origine nous indique leur rapport initial en ^{187}Os/^{186}Os.

Si un échantillon possède un rapport Re/Os élevé et que la teneur en osmium non-radiogénique est proche de zéro, on peut donc estimer que tout le ^{187}Os mesuré provient de la désintégration du ^{187}Re et que par conséquent il n'y a pas de ^{187}Os initial. Dans un cas comme celui-ci, on peut calculer directement un âge pour l'échantillon sans avoir besoin de passer par un isochrone. En revanche, dans ce cas, il n'est pas possible d'obtenir le rapport ^{187}Os/^{186}Os initial.

2.2.4. Domaine d'utilisation

Ces deux éléments chimiques sont chalcophiles et sidérophiles, c'est-à-dire qu'ils se combinent aisément au soufre, comme peuvent le faire le cuivre, le zinc, le cadmium, le mercure, etc., et tendent également à s'associer préférentiellement au fer, tel que peuvent le faire des éléments tels que l'or, le platine, le palladium, le nickel, etc. Ils vont donc avoir le même comportement chimique que les éléments constituant les phases d'intérêt de nos gisements. On en trouve par conséquent dans la plupart des sulfures et en particulier dans la molybdénite, où le rhénium est présent en grande quantité.

Les études de datation des gisements métalliques par Re-Os se pratiquent principalement sur de la molybdénite. En effet ce minéral présente des concentrations importantes en rhénium et proportionnellement peu d'osmium ce qui permet de faire des datations précises et aisées. De nombreux travaux ont été effectués sur différents types de gisements dont bon nombre de porphyres (e.g. Markey et al., 1998; Stein et al., 2001; Barra et al., 2005; Wang et al., 2005; Valencia et al., 2006; Wilson et al., 2007). En revanche dans notre cas d'étude, la molybdénite n'est pas présente dans notre échantillonnage, seul un niveau enrichi en molybdène a été observé et décrit par Milu (1999) et Milu et al. (2003). Plusieurs études isotopiques utilisant le système isotopique Re-Os ont été réalisées sur des pyrites de gisements épithermaux et de type porphyre par Mathur et al. (2000 et 2003). Stein et al. (2000) a même démontré que dans certains contextes la concentration en Re des pyrites peut être assez élevée, faisant des pyrites un bon candidat pour les datations Re-Os.

La pyrite est donc le principal minéral qui a été choisi pour cette étude Re-Os. De plus ce minéral est ubiquiste et a pour intérêt d'être présent dans tous les gisements aussi bien porphyre qu'épithermal ainsi qu'à tous les niveaux structuraux.

3. Traçage des sources par méthode Re-Os

Il est intéressant de connaître l'âge des minéralisations et éventuellement la durée de vie du système hydrothermal (Stein et al., 2006). Afin d'étudier les relations génétiques entre les différents gisements, il est important d'obtenir aussi des informations sur la source des métaux.

Il est possible d'obtenir des informations sur la source de l'osmium contenu dans les minéralisations grâce au rapport $^{187}Os/^{188}Os$ initial. Ce rapport peut être obtenu à partir d'échantillons riches en osmium et pauvres en rhénium. Dans un cas comme celui-ci, la

composition isotopique de l'osmium varie peu si la quantité de rhénium est négligeable par rapport à l'osmium. En revanche, il est plus difficile d'obtenir un âge précis car il y a peu de rhénium et peu d'osmium radiogénique. Lorsque de tels échantillons ne sont pas disponibles, on peut également obtenir le rapport initial grâce à l'ordonnée à l'origine d'une droite isochrone dans un diagramme $^{187}Re/^{188}Os$ vs. $^{187}Os/^{188}Os$.

Le rapport $^{187}Os/^{188}Os$ des roches du manteau actuel est de l'ordre de 0,12 à 0,13 alors que dans la croûte ce rapport est plutôt de l'ordre de 1,0 à 1,5 voir même davantage. Ceci est dû au fait que les abondances et proportions d'osmium et rhénium dans ces deux domaines sont très différentes (Tableau 6).

Tableau 6. Concentrations moyennes de Re et Os mesurées dans des matériaux terrestres et extra-terrestres. Les données entre parenthèses indiquent la fourchette des valeurs mesurées (à partir de Allègre et Luck, 1980).

Matériel	Re (ppb)	Os (ppb)	Re/Os
Chondrites	57 (30-80)	660 (300-900)	0,086
Météorites métalliques	2 500 (5-5000)	30 000 (7-50 000)	0,083
Lune	(0,002-2)	(0,02-0,9)	
Péridotite	0,43	5,3	0,081
Basalte Tholeïtique	0,84	0,03	28
Granite	0,6	0,06	10

On peut constater dans ce tableau que les roches silicatées d'origine terrestre ou lunaires sont très appauvries par rapport aux météorites même si elles conservent un rapport Re/Os très proche. Ceci est dû au caractère sidérophile de ces éléments qui ont probablement été piégés dans le noyau terrestre (Faure, 1986). Les péridotites ont un rapport Re/Os similaire à celui des météorites alors que les basaltes tholeïtiques et les granites sont fortement appauvris en Os. Le rapport Re/Os élevé des roches crustales est davantage provoqué par leurs très faibles concentrations en osmium (environ 0,05 ppb) que par un enrichissement en rhénium. Par conséquent, ce rapport Re/Os élevé dans la croûte explique que l'osmium contenu dans la croûte va être significativement enrichi en ^{187}Os comparé à l'osmium du manteau, ce qui explique pourquoi l'osmium dans des minéraux, dont les composants ont une origine crustale, ont des rapports $^{187}Os/^{188}Os$ initiaux plus élevés que ceux dont les composants ont une origine mantellique (Figure 41).

Le rapport initial $^{187}Os/^{188}Os$ peut donc servir à indiquer si l'osmium contenu dans les minéralisations est d'origine plutôt mantellique ou plutôt crustale. Il faut cependant

garder à l'esprit que la source de l'osmium n'est pas nécessairement la même que celle du cuivre, de l'or, du plomb ou du zinc constituant la minéralisation des gisements même si cela est généralement le cas.

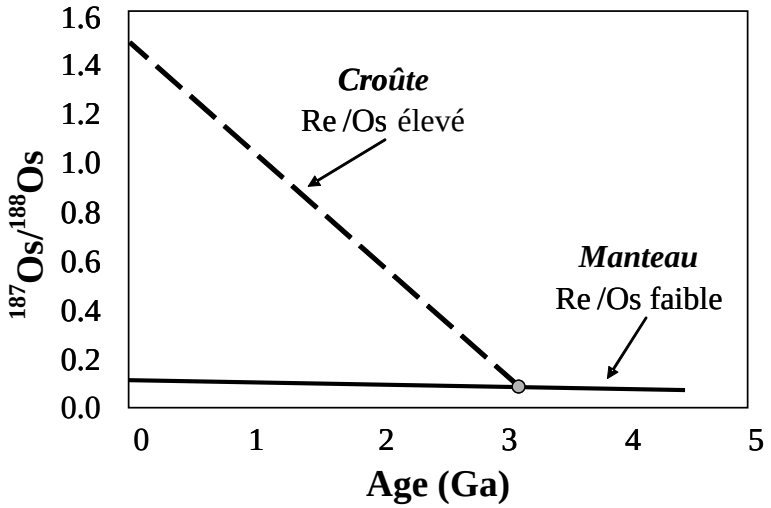


Figure 41. Schéma de l'évolution de la composition isotopique de l'osmium dans le manteau et la croûte terrestre. La courbe pour la composition de la croûte (pointillés) illustre l'évolution de sa composition à partir de sa formation vers 3 Ga.

Les objets étudiés pour effectuer ces analyses sont les mêmes échantillons de sulfures utilisés pour les datations Re-Os, et qui proviennent des gisements épithermaux de Troita et Magura ainsi que du porphyre de Bolcana.

4. Méthode analytique et développements

4.1. Protocole classique d'analyse de l'osmium et du rhénium

Cette partie décrit les techniques et méthodes de séparation chimique de l'osmium et du rhénium dont les procédures sont basées sur les travaux de Shirey et Walker (1995), Birk et al. (1997), Markey et al. (1998) et Stein et al. (2001).

4.1.1. Préparation des échantillons

L'extraction chimique de l'osmium et du rhénium des sulfures se fait à partir d'une poudre constituée d'une population de sulfures. Il faut donc les séparer de la roche ou du filon dans lequel ils se trouvent, les isoler et ensuite les réduire en poudre.

Avant de procéder à ces différentes étapes, une étude en microscopie électronique à balayage (MEB) est réalisée à partir de sections polies afin de contrôler l'homogénéité de ces sulfures. En effet, étant donné que les analyses sont effectuées à partir de poudres et non de manière ponctuelle, on essaye par cette méthode de minimiser les risques de mélanges en sélectionnant des populations les plus pures et les plus homogènes possibles. Les échantillons présentant de trop grandes hétérogénéités sont donc rejetés.

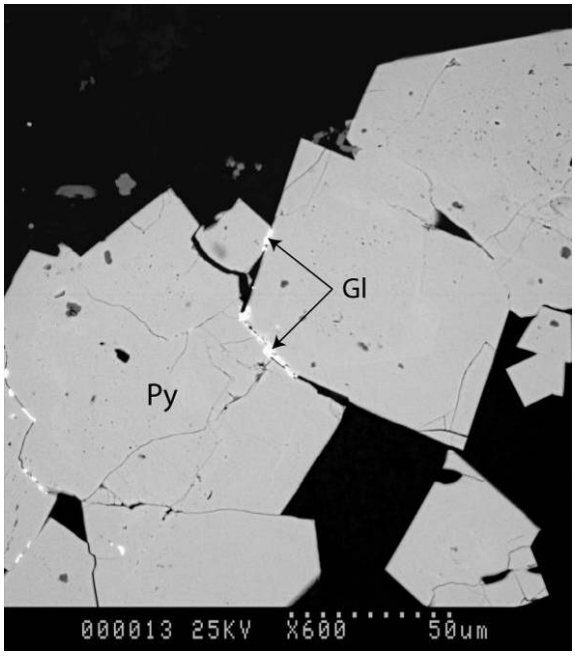


Photo 24. Photo MEB de galène (Gl) soulignant les joints entre les différents cristaux de pyrites (Py).

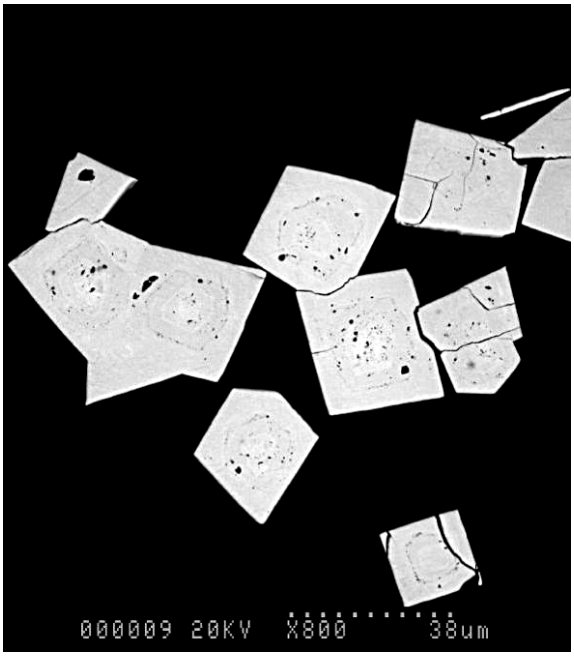


Photo 25. Photo MEB de pyrites présentant une zonation que l'on retrouve sur l'ensemble des cristaux.

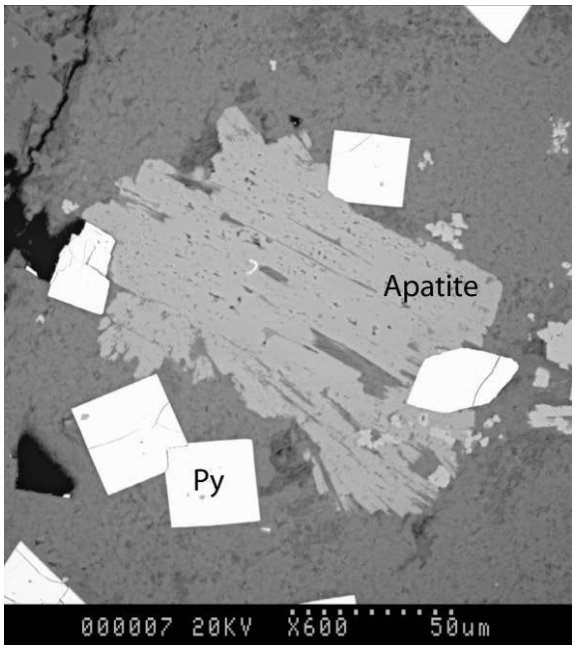


Photo 26. (ci-contre) Photo MEB de pyrites (Py) cubiques et homogènes associées à de l'apatite.

Une fois les échantillons sélectionnés, les roches sont broyées au broyeur à mâchoire puis à rouleaux et sont ensuite tamisées afin de récupérer la fraction correspondant à la maille de libération des sulfures que l'on souhaite analyser. Nous ne pouvons pas ensuite séparer les sulfures par densité car la liqueur dense disponible pour faire ces séparations est le bromoforme ($CHBr_3$) et contient du brome. Or, le brome est un des éléments qui entre en jeu lors de l'extraction chimique de l'osmium et du rhénium sous forme d'HBr et de Br_2. Nous voulons éviter tout risque de contamination, c'est pourquoi les sulfures sont ensuite séparés minutieusement à la main sous une loupe binoculaire. Cette séparation manuelle permet également de séparer entre eux les différents sulfures et de ne conserver que les phases qui nous intéressent.

Une fois les sulfures séparés, ils sont ensuite broyés dans un mortier en agate et prêts pour l'étape suivante.

4.1.2. Extraction chimique de l'osmium et du rhénium

Chimie de l'osmium et du rhénium.

L'extraction de l'osmium et du rhénium des échantillons repose sur certaines de leurs propriétés chimiques.

L'osmium possède 8 degrés d'oxydation, dont les plus courants sont (0) quand il est dans les alliages de métaux, (+IV) et (+VIII) quand il est sous la forme OsO_4. A l'état d'oxydation (+VI), il peut être sous la forme d'hexabromo-osmate $OsBr_6^-$ et est alors soluble et stable dans les solutions acides. En revanche, la forme OsO_4 de l'osmium, obtenue par l'action d'un oxydant puissant (CrO_3 ou HNO_3), est très volatile. Sa température d'ébullition est de 129,7°C (Weast, 1973).

Le rhénium possède quant à lui 7 degrés d'oxydation. Sa forme la plus fréquente est l'ion perrhanate (ReO_4^-), obtenu en présence d'acide nitrique (HNO_3). Elle n'est pas volatile à température ambiante.

L'osmium et le rhénium sont initialement présents dans les échantillons étudiés sous des formes et degrés d'oxydation variables.

Le "spikage"

La dilution isotopique permet de mesurer des concentrations précises en osmium et en rhénium, même si les étapes d'extraction ont occasionné des pertes et n'ont pas un rendement de 100 %. Cette méthode consiste à ajouter à l'échantillon, dès le début des étapes d'extraction et de purification, un traceur (ou spike) de concentration et de composition isotopique connues. Ce traceur est composé d'un isotope principal (non-radiogénique) de l'élément d'intérêt. Le traceur subira le même traitement que l'échantillon dans lequel il est incorporé et sera analysé avec lui. La dilution isotopique

repose sur l'hypothèse d'une homogénéisation parfaite du traceur et de l'échantillon lors de la mise en solution (ou "digestion") de l'échantillon. Ainsi la composition isotopique ne changera pas pendant les étapes de chimie, même en cas d'éventuelles pertes. Cette composition isotopique est mesurée et utilisée pour calculer la concentration de l'élément d'intérêt.

Le traceur utilisé pour l'osmium est un spike de ^{190}Os, celui utilisé pour le rhénium est un spike de ^{185}Re.

A partir de la teneur estimée de l'échantillon, de sa masse et du rapport isotopique caractéristique d'un bon spikage, la quantité de spike à ajouter à chaque échantillon doit être calculée, car un sous-spikage ou un sur-spikage, induit des incertitudes sur le calcul des teneurs de l'échantillon et affecte donc la qualité des résultats.

Dans la pratique, quand la teneur d'un échantillon n'est pas connue, il faut procéder à un premier spikage approximatif. La mesure de cet échantillon va indiquer une première idée de la teneur mais en général la marge d'erreur est assez importante. Ceci-dit, cela suffit généralement pour ajuster la quantité de spike à ajouter et obtenir une mesure bien plus précise.

La digestion de l'échantillon

Digestion en tube Carius

La digestion des échantillons, préalablement broyés, est réalisée dans un tube Carius. Ce tube, constitué d'épaisses parois en verre borosilicaté, peut résister à des pressions importantes.

La digestion consiste à dissoudre, en présence de spike, une masse de 0.3 à 0.5g d'échantillon, au moyen d'une attaque acide constituée d'un mélange d'acide chlorhydrique et nitrique dans des proportions 1:3. Une fois le tube scellé sous vide, par soudure au chalumeau, ces réactions se produisent à chaud dans un four adapté à 230°C pendant 24h.

C'est également pendant cette étape que se produisent l'homogénéisation des spikes et de l'échantillon ainsi que l'oxydation de l'osmium (qui passe alors sous sa forme la plus oxydée OsO_4) et celle du rhénium (qui passe sous sa forme ReO_3).

A l'issue de cette attaque, le tube, une fois refroidi, est plongé dans de l'azote liquide pour geler son contenu afin de procéder à son ouverture qui est réalisée par mise en contact avec une baguette de verre chauffée, dans une entaille effectuée préalablement dans l'encolure du tube. Le choc thermique produit fissure le tube permettant ainsi de le casser sans difficulté. Une fois le tube dégelé, son contenu est versé dans un bécher.

Cette méthode efficace est couramment utilisée depuis Shirey et Walker (1995). Elle présente cependant certains inconvénients. La soudure du tube au chalumeau et son ouverture par choc thermique présentent certains risques. De plus, les temps de préparation des tubes et d'attaque des échantillons sont relativement longs. Il faut recuire chaque soudure pendant 1 à 2 heures et il faut 24h pour passer 4 tubes (four d'une capacité de 4 tubes) sans compter les temps de montée et descente en température. Enfin, il arrive que les tubes explosent dans le four sous l'effet de la pression ou si les soudures présentent des défauts, et dans ce cas il faut recommencer du début.

Digestion sous haute pression dans des tubes de quartz

La digestion des échantillons grâce à un minéralisateur à haute pression (HPA-S) va remplacer progressivement la digestion des échantillons par tube Carius, car elle présente l'intérêt de gommer certains de ses défauts. Elle est ainsi plus rapide, plus sécurisante, plus simple d'utilisation et évite que des échantillons soient perdus par explosion du tube Carius.

Comme dans le cas du tube Carius, on introduit dans le tube en quartz, une masse de 0,3 à 0,5g d'échantillon en présence de spike et d'un mélange d'acide chlorhydrique et nitrique dans des proportions 1:3. L'ouverture est ensuite bouchée par du ruban en téflon et un couvercle de quartz est posé sur celui-ci. Il est ensuite lui aussi enroulé dans plusieurs tours de ruban de téflon afin de garantir une étanchéité et un contact optimal entre le tube et son couvercle.

5 tubes peuvent être ensuite placés dans le four. Une fois le four refermé, une pression de 100 bars d'azote est ajoutée. Cette pression plaque les couvercles de quartz sur les tubes et évite que des fuites se produisent et/ou que les tubes n'explosent. La température du four est ensuite augmentée progressivement jusqu'à une température de 300°C qui est maintenue pendant 3 heures (Figure 42).

A l'issue de l'attaque, les tubes sont sortis du four, le téflon est retiré et le contenu des tubes est versé dans un bécher.

Partie 2 :

Datations et sources des minéralisations

extrait à l'aide d'une seringue puis placé dans un petit bécher contenant un fond d'eau. L'eau moins dense que le brome va surnager sur celui-ci et limiter ainsi son évaporation.
Une seconde extraction est réalisée afin de maximiser la récupération de l'osmium. 1mL de brome est ajouté à la solution aqueuse qui est chauffée pendant deux heures. A l'issue de cette seconde extraction, la phase brome contenant l'osmium est à nouveau prélevée et ajoutée dans le petit bécher contenant le brome de la première extraction.

L'eau de ce bécher est ensuite enlevée et 0,5mL de HBr est versé dans le Br_2. HBr stabilise l'osmium en le réduisant à un degré d'oxydation (0) sous la forme non volatile $OsBr_6^{2-}$. La phase Br_2 est ensuite évaporée à température ambiante, ne laissant dans le bécher que la phase HBr contenant l'osmium réduit. Le contenu du bécher est séché sur une plaque chauffante, à environ 80°C, avant microdistillation.

Purification par microdistillation

La microdistillation met à profit la volatilité à basse température de l'osmium, sous sa forme oxydée (OsO_4), pour éliminer les dernières impuretés avant le passage au spectromètre de masse. Cette étape est réalisée dans un petit bécher conique.

Lorsqu'il ne reste qu'une goutte de la solution d'HBr contenant l'$OsBr_6^{2-}$, celle-ci est déposée au centre du bouchon d'un bécher conique dans lequel on la laisse sécher complètement sur la plaque chauffant à 80°C durant environ 3 heures.

Une fois la goutte séchée, on verse sur le résidu une goutte de chrome sous sa forme Cr_2O_3 et une demi-goutte de HBr est placée au sommet du bécher conique (Figure 43).
Le chrome (+VI) est très oxydant et permet à l'osmium $OsBr_6^{2-}$ de repasser sous sa forme la plus oxydée OsO_4. Dès que l'OsO_4 atteint la goutte de HBr, il est réduit et reste donc piégé dans cette goutte. Du papier en aluminium enveloppant le bécher évite qu'il ne se produise une condensation déposant l'osmium sur ses parois.

L'osmium est alors prêt pour être analysé au spectromètre de masse.

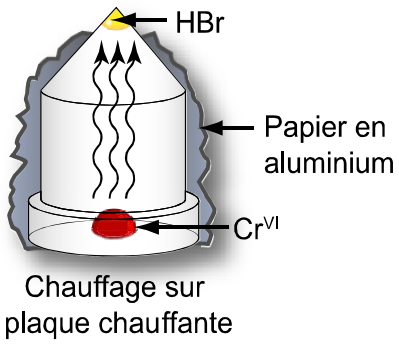


Figure 43. Schéma du dispositif de purification de l'Os par microdistillation dans un bécher conique

Purification du rhénium

La solution résiduelle de l'extraction de l'osmium qui contient le rhénium de l'échantillon est séchée, réhydratée à l'aide d'acide nitrique (8N) puis centrifugée. Elle est ensuite purifiée par passage dans un résine anionique (AG1x8 200-400 mesh) disposée dans une colonne (Figure 44).

La résine et l'acidité des différentes solutions sont adaptées à la récupération exclusive du rhénium. Le rinçage à l'acide nitrique dilué (0,8N) permet de se débarrasser de la plupart des anions autres que le rhénium. En revanche, l'élution par l'acide nitrique concentré (8N) permettra la récupération du rhénium.

A l'issue de cette étape, le rhénium purifié est séché sur une plaque chauffante à 110°C pendant une nuit. Il est redissous dans de l'acide nitrique dilué (0,1N) juste avant l'analyse par ICP-MS.

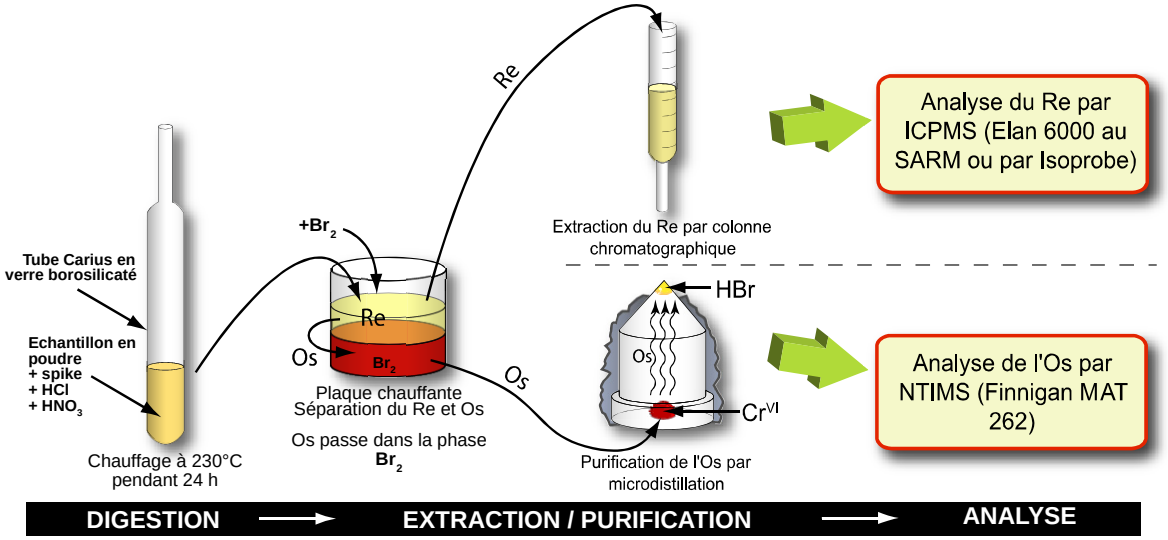


Figure 44. Schéma récapitulatif des différentes étapes de préparation des échantillons pour l'analyse de l'Os et du Re par tube Carius.

4.1.3. Mesure de l'osmium

Les rapports isotopiques en osmium sont mesurés au spectromètre de masse à thermo ionisation TIMS (Thermal Ionisation Mass Spectrometer).

Le spectromètre de masse Finnigan MAT 262 est utilisé en mode négatif. L'ionisation, par chauffage d'un filament, va produire des oxydes (OsO_3^-) qui vont être séparés en fonction de leur masse dans le secteur magnétique du spectromètre.

La détection des faisceaux d'ions est réalisée au moyen d'un multiplicateur d'électrons en mode "peak-jumping". Le collecteur est fixe et situé au point de focalisation sur l'axe central. Les faisceaux des différentes masses sont dirigés successivement dans le collecteur en changeant l'intensité du champ magnétique (Figure 45).

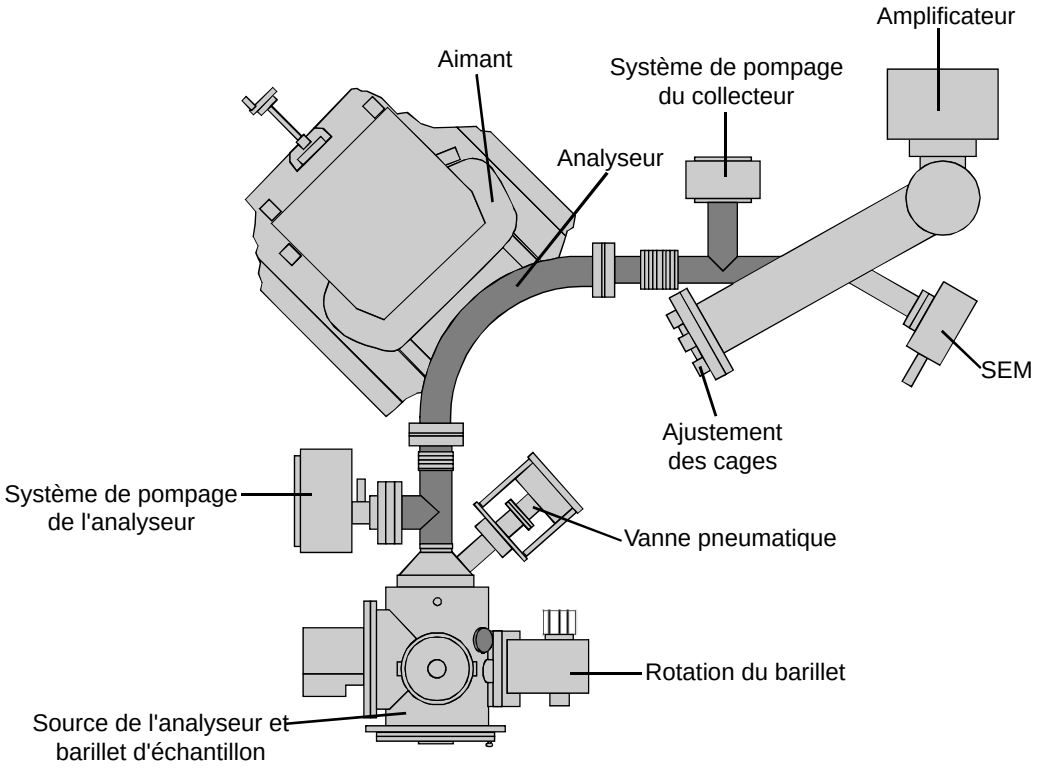


Figure 45. Schéma du spectromètre de masse à thermo-ionisation TIMS utilisé pour les mesures isotopiques de l'Os (Modèle Finnigan MAT 262).

Préparation de l'échantillon pour la mesure

Pour effectuer la mesure, l'échantillon est déposé sur un filament de platine. Etant réfractaire et très peu pollué en osmium, le platine est adapté à la mesure de l'osmium.

Le filament de platine est au préalable soudé sur un porte pièce. Il est dégazé en y faisant circuler un courant de 2A pendant plusieurs minutes. Puis le courant est ramené à 0.5A afin d'y déposer la goutte de HBr contenant l'osmium. Dans le but d'obtenir un dépôt le plus ponctuel possible, la goutte est déposée à l'aide d'une seringue et d'un capillaire sous une loupe binoculaire. Plus le dépôt est ponctuel, plus la source d'émission d'ions est ponctuelle, plus il est facile de focaliser le faisceau et d'obtenir un bon signal. 0,2 à 0,3 µL d'une solution de baryum sont ensuite déposés sur le filament. Cette solution joue ainsi un rôle d'activateur d'ionisation. Enfin, un flash de 1A permet de supprimer la matière organique éventuellement déposée sur le filament.

Les 12 porte-pièces sont alors chargés sur le barillet du spectromètre.

Manipulation du spectromètre

Le barillet est introduit dans la source du spectromètre et le vide est fait pendant toute une nuit.

L'intensité du courant circulant dans le filament est progressivement augmentée ce qui provoque l'augmentation de sa température, permettant ainsi l'ionisation de l'échantillon. L'introduction contrôlée d'oxygène permet d'améliorer l'ionisation et la formation des oxydes.

Après avoir pris les précautions ci-dessous, l'acquisition des données peut être réalisée.

- optimisation du signal reçu,
- vérification de la forme des pics et réglage des champs magnétiques pour que les mesures se fassent bien au centre des pics,
- vérification que l'intensité du pic caractéristique du $^{185}ReO_3^-$ est très faible afin que l'on soit sûr qu'il n'y a que très peu de $^{185}ReO_3^-$ provenant du filament de platine ou des parois du spectromètre qui interférerait avec le pic du $^{187}OsO_3^-$,
- vérification du bruit de fond.

Plusieurs cycles de mesures sont effectués pendant environ une à deux heures selon la quantité de signal produite par l'échantillon.

Corrections appliquées aux résultats

Quatre corrections sont appliquées aux analyses :

- une première correction élimine l'influence des isotopes minoritaires de l'oxygène,
- une deuxième correction permet de s'affranchir de l'effet du fractionnement isotopique se produisant lors de l'ionisation dans le spectromètre,
- une troisième correction est apportée afin que les isotopes traces dans le spike ne soient pas comptabilisés dans les rapports isotopiques,
- enfin, une quatrième correction tient compte de la contribution du blanc dans les analyses effectuées.

Les résultats que l'on obtient sont alors les moyennes des rapports isotopiques corrigés et les teneurs calculées à partir des masses de spike de l'échantillon.

4.1.4. Mesure du rhénium

Les analyses du rhénium sont réalisées à l'ICP-MS (Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry) quadrupôle Elan 6000 du SARM (Service d'Analyse des Roches et Minéraux) au CRPG (Centre de Recherches Pétrographiques et Géologiques). Le spectromètre TIMS ne peut pas être utilisé à cet effet à cause des traces de rhénium dans le filament de platine et de la pollution liée à l'utilisation de filament en rhénium pour certaines analyses.

La spécificité de l'ICP-MS quadrupôle réside principalement dans le mode d'ionisation et le mode de séparation des ions. La solution d'acide nitrique contenant le rhénium purifié est injectée dans le nébuliseur et forme un aérosol. Cet aérosol est conduit

dans un flux d'argon jusqu'à la torche à plasma (partie ICP), où il est vaporisé, atomisé et ionisé à 6000°C. Puis dans la partie spectromètre de masse, les ions sont séparés en fonction de leur rapport masse/charge dans un analyseur quadrupôle.

4.2. Développements pour améliorations du rapport signal/bruit

Les techniques nécessaires pour l'analyse du système isotopique Re-Os existent au CRPG depuis une quinzaine d'années. Cependant, l'application de ce système à l'analyse des sulfures a exigé certaines adaptations.

Il a surtout été nécessaire de diminuer le blanc (la quantité de pollution en Re et en Os apportée pendant la chimie), à cause des faibles teneurs en Re et en Os de la plupart des échantillons. Au début de cette étude, le blanc d'osmium était de l'ordre de 1 pg. Il est actuellement environ 0,2 pg. Cette amélioration est due en partie à un meilleur suivi des acides.

Plus récemment, l'acquisition d'un minéralisateur à haute pression (HPA-S) a aussi servi à diminuer le niveau du blanc et surtout à améliorer sa reproductibilité. Cet appareil assure également une meilleure homogénéisation entre l'échantillon et le traceur isotopique, car il permet de monter à une température de 300 °C, qui permet une oxydation complète de toutes les espèces d'osmium présentes dans l'échantillon. L'oxydation complète de l'osmium est nécessaire pour la réussite de la chimie de séparation, et aussi pour garantir l'homogénéisation échantillon-spike, ce qui est essentiel pour le calcul correct des teneurs en Os.

4.3. Test sur différentes phases

Comme cela a été développé plus haut, le meilleur minéral disponible pour dater un gisement de type porphyre est la molybdénite. Malheureusement, elle est absente de notre échantillonnage et il a donc fallu trouver des phases minérales susceptibles d'être utilisées pour les datations par la méthode Re-Os. Il a été démontré que dans certains contextes la teneur en Re des pyrites peut être assez élevée (Stein et al., 2000). Il s'agit donc d'un bon candidat pour effectuer les datations.

En plus des pyrites du porphyre de Bolcana et des épithermaux neutres de Troita et Magura, d'autres phases provenant de gisements de type épithermal ont été testées.
Des analyses ont été effectuées sur des pyrites, galènes, stibines et concentrés de pyrite, galène et sphalérite des gisements épithermaux neutres de Baia Sprie et Cavnic en Roumanie et Sando-Alcalde au Pérou.

Des phases (covellite et énargite) provenant du gisement épithermal acide de Bor en Serbie ont également été testées pour voir si elles peuvent potentiellement servir pour effectuer des datations.

Les résultats des mesures sont présentés dans le Tableau 7. On peut noter que les teneurs en osmium et en rhénium sont très variables d'un échantillon à l'autre, même pour le même type de minéral provenant d'un même gisement.

Certaines pyrites du porphyre peuvent avoir des concentrations en osmium et rhénium relativement importantes (jusqu'à 12 ppt d'osmium et 1 ppm de rhénium) par rapport aux autres types de minéralisations. Concernant les minéralisations épithermales, on constate que ces valeurs sont beaucoup plus faibles mais les différentes phases (pyrite, galène, covellite et énargite) restent dans la même gamme de valeur (Figure 46).

Tableau 7. Teneurs en osmium et rhénium pour différentes phases minérales provenant de gisements de natures différentes. PC : porphyre cuprifère ; LS : epithermal neutre (low-sulfication); HS : epithermal acide (high-sulfidation).

Echantillon	Gisement	Pays	Type	Minéral	Os total (ppt)	Re total (ppb)
Bol 20	Bolcana	Roumanie	PC	pyrite	12,9	872
Bol 20/1	Bolcana	Roumanie	PC	pyrite	12,1	1089
Bol 25	Bolcana	Roumanie	PC	pyrite	3,21	299
Bol 25/1	Bolcana	Roumanie	PC	pyrite	5,33	299
Bol 23c	Troita,	Roumanie	LS	pyrite	0,367	1,36
Bol 23c/1	Troita,	Roumanie	LS	pyrite	0,541	0,662
Bol 50/1	Magura	Roumanie	LS	pyrite	1,54	0,244
Bol 60A	Magura	Roumanie	LS	pyrite	0,204	0,123
Bol 60A/1	Magura	Roumanie	LS	pyrite	97,7	0,184
SA X Py	Sando-Alcalde	Pérou	LS	pyrite	0,182	0,130
SA X Py/1	Sando-Alcalde	Pérou	LS	pyrite	0,369	0,094
Al 15/1	Sando-Alcalde	Pérou	LS	galène	1,49	1,68
BS GL-1/1	Baia Sprie	Roumanie	LS	galène	1,43	0,323
BS ST-1/1	Baia Sprie	Roumanie	LS	stibine	1,78	0,432
CV 210	Cavnic	Roumanie	LS	Sph+Ga+Py	0,219	0,011
CV 210/1	Cavnic	Roumanie	LS	Sph+Ga+Py	1,67	0,626
BOR 14 Cov	Bor	Serbie	HS	covellite	0,076	0,081
BOR 14 Cov1	Bor	Serbie	HS	covellite	1,63	0,12
BOR 14 Ena	Bor	Serbie	HS	énargite	0,308	1,88
BOR 14 Ena1	Bor	Serbie	HS	énargite	1,86	6,02

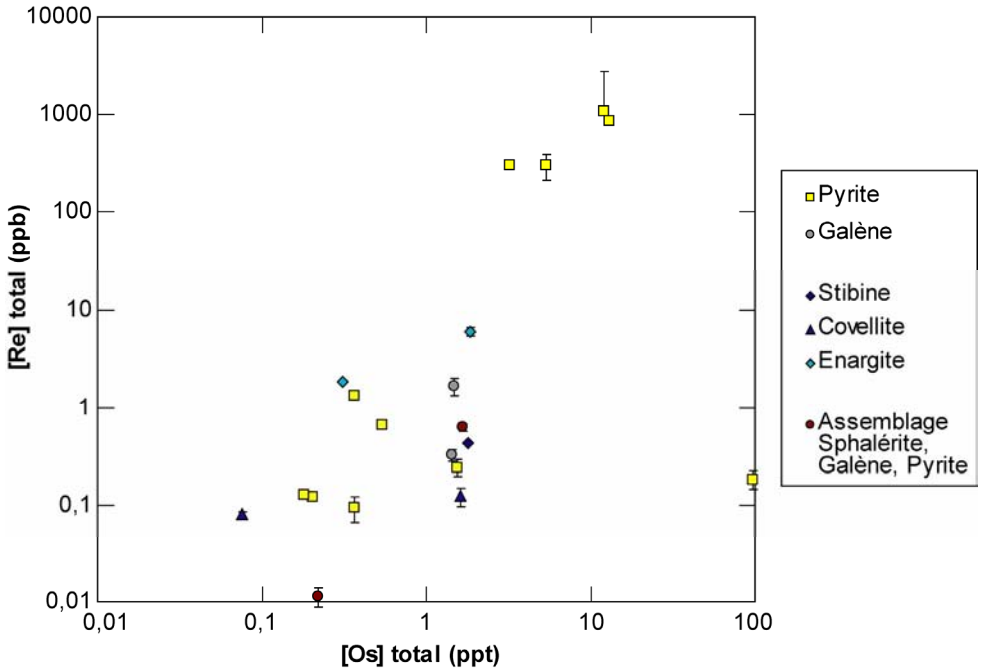


Figure 46. Teneurs en Os et Re pour différentes phases sulfurées (les barres d'erreur sont représentées sur le graphique ou comprises dans la taille des points).

Il est donc possible d'utiliser ces différentes phases en complément des sulfures classiquement utilisés et/ou lorsque ceux-ci sont absents ou difficilement extractibles de la roche.

Cependant, les concentrations en Os et Re obtenues sont relativement faibles et pour des résultats fiables il est nécessaire d'analyser ces phases par une méthode permettant des mesures précises et des blancs les plus faibles possibles. Pour utiliser ces phases, il est aussi nécessaire de vérifier que ces différents systèmes sont bien restés clos au cours du temps.

Lors des tests sur différentes phases, il s'est avéré que les pyrites se sont présentées comme étant le meilleur candidat par leur ubiquité et leur abondance, mais aussi par leurs teneurs variables mais parfois assez élevées en osmium et surtout en rhénium.

5. Résultats

5.1. Etude du porphyre de Bolcana

Les résultats des études Re-Os menées sur la minéralisation du porphyre de Bolcana concernant l'âge et la source des minéralisations, sont présentés dans une publication soumise à Economic Geology.

Re-Os systematics of pyrites from the Bolcana porphyry copper deposit, Apuseni Mountains, Romania.

OLIVIER CARDON,

Géologie et Gestion des Ressources minérales et énergétiques (G2R), Nancy-Université, CNRS / B.P. 239, 54506 Vandoeuvre lès Nancy cedex, France

LAURIE REISBERG,

Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques (CRPG), CNRS UPR2300 / 15 rue Notre Dame des Pauvres, 54501 Vandoeuvre lès Nancy, France

ANNE-SYLVIE ANDRE-MAYER, JACQUES LEROY,

Géologie et Gestion des Ressources minérales et énergétiques (G2R), Nancy-Université, CNRS / B.P. 239, 54506 Vandoeuvre lès Nancy cedex, France

VIORICA MILU

Geological Institute of Romania, 1 Caransebes Str., 012271 Bucharest-32, Romania

AND CATHERINE ZIMMERMANN

Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques (CRPG), CNRS UPR2300 / 15 rue Notre Dame des Pauvres, 54501 Vandoeuvre lès Nancy, France

Corresponding author: e-mail, olivier.cardon@g2r.uhp-nancy.fr

Abstract

We report here the results of a Re-Os study of the Bolcana porphyry copper (Cu-Au) deposit in the Apuseni Mountains of Romania. This deposit has been dated only by its spatial relationship with basement rocks of known age. The mineralization itself has not been directly dated. The Re-Os isotopic system provides an excellent means of dating the mineralization itself and may additionally place constraints on the metal source. This methodology has been applied to pyrite, an ubiquitous mineral, because no molybdenite was found in our sampling level. The results yield an age of 10.9±1.9 Ma. This age is in good agreement with available geochronological information. The low inital $^{187}Os/^{188}Os$ ratio of the least radiogenic sample may suggest a mantle-dominated source.

Unradiogenic Os contents are very low in all of the samples (0.6 to 18.8 ppt). In contrast, Re contents vary largely (from 3 to 867 ppb), depending on the sample location in the mineralized porphyry intrusion. Re is considerably enriched in the apex zone of the mineralized porphyry. This accumulation could be explained by intensive boiling at the top of the porphyry, which concentrates chlorine in the liquid phase, allowing Re to be retained as Re-rich chloride complexes. This Re may then be incorporated into the lattices of the pyrites that crystallize from this brine in stock-work veins.

Introduction

In recent years, the Re-Os isotopic system has been increasingly used to date and trace the sources of ore deposits. The great advantage of this system is that it can be used to study the mineralization itself, rather than the spatially associated silicate rocks. For porphyry copper deposits, most Re-Os studies have been made using molybdenite, (Markey et al., 1998; Stein et al., 2001; Barra et al., 2005; Wang et al., 2005; Valencia et al., 2006; Wilson et al., 2007). This mineral is ideal for dating because it is very rich in Re (the parent element) and very poor in non-radiogenic Os (the daughter element). In the case of our study of the Bolcana porphyry Cu-Au deposit, in the Apuseni Mountains (Romania), molybdenite was not found in our sampling, even if an enriched level has been described by Milu (1999) and Milu et al. (2003). For this reason we chose to work on pyrite, which is ubiquitous in the different mineralization levels in the Bolcana ore deposit. Several Re-Os studies have been made using pyrites in epithermal and porphyry copper deposits (Mathur et al., 2000; 2003). It has been shown that in certain contexts the Re contents of pyrites can be fairly high (Stein et al., 2000), making this phase a good candidate for Re-Os dating.

The Bolcana porphyry deposit is spatially associated within a small area (8 km^2) with several base metal (Pb-Zn ± Cu) and gold deposits of low-sulfidation epithermal type. Several studies have been published on the deposits from this district (e.g., Ghitulescu and Socolescu, 1941; Cioflica et al., 1966a; Bostinescu, 1984), including studies of their 3D geometry (Cardon et al., 2005) and of the alterations developed in the Bolcana porphyry (Milu, 1999; Milu et al., 2003). These epithermal deposits present a clear zoning pattern centered on the porphyry copper, but their genetic relationships remain unclear. Moreover, the mineralizations have not been directly dated and the only geologic age constraint is inferred from one barren andesite spatially related to the Bolcana porphyry.

This paper presents the first Re-Os results obtained for the Bolcana porphyry mineralization. These results constrain the age of the mineralization and provide some information concerning the source of the metals.

Geologic Setting

The Bolcana deposit belongs to the Brad-Sacaramb metallogenic district in the Metaliferi Mountains, in the southern part of the Apuseni Mountains (western Romania). The basement of the area consists of Middle Jurassic – Lower Cretaceous ophiolitic rocks (basaltic andesites and basalts as lava flows and pyroclastics) and Lower Cretaceous rhyolites (Baita rhyolites) overlain by a Paleocene sedimentary formation (Almasul Mare Formation) characterized by gravel, sand and silty clays (Borcos et al., 1986). An

unconformity separates these sediments from the overlying Middle Miocene clays, sand and gravel (Lupu et al., 1982) (Fig. 1).

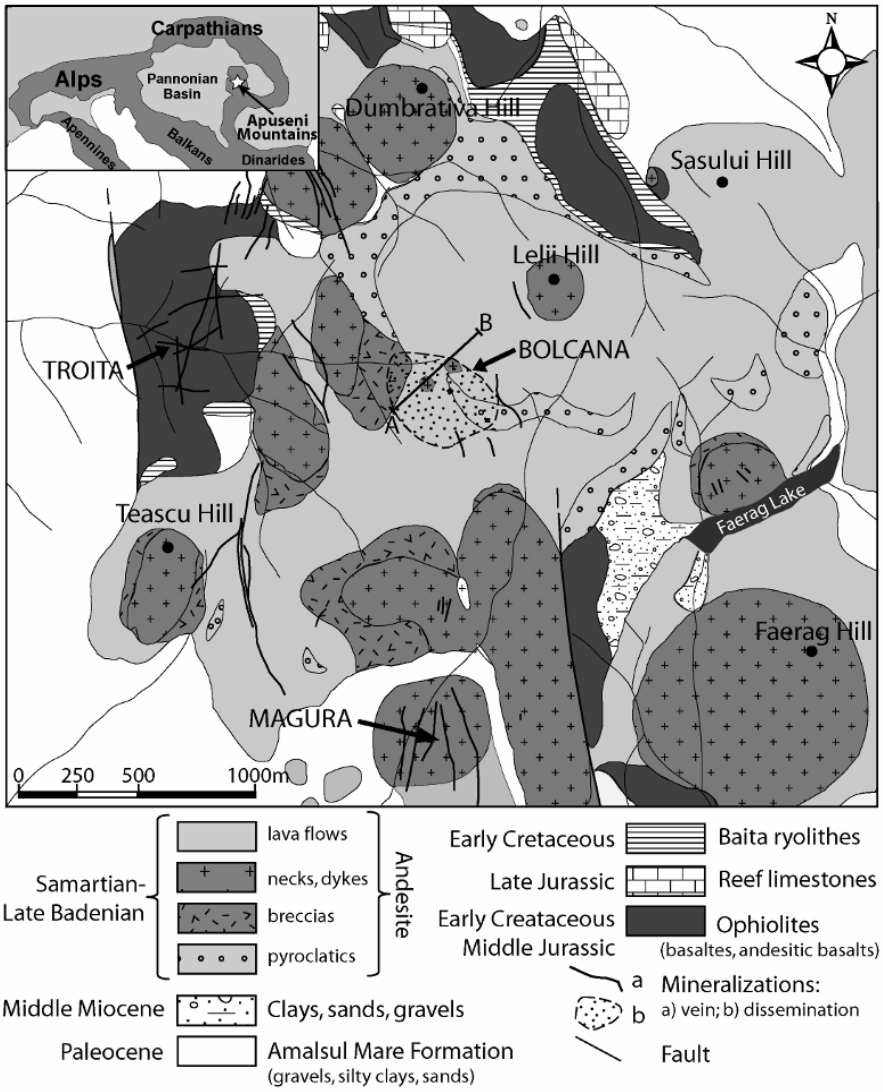


FIG. 1. Geological map of the Bolcana district in the Apuseni Mountains (Cioflica et al., 1966b; Milu, 1999) showing the locations of the Bolcana, Troita and Magura deposits. The Bolcana porphyry intrusion does not appear on this map because it did not outcrop before mine works. The dash line represents its limit at level +320 m above see level (Grimm exploration level). The A-B line corresponds to the cross-section in figure 2A.

In the area of Bolcana, the oldest Neogene igneous rocks are represented by andesites, which occur as lava flows, intrusions and pyroclastics. These rocks are Sarmatian in age (Middle Miocene) and are known as the Hondol-Faerag andesites. Their age, determined by K-Ar on amphibole, is 10.77 ± 0.64 Ma (Rosu et al., 2001). Several subvolcanic bodies of microdioritic composition intrude the Hondol-Faerag andesite. The Bolcana body, which outcrops in a very small area located in the central part of the

Dumbravita – Teascu – Fearag Neogene volcanic zone (Cioflica et al., 1966a) (Fig.1), is the only one of these intrusions with Cu-Au mineralization. The Bolcana intrusion has been explored down to 1300m in depth. Around the subvolcanic body, intrusive polymictic breccias with Mesozoic ophiolitic and Neogene andesitic elements are observed. The youngest volcanic products are represented by non-mineralized quartz andesites (Bostinescu, 1984).

The Bolcana deposit can be described as a Cu-Au porphyry type deposit with spatially associated low-sulfidation epithermal veins (Troita deposit to the west and Magura deposit to the south) (Milu, 1999; Milu et al., 2003; Cardon et al., 2005) (Fig 1.). Within the Bolcana deposit, the distribution of copper mineralization and hydrothermal alteration indicates a close spatial relationship to the porphyritic intrusion. In horizontal section, the mineralized body has a maximum extension of 750m by 440m. The Cu-Au porphyry mineralization is represented by chalcopyrite, pyrite, bornite, magnetite and hematite, with subordinate gold (mainly as inclusion in chalcopyrite). Chalcopyrite and pyrite are the dominant minerals.

Sampling and Analytical Methods

The measurements were performend on pyrite, a common mineral, collected at different levels in the porphyry. The representative samples used in this study were collected from underground mineworks and drill cores (Fig. 2). Polished thin sections were examined by optical microscopy in both transmitted and reflected light to determine the lithology, mineral associations, and alteration and mineralization assemblages. The main characteristics of each sample are summarized in Table 1.

Eleven Re-Os isotope analyses were performed on six samples of mineralized porphyry type veins (Tab. 2) that represent the primary mineralization. Five of these samples were coming from veins within the Bolcana porphyry. Stein and Markey (2006) demonstrate that in the case of a giant porphyry Cu-Mo deposit, the lifetime of the mineralizing system could be 100,000 to 400,000 years. Due to the small size of Bolcana deposit, all these veins can be considered as synchronous. The sixth sample (B65D) was collected from a pyrite-quartz vein in the Hondol-Faerag andesite, located about 50 to 100 m above the intrusion. No secondary (supergene) mineralization was observed in these veins. The analyzed phases were pure pyrite (10 analyses) and a mixture of chalcopyrite (80%) and pyrite (20%) (1 analysis, sample F16/592).

TABLE 1. Characteristics and Mineral Associations of Samples of Sulfides Dated Using Re-Os Isotope System

Sample no.	Location	Sample description	Mineral dated
B65D	Bolcana mine, horizon +200 (elevation: + 520m)	Py-qtz vein in Hondol -Faerag andesite. Surrounding rock affected by Phy (ser-qtz-py)	Py
Bol 20	Bolcana mine, horizon +150 (elevation: + 470m)	Py-ccp-td vein in Bolcana porphyry. Surrounding rock affected by K + Phy (kfs-chl-ab-ser)	Py
Bol 25	Bolcana mine, horizon +50 (elevation: + 370m)	Py-qtz vein in Bolcana porphyry. Surrounding rock affected by Phy (ser-phg-qtz-py)	Py
F16/230	Drill hole 16, at a depth of 230m (elevation: + 350m)	Py-qtz-anh (+ ccp-po-ga as inclusions in py) vein in Bolcana porphyry. Surrounding rock affected by Phy (ser-qtz-anh)	Py
F16/592	Drill hole 16, at a depth of 592m (elevation: - 8m)	Py-ccp-ga vein in Bolcana porphyry. Surrounding rock affected by K + Phy (kfs-anh-chl-ser)	Ccp+Py
F26/861	Drill hole 26, at a depth of 861m (elevation: - 280m)	Py-ccp-anh vein in Bolcana porphyry. Surrounding rock affected by K + Phy (kfs-phg-ser-anh)	Py

Notes: For locations of drill holes and samples, see Figure 3.

Abbreviations: ab = albite, anh = anhydrite, ccp = chalcopyrite, chl = chlorite, F16/230 = 230m depth in drill hole no. 16, ga = galena, K = potassic alteration, kfs = K-feldspar, phg = phengite, Phy = phyllic alteration, po = pyrrhotite, py = pyrite, qtz = quartz, td = tetrahedrite

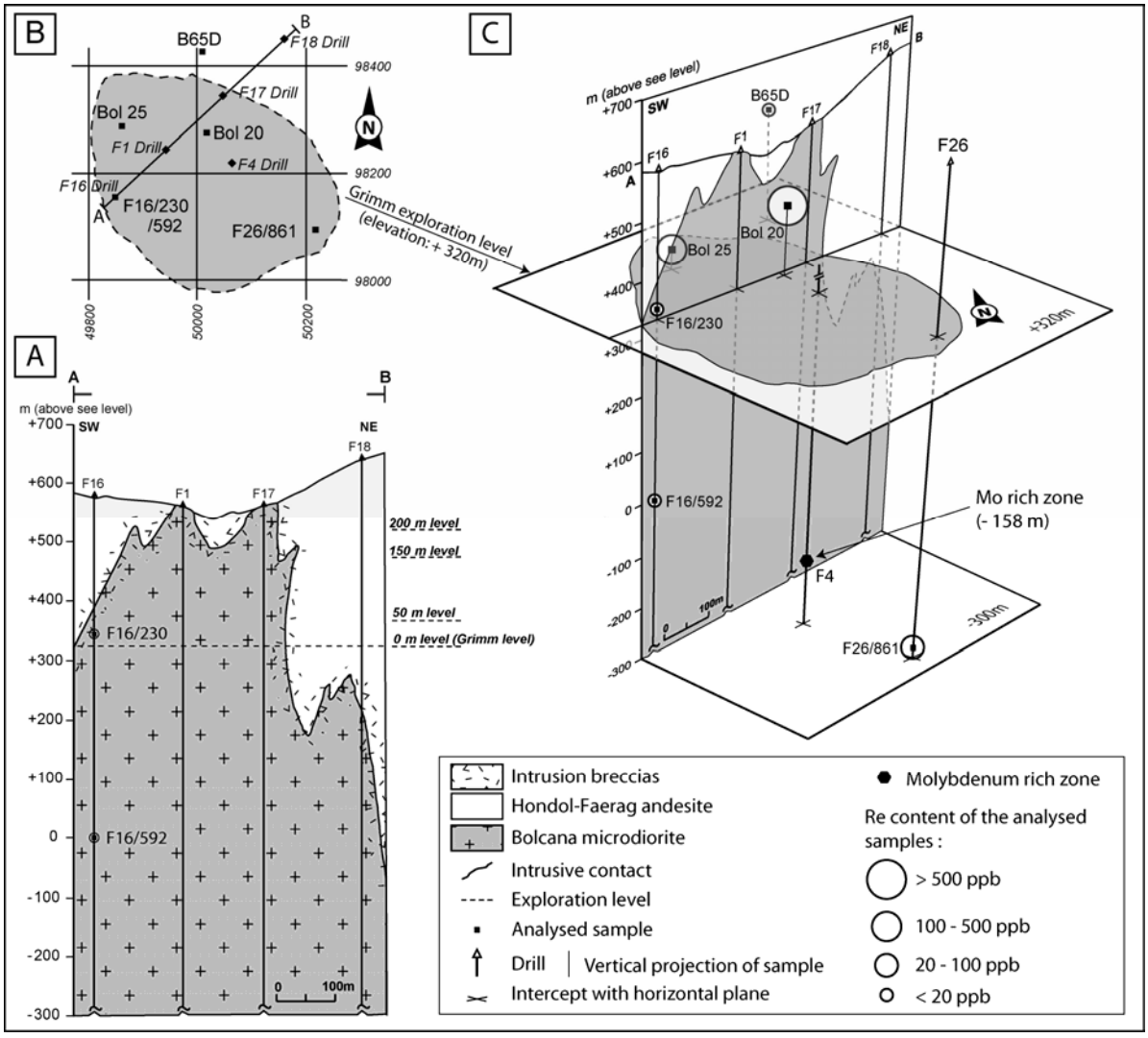


FIG. 2. Geometry of the Bolcana porphyry copper deposit

A. A-B cross-section of the porphyry copper of Bolcana (using unpublished exploration data). See location of the A-B cross-section in figure 1.

B. Vertical projection of the analyzed samples (black points) on the Grimm exploration level (+ 320 m above see level). Dashed line marks the limit of the Bolcana porphyry intrusion at this level (as in Fig. 1). Scale is the mine grid in meters. For sample description, see Table 1.

C. Plot of the analyzed samples and drillholes in a 3D diagram representing the intersection of the Grimm exploration level (Fig. 2B) and the A-B cross section (Fig. 2A). The Re contents of the samples are represented by the sizes of the circles.

SEM observations were performed to verify the homogeneity of the sulfides and to detect possible mineral inclusions. Samples displaying large heterogeneity were rejected. Selected samples were crushed and the sulfides separated by hand picking before pulverizing in an agate mortar to fine powder. Re-Os isotope analyses were carried out in the CRPG-CNRS laboratory (Nancy, France). Re-Os chemical separation procedures are based on those described by Shirey and Walker (1995), Birck et al. (1997), Markey et al.

(1998) and Stein et al. (2001) and are briefly summarized here. About 300 mg of sample powder is loaded in a Carius tube (a thick-walled borosilicate glass ampoule) with ^{185}Re and ^{190}Os spikes and a 3 to 1 mixture of concentrated nitric acid and hydrochloric acid, while the bottom part of the tube is frozen at -80°C in an ethanol – liquid nitrogen slush. The top of the tube is sealed under partial vacuum using an oxygen – propane torch. The tube is then heated to 230°C for at least 24 hours. After complete dissolution and homogenization of sample and spike, the neck of the tube is broken, and the contents of the tube are poured into a 60 ml Savillex teflon vessel. Os is separated from solution by double extraction into liquid bromine on a hot plate. Os enters the Br_2 while Re stays in the aqueous solution. After adding HBr to insure reduction of the Os, the Br_2 is evaporated and the Os is then purified by microdistillation. Re is extracted from the aqueous residue by column chromatography in an anionic resin (AG1x8 200-400).

The purified osmium is loaded on a platinum filament with a $Ba(OH)_2$ - NaOH mixture and analyzed by negative thermo-ionization mass spectrometry (NTIMS) (Creaser et al., 1991; Volkening et al., 1991). Measurements are made by peak jumping and ion counting using the CRPG Finnigan MAT 262 instrument, equipped with an electron multiplier and ion counting electronics and an oxygen leak valve. Re is analyzed by ICP-MS quadripole Elan 6000 at the SARM (CRPG, Nancy, France). The $^{187}Os/^{188}Os$ isotopic ratio of the in-house CRPG standard was reproducible within 0.3% (2-σ) during the period of analysis. Total blanks were 12 ± 3 pg for Re and 0.28 ± 0.08 pg for Os (except for the sample Bol 25-1, which was analyzed earlier and associated with a blank of 0.9 ± 0.3 pg). The $^{187}Os/^{188}Os$ composition of the blank was 0.32 ± 0.16 (0.190 ± 0.002 for sample Bol 25-1).

Results

Re and Os concentrations and $^{187}Os/^{188}Os$ ratios are reported in Table 2. Total Os concentrations are quite variable (1.5 to 135 ppt), due to the contribution of ^{187}Os, but non-radiogenic Os contents are very low in nearly all samples (0.6 to 4.6 ppt). Sample Bol 20, located at the top of the intrusion, has a slightly higher non-radiogenic Os concentration (15.6 to 18.8 ppt). Re contents vary widely (3.4 to 867 ppb), and depend on the sample location. The samples richest in Re are found in the top of the Bolcana intrusion (Samples Bol 20-1, Bol 20-2, Bol 25-1 and Bol 25-2). The sample (F16/592) composed of a chalcopyrite-pyrite mixture has the lowest Re concentration. The deepest sample (F26/861) has an intermediate Re concentration (Tab. 2).

TABLE 2. Re-Os Data for Pure Mineral Phases and Mineral Association from the Bolcana Porphyry Copper Deposit.

Sample	Mineral	Os non-rad. (ppt)	Os total (ppt)	Re (ppb)	$^{187}Os/^{188}Os$	$^{187}Re/^{188}Os$	^{187}Re (pM/g)	^{187}Os (pM/g)	^{187}Re-^{187}Os age (Ma)
B65D	Py	2.0	3.3	7.7 ± 0.6	5.1	18 396	25.8 ± 2.1	0.0066 ± 0.0003	15.4
Bol 20-2	Py	18.8	128.6	850 ± 6	44.8	217 376	2 858 ±18	0.6103 ± 0.0461	12.8
Bol 20-3	Py	14.6	134.8	867 ± 9	63.0	285 165	2 914 ± 29	0.6938 ± 0.0060	14.3
Bol 25-1	Py	1.2	40.6	291 ± 34	260.0	1 206 759	979 ± 116	0.2036 ± 0.0030	12.5
Bol 25-2	Py	1.1	32.9	291 ± 2	213.7	1 230 525	979 ± 5	0.1647 ± 0.0016	10.1
Bol 25-3	Py	1.6	29.4	288 ± 5	129.6	846 441	970 ± 16	0.1444 ± 0.0016	8.9
F16/230-1	Py	3.2	4.9	12.6 ± 0.2	4.3	19 102	42.4 ± 0.7	0.0088 ± 0.0005	12.4
F16/230-2	Py	0.6	1.5	11.5 ± 0.2	12.5	96 933	38.7 ± 0.6	0.0049 ± 0.0002	7.5
F16/592	Ccp+Py	2.3	2.7	3.4 ± 0.1	1.5	6 889	11.2 ± 0.5	0.0020 ± 0.0002	10.5
F26/861-1	Py	4.6	8.6	40.4 ± 0.5	6.8	42 611	135.7 ± 1.9	0.0204 ± 0.0007	9.0
F26/861-2	Py	0.6	3.2	35.7 ± 0.4	34.2	297 427	120.1 ± 1.4	0.0135 ± 0.0004	6.8

Notes: For locations of samples, see Figure 3 and Table 1.

Abbreviations: as in Table 1.

Os and Re concentrations, $^{187}Os/^{188}Os$, and $^{187}Re/^{188}Os$ values have been corrected for the blank values given in the text. Uncertainties on ^{187}Os include those resulting from the incertainty on the $^{187}Os/^{188}Os$ ration of the non-radiogenic component (see text for details).

As only about 300 mg of each sample were digested, the quantities of non-radiogenic Os analyzed (0.4 to 1.2 pg) are close to those of the analytical blank. This means that small variations in the blank level, or alternatively in the amounts of non-radiogenic Os present in different aliquots of the sample, translate to large, correlated variations in the measured $^{187}Os/^{188}Os$ and $^{187}Re/^{188}Os$ ratios. As discussed by Stein et al. (2000), the best way to represent results from highly radiogenic samples with very low non-radiogenic Os contents, such as these, is to plot radiogenic ^{187}Os against ^{187}Re.

The total ^{187}Os concentration must first be corrected for the small contribution of ^{187}Os that did not result from decay of ^{187}Re in the sample. This includes contributions from the analytical blank and from Os incorporated into the sulfide at the time of its formation. We assume that the non-radiogenic Os present in the sample, including both the blank and the original Os, has a $^{187}Os/^{188}Os$ ratio of 0.25. The exact isotopic composition assumed for the non-radiogenic component will have very little effect on the corrected ^{187}Os concentrations calculated for highly radiogenic samples such as Bol 20, Bol 25, and F26/861. This effect will be more important for less radiogenic samples, and could introduce a non-negligible uncertainty. To evaluate this effect, we assumed that the $^{187}Os/^{188}Os$ ratio of the non-radiogenic component could vary between 0.15 and 0.35. The uncertainties listed in Table 2 include those caused by our inexact knowledge of the non-radiogenic Os composition. Both the highly radiogenic and the less radiogenic samples

from the Bolcana porphyry are distributed around the same correlation line in the plot of ^{187}Os vs. ^{187}Re (model I fit from Isoplot program, by K. Ludwig (1999)). If interpreted as an isochron, this line yields an age of 10.9 ± 1.9 Ma.

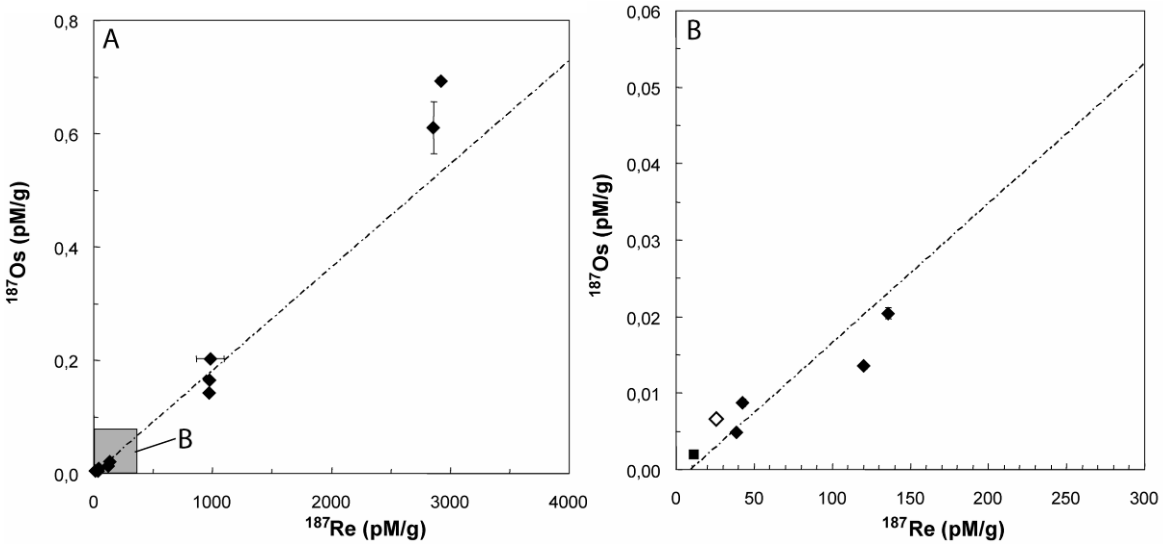


FIG. 3. A. Re-Os plot for pyrite (black diamonds) and chalcopyrite-pyrite (black square) of the porphyry copper of Bolcana. Sample B65D in Hondol -Faerag andesite is represented by a white diamond. The correlation line, calculated by the Isoplot program of K. Ludwig (1999), yields a Model I age of 10.9±1.9 Ma for the mineralization.

B. Zoom of the gray square in Figure 3A showing the low concentration samples with the same regression line.

Discussion

Age of copper mineralization

The Re-Os age of 10.9 ± 1.9 Ma obtained from samples of pyrite and a chalcopyrite-pyrite assemblage (sample F26/861), is interpreted as the age of sulfide mineralization at the Bolcana deposit.

In theory, the scatter about the isochron could indicate that the veins formed at different times. However the range in the individual ^{187}Re-^{187}Os ages of the different Bolcana samples (6.8 to 15.4 Ma; Table 2) greatly exceeds the plausible lifetime of a giant mineralizing system (Stein and Markey, 2006). Furthermore, repeat analyses of the same sample yield ages that vary by up to 4 Ma. This suggests that the Re-Os system has been slightly perturbed.

Source of the metals

Nearly all of the samples examined in this study have highly radiogenic Os compositions. It is therefore very difficult to accurately estimate the initial $^{187}Os/^{188}Os$ ratios of these samples, especially since the scatter in the isochron suggests that there has been some perturbation of the Re-Os system. The sole exception may be the chalcopyrite-pyrite (F16/592), which has a relatively low measured $^{187}Os/^{188}Os$ ratio (1.5). Assuming that this sample, like the others, has an age of 10.9 Ma, this implies that the initial ratio was about 0.24. This value is closer to typical mantle (~0.12 to 0.13) than crustal (~ 1.0 to 1.5) $^{187}Os/^{188}Os$ ratios, and might thus suggest a dominantly mantle origin for the metals. However, since the non-radiogenic Os content of this sample is only about 3 times higher than the typical blank, this conclusion should be taken with caution. Confirmation requires the analysis of other non-radiogenic samples.

Content variations

Non-radiogenic Os contents are quite low in all of the analyzed samples. On the other hand, Re contents, and thus total Os contents, of pyrite vary largely depending on the location of the sample in the mineralized porphyry intrusion. The samples richest in Re are found only at the top of the Bolcana intrusion whereas all the other samples have very low Re contents (Fig. 2C). Supergene Re enrichment has been described by Ruiz et al. (1995) in the Chuquicamata porphyry copper deposit. They found that Re in primary chalcocite is below detection limit, whereas secondary (supergene) chalcocite can contain up to 10 ppm Re. Based on their experimental studies, Xiong et al. (2006) suggested that Re can be leached and transported downwards under surpergene conditions and then redeposited in the reduced zone of supergene environments, producing considerable Re enrichment.

However the Re enrichment observed at the Bolcana porphyry copper deposit cannot be ascribed to a similar mechanism. All of the studied sulfides are primary and no evidence of supergene mineralization is observed in the mineralized veins. The Re rich pyrites are located only at the top of the mineralized body, in hydraulic fractures (stockwork). These fractures formed as a result of overpressure due to crystallization-induced exsolution of the magma into silicate and aqueous phases at the top of the intrusion. Rapid pressure loss in relation with fracture opening resulted in fluid boiling and element partitioning between liquid (metals and chlorines) and vapor phases (volatile compounds). Re has been shown to be a highly volatile element in certain cases, for example in oxidizing environments (Lassiter, 2003; Yudovskaya, 2006). However, the opposite seems to be true in the Bolcana deposit. Re enrichment is strongest in the zone

that has experienced the most extensive boiling and where reduced mineralization precipitated. Xiong and Wood (1999) measured Re solubility at 500°C, in 0.5 and 1.5 M KCl solutions in equilibrium with the KMQ (K-feldspar–muscovite–quartz) and RRo (Re – ReO_2) buffers. Under such conditions, Re is enriched in chorine rich fluids as Re-chloride complexes. Thus it is possible that the strong enrichment in chlorine at the top of the Bolcana intrusion results in the retention of Re in the liquid phase. Continued boiling would result in the precipitation of pyrite and also increasing Re enrichment. This pyrite should be strongly enriched in Re as it forms from a Re-rich brine. Outside of this apex zone, all of the primary pyrites have low Re contents, as does the primary chalcocite from Chuquicamata deposit. One of the samples from apex zone, Bol 20, also has slightly elevated non-radiogenic Os contents, perhaps suggesting that Os may be concentrated by a similar mechanism.

Conclusions

The Re-Os errorchron age of 10.9 ± 1.9 Ma obtained from pyrite and chalcopyrite pyrite assemblages is the first direct age determination of the mineralization of the porphyry copper of Bolcana in the Apuseni Mountains of Romania. This age is in good agreement with regional geochronological data. It overlaps within error with the K-Ar age of 10.77 ± 0.64 Ma on amphibole (Rosu et al., 2001) from the Hondol-Faerag andesites which corresponds to the closure temperature of the K-Ar system in amphibole (530 ± 40°C, Harrison and McDougall, 1980).

The low initial $^{187}Os/^{188}Os$ of the least radiogenic sample suggests a dominantly mantle origin for the metals, but this conclusion must be confirmed by further measurements.

The extreme rhenium enrichment in the pyrites at the top of the mineralized porphyry copper could be explained by intensive boiling which leads to concentration of chlorine in the liquid phase and the fractioning of Re as Re-chloride complexes.

REFERENCES

Barra, F., Ruiz, J., Valencia, V. A., Ochoa-Landin, L., Chesley, J. T., and Zurcher, L., 2005, Laramide porphyry Cu-Mo mineralization in northern Mexico: Age constraints from Re-Os geochronology in molybdenite: Economic Geology, v. 100, p. 1605.

Birck, J. L., Roy Barman, M., and Capmas, F., 1997, Re-Os isotopic measurements at the femtomole level in natural samples: Geostandards Newsletter, v. 21, p. 19.

Borcos, M., Popescu, G., and Rosu, E., 1986, Nouvelles données sur la stratigraphie et l'évolution du volcanisme tertiaire des Monts Métallifères: Comptes Rendus de l'Institut Géologique de Roumanie, v. 70-71, p. 245-259.

Bostinescu, S., 1984, Porphyry copper systems in the South Apuseni Mountains - Romania: Ann. Inst. Geol. Rom., v. LXIV, p. 163-175.

Cardon, O., Andre-Mayer, A.-S., Sausse, J., Milu, V., Chauvet, A., Leroy, J. L., Lespinasse, M., and Udubasa, S., 2005, Connexion porphyre cuprifere-epithermaux de type low-sulfidation: analyse structurale et representation 3D du secteur de Bolcana, monts Apuseni, Roumanie: Comptes Rendus Geosciences, v. 337, p. 824-831.

Cioflica, G., Istrate, G., Popescu, G., and Udubasa, G., 1966a, Contributions to the knowledge of the volcanic product ages of the Hartagani-Trestia area, Metaliferi Mountains: Studii si Cercetari Geologice, Geofizice si Geografice, v. 11, p. 171-182.

Cioflica, G., Jude, R., and Udubasa, G., 1966b, Caracterele structurale si mineralogice ale complexelor filoniene de la Magura - Troita (Muntii Metaliferi): Studii si Cercetari Geologice, Geofizice si Geografice, v. 11, p. 389-401.

Creaser R.A., Papanastassiou D. and Wasserburg G.J., 1991, Negative thermal ion mass spectrometry of osmium, rhenium, and iridium: Geochimica and Cosmochimica Acta, v. 55, p. 397-401.

Ghitulescu, T. P., and Socolescu, M., 1941, Etude géologique et minière des monts métallifères: Annuaire de l'Institut Géologique de Roumanie, v. XXI, p. 1-284.

Harrison, T.M. and McDougall, I, 1980, Investigations of an intrusive contact, northwest Nelson, New Zealand-II. Diffusion of radiogenic and excess ^{40}Ar in hornblende revealed by $^{40}Ar/^{39}Ar$ age spectrum analysis, Geochimica and Cosmochimica Acta, v. 44, p. 2005-2020

Lassiter, J.C., 2003, Rhenium volatility in subaerial lavas: constraints from subaerial and submarine portions of the HSDP-2 Mauna Kea drillcore: Earth Planet. Sci. Lett., v. 214, p. 311-325.

Ludwig, K., 1999, Isoplot/Ex, version 2.0: A geochronological toolkit for Microsoft Excel: Special Publication, v. 1a. Geochronology Center, Berkeley.

Lupu, M., Kräutner, H. G., Ticleanu, N., Bostinescu, S., Bandrabur, T., Kräutner, F., Horvath, A. R., and Nicolae, I., 1982, Harta geologica a Romaniei, Sc. 1:50000. Foaia Deva., in I.G.R., ed.: Bucuresti.

Markey, R., Stein, H., and Morgan, J., 1998, Highly precise Re-Os dating for molybdenite using alkaline fusion and NTIMS: Talanta, v. 45, p. 935-946.

Mathur, R., Ruiz, J., Herb, P., Hahn, L., and Burgath, K. P., 2003, Re-Os isotopes applied to the epithermal gold deposits near Bucaramanga, northeastern Colombia: Journal of South American Earth Sciences, v. 15, p. 815.

Mathur, R., Ruiz, J., Titley, S., Gibbins, S., and Margotomo, W., 2000, Different crustal sources for Au-rich and Au-poor ores of the Grasberg Cu-Au porphyry deposit: Earth and Planetary Science Letters, v. 183, p. 7.

Milu, V., 1999, Hydrothermal alteration associated Bolcana and Rosia Poieni porphyry-copper deposits (Southern Apuseni Mountains) (in Romanian): Unpub. Phd thesis, Bucharest University, 250 p.

Milu, V., Leroy, J. L., and Piantone, P., 2003, The Bolcana Cu-Au ore deposit (Metaliferi Mountains, Romania): first data on the alteration and related mineralisation: Comptes Rendus Geosciences, v. 335, p. 671-680.

Rosu, E., Szakacs, A., Downes, H., Seghedi, I., Pecskay, Z., and Panaiotu, C., 2001, The origin of neogene calc-alcaline and alkaline magmas in the apuseni mountains, Romania: The adakite connection: Romanian Journal of Mineral Deposits, v. 79, p. 2-23.

Ruiz, J., McCandless, T., Baker, M., Chesley, J., Puig, A., and Munizaga, F., 1995, Dating of supergene enrichment by Re-Os isotopes [abs.]: Geological Society of America Abstracts with Programs, v. 27, p. 467.

Shirey, S. B., and Walker, R. J., 1995, Carius tube digestion for low-blank rhenium-osmium analysis: Analytical Chemistry, v. 67, p. 2136-2141.

Stein, H., and Markey, R., 2006, Timescales for fluid storage and release in porphyry Cu-Mo systems--Timescales for felsic magma storage and volcanic eruptions: Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 70, p. A613.

Stein, H. J., Markey, R. J., Morgan, J. W., Hannah, J. L., and Schersten, A., 2001, The remarkable Re-Os chronometer in molybdenite: How and why it works: Terra Nova, v. 13, p. 479.

Stein, H.J., Morgan, J.W., and Schersten, A., 2000, Re-Os dating of low-level highly radiogenic (LLHR) sulfides: The Harnas gold deposit, southwest Sweden, records continental-scale tectonic events: Economic Geology, v. 95, p. 1657-1671.

Valencia, V. A., Barra, F., Weber, B., Ruiz, J., Gehrels, G., Chesley, J., and Lopez-Martinez, M., 2006, Re-Os and U-Pb geochronology of the El Arco porphyry copper deposit, Baja California Mexico: Implications for the Jurassic tectonic setting: Journal of South American Earth Sciences, v. 22, p. 39.

Volkening J., Walczyk T. and Heumann K.G., 1991, Osmium isotope determinations by negative thermal ionization mass spectrometry: Int. J. Mass Spec. Ion Phys., v. 105, p. 147-159.

Wang, D., Qu, W., Li, Z., Yin, H., and Chen, Y., 2005, Mineralization episode of porphyry copper deposits in the Jinshajiang-Red River mineralization belt: Re-Os dating: Science in China, Series D: Earth Sciences, v. 48, p. 192.

Wilson, A.J., Cooke, D.R., Stein, H.J., Fanning, C.M., Holliday, J.R., and Tedder, I.J., 2007, U-Pb and Re-Os Geochronologic Evidence for Two Alkalic Porphyry Ore-Forming Events in the Cadia District, New South Wales, Australia: Economic Geology, v. 102, pp. 3-26.

Xiong, Y., Wood, S., and Kruszewski, J., 2006, Hydrothermal transport and deposition of rhenium under subcritical conditions revisited: Economic Geology, v. 101, p. 471.

Xiong, Y., and Wood, S. A., 1999, Experimental determination of the solubility of ReO_2 and the dominant oxidation state of rhenium in hydrothermal solutions: Chemical Geology, v. 158, p. 245.

Yudovskaya, M. A., Distler, V. V., Chaplygin, I. V., Mokhov, A. V., Trubkin, N. V., and Gorbacheva, S. A., 2006, Gaseous transport and deposition of gold in magmatic fluid: Evidence from the active Kudryavy volcano, Kurile Islands: Mineralium Deposita, v. 40, p. 828-848.

5.2. Etude des gisements épithermaux neutres

Les analyses Re-Os des pyrites des gisements épithermaux neutres de Troita et Magura ont été réalisées dans un premier temps selon la méthodologie appliquée aux échantillons du porphyre de Bolcana. Les pyrites ont donc subi une attaque dans des tubes Carius.

Les résultats obtenus par cette méthode ont montré des teneurs en osmium très faibles et surtout trop proches de celles des blancs. En effet les blancs obtenus étaient peu homogènes et avec des valeurs comprises entre 0,2 et 1 pg ce qui impliquait des corrections trop importantes.

Ces mesures ont donc nécessité une amélioration de la qualité des blancs qui a été possible suite à l'acquisition d'un minéralisateur haute pression (HPA-S) (voir plus haut). Les blancs ont donc été réduits à une valeur stable de 0,2 pg. Les résultats des mesures effectuées sur les pyrites des épithermaux sont présentés dans le Tableau 8.

Tableau 8. Données des études Re-Os sur les pyrites des gisements épithermaux neutres de Troita et Magura.

Ech.	Minéral	Os non-rad (ppt)	Os (ppt)	Re (ppb)	$^{187}Os/^{188}Os$	$^{187}Re/^{188}Os$	^{187}Re (pM/g)	^{187}Os (fM/g)
Troita :								
BOL 7	Py	0,8	1,0	1,04	1,54	6016	3,4 ± 0,2	1,06 ± 0,02
BOL 23	Py	0,4	0,5	0,76	1,86	8892	2,5 ± 0,1	0,72 ± 0,01
B 71	Py	0,7	0,7	0,30	0,46	2096	0,97 ± 0,03	0,37 ± 0,01
Magura :								
VM 50A	Py	2,5	2,7	0,42	0,91	805	1,4 ± 0,2	1,73 ± 0,05
BOL 50	Py	1,1	1,2	0,17	0,91	703	0,52 ± 0,02	0,86 ± 0,01
BOL 60A	Py	1,0	1,0	0,11	0,69	495	0,34 ± 0,02	0,61 ± 0,01

Trois échantillons de Troita et trois de Magura ont été mesurés. Les teneurs obtenues pour ces échantillons sont faibles aussi bien en osmium (0,5 à 2,7 ppt) qu'en rhénium (0,11 à 1,04 ppb).

Les rapports $^{187}Os/^{188}Os$ mesurés sont compris entre 0,46 et 1,86 pour Troita et 0,69 et 0,91 pour Magura. Les rapports $^{187}Re/^{188}Os$ sont très différents entre les deux gisements. Ils sont compris entre 2096 et 8892 pour Troita alors qu'ils sont compris entre 495 et 805 pour Magura. Cette différence importante peut s'expliquer par le fait que les teneurs en

osmium non radiogénique sont plus élevées à Magura qu'à Troita et qu'à l'inverse, les teneurs en rhénium de Magura sont plus faibles que celles de Troita (Figure 47).

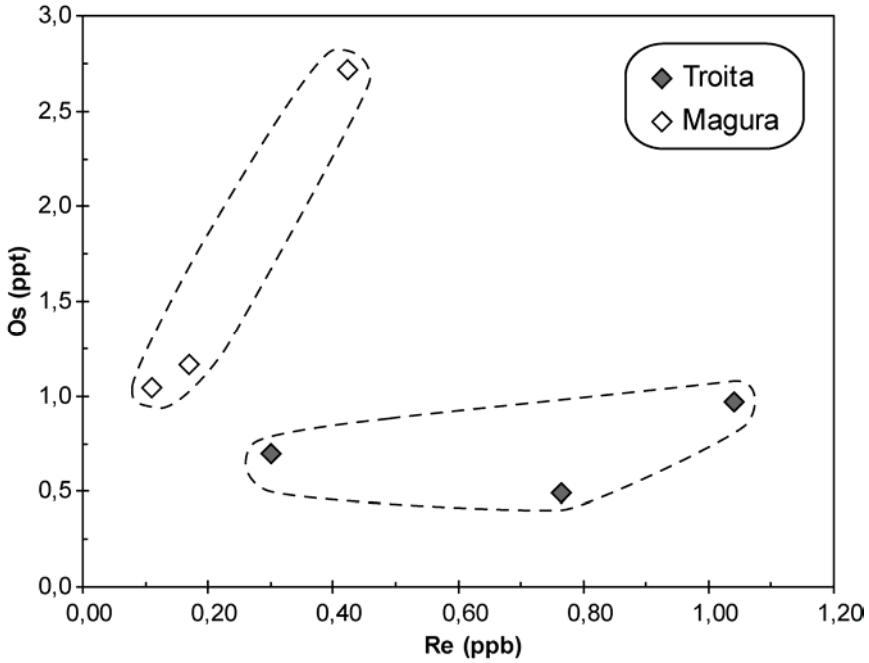


Figure 47. Diagramme des teneurs en rhénium et osmium des échantillons des gisements épithermaux de Troita et Magura.

5.2.1. Datations

La faible teneur en rhénium de ces échantillons ne permet pas d'appliquer la même méthode de datation que pour le porphyre de Bolcana. En effet les teneurs en rhénium des pyrites du système porphyre sont beaucoup plus importantes et les rapports $^{187}Os/^{188}Os$ mesurés sont beaucoup plus élevés et peuvent atteindre des valeurs supérieures à 250. Dans un cas comme celui-ci, presque toute la quantité de ^{187}Os mesuré provient de la désintégration du ^{187}Re et on peut négliger l'osmium non radiogénique pour le calcul de l'âge, et c'est pourquoi il est plus judicieux dans un cas comme celui-ci de reporter les données dans un diagramme ^{187}Os vs. ^{187}Re (voir 5.1 Etude du porphyre de Bolcana).

Pour les gisements épithermaux, le cas est différent car, d'une part la quantité de rhénium présente dans les pyrites est faible et d'autre part, les rapports $^{187}Os/^{188}Os$ mesurés sont assez bas. On ne peut donc pas négliger l'osmium non radiogénique dans le calcul de l'âge. De plus, les corrections appliquées aux résultats sont importantes car la part d'osmium provenant des blancs, aussi faible soit-elle, n'est pas négligeable.
Pour calculer l'âge il faut donc reporter les rapports $^{187}Os/^{188}Os$ et $^{187}Re/^{188}Os$ de ces échantillons dans un diagramme afin d'obtenir un isochrone (Figure 48).

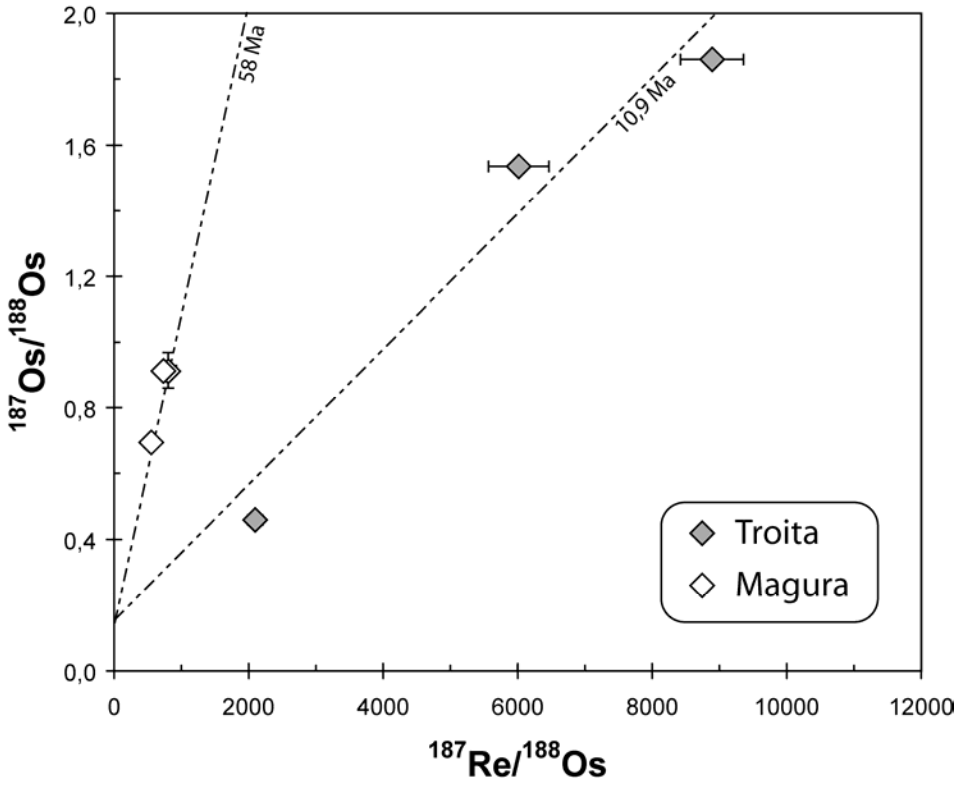


Figure 48. Représentation dans un diagramme $^{187}Os/^{188}Os$ vs. $^{187}Re/^{188}Os$ des échantillons des gisements épithermaux de Magura (losanges blancs) et Troita (losanges gris). Dans ce diagramme sont également représentées deux droites isochrones correspondant à l'âge du porphyre de Bolcana (10,9 Ma) et une droite correspondant à un âge de 58 Ma. Les barres d'erreur sont représentées ou inférieures à la taille des points.

Les résultats obtenus pour les gisements épithermaux de Troita et de Magura sont différents comme nous le montre la Figure 48.

Les données obtenues pour Troita sont relativement similaires à celles obtenues pour Bolcana. Même si les rapports $^{187}Os/^{188}Os$ et $^{187}Re/^{188}Os$ sont beaucoup plus faibles que pour le porphyre, on constate que les points de Troita s'alignent le long d'une droite isochrone correspondant à l'âge obtenu par datation Re-Os pour le porphyre de Bolcana (10,9 ± 1,9Ma). On peut donc logiquement penser que ces pyrites ont un âge très proche de celui du porphyre.

Cependant il est difficile d'obtenir un âge précis à partir de ces trois mesures. En effet, comme cela a été énoncé plus haut, les faibles teneurs en osmium et en rhénium de ces échantillons implique des corrections importantes et il faudrait avoir davantage de mesures sur les minéralisations de ces gisements pour affiner le calcul de l'âge.

Pour les échantillons provenant de Magura, le cas est différent. On constate sur la Figure 48 que les trois points de Magura sont décalés vers la droite et s'alignent le long d'une droite correspondant à un isochrone d'âge à 58 Ma.

Il ne faut cependant pas en tirer une conclusion sur l'âge de Magura. En effet, cet âge ne peut correspondre à un âge du dépôt de la minéralisation car les filons du gisement de Magura sont encaissés dans les faciès pyroclastiques des andésites d'âge Néogène et ne peuvent pas avoir un âge supérieur à 23 Ma. On peut donc supposer que les minéralisations de Magura ont été affectées par un phénomène qui a perturbé le système Re-Os et que n'a pas subi Troita. Comme pour le gisement de Troita, ce raisonnement s'appuie sur trois échantillons mesurés et il serait intéressant d'avoir davantages de mesures pour confirmer la tendance observée.

5.2.2. Sources

Comme cela a été observé dans le paragraphe précédent, il est difficile de tracer une droite isochrone fiable dans un diagramme $^{187}Os/^{188}Os$ vs. $^{187}Re/^{188}Os$, à partir des résultats obtenus pour les épithermaux et ainsi obtenir un rapport $^{187}Os/^{188}Os$ initial précis. Cependant, les plus faibles rapports mesurés sont 0,46 pour Troita et 0,69 pour Magura et les plus élevés sont 1,86 pour Troita et 0,91 pour Magura. Comme cela a déjà été noté plus haut, ces rapports sont peu radiogéniques. Si l'on estime que ces échantillons ont un âge proche de 10-11 Ma, on obtient un rapport moyen calculé de 0,26 pour Troita et 0,72 pour Magura. Pour Magura ce rapport initial ne peut correspondre à la valeur initiale réelle car les résultats ne s'alignent pas sur la droite ayant une pente correspondant à un âge de 10,9 Ma comme c'est le cas pour Troita. Dans le cas de Magura, l'âge supposé est incertain car comme cela a été observé dans le paragraphe précédent, les points s'alignent le long d'une droite dont la pente correspond à un âge de 58 Ma. Même si cet âge est en toute logique très surestimé, le rapport $^{187}Os/^{188}Os$ initial moyen calculé en fonction de cet âge est de 0,19.

Les valeurs des rapports initiaux $^{187}Os/^{188}Os$ typiques du manteau sont de l'ordre de 0,12 – 0,13 et celles de la croûte sont plutôt de l'ordre de 1,0 à 1,5. Les résultats obtenus pour Troita indiquent une origine à dominante mantellique pour les métaux. Les résultats obtenus pour Magura sont plus délicat à interpréter car de toute évidence le système a subi quelques perturbations. Cependant, les rapports initiaux calculés sont compris entre 0,72 et 0,19 ce qui implique que les métaux ont une origine à dominante mantellique avec plus ou moins de contamination crustale selon le cas considéré.

II. TRAÇAGE DES SOURCES PAR ISOTOPIE DU PLOMB

1. Méthode

La géochimie isotopique du Pb possède des applications en géochronologie, mais elle possède également un rôle de traceur géochimique qui fournit des informations sur la parenté des roches magmatiques et la source du plomb dans les minéralisations.

Le Pb possède 4 isotopes naturels de masse 204, 206, 207 et 208. Seul le ^{204}Pb est entièrement primitif, les trois autres ^{206}Pb, ^{207}Pb et ^{208}Pb sont partiellement primitifs et partiellement radiogéniques et issus de la désintégration des éléments respectifs ^{238}U, ^{235}U et ^{232}Th.

Les rapports isotopiques initiaux du plomb primordial terrestre ont été mesurés sur une météorite, la troilite de Canyon Diablo (Tatsumo et al., 1973), admise comme ayant évolué en système clos depuis la formation de notre système solaire.

On sait que la terre est divisée en grands réservoirs ayant chacun leurs rapports U/Pb et Th/Pb propre et donc leurs rapports isotopiques du Pb évoluent de façon différente.

Ces rapports U/Pb (μ) et Th/Pb (w) expriment des environnements différents. Le modèle le plus utilisé est celui de Doe et Zartman (1979) affiné en 1981 dans Zartman et Doe (1981). A partir de roches issues de contextes géodynamiques différents, ces auteurs ont déterminé des courbes d'évolution du plomb pour 4 grands milieux terrestres : manteau, croûte supérieure, croûte inférieure et "orogène" qui prend en compte le recyclage des trois premiers milieux.

L'existence de ces grands réservoirs est basée sur le comportement différent des éléments terrestres. L'uranium est un élément incompatible, c'est à dire qu'il a une grande affinité avec les liquides. Lors de la fusion partielle du manteau supérieur, il va se concentrer dans les liquides silicatés et être transféré dans la croûte. Par conséquent, le manteau supérieur va être progressivement appauvri en U et la croûte va s'en trouver enrichie. La croûte sera donc caractérisée par un rapport ^{238}U/^{204}Pb nettement plus élevé que le manteau.

Les roches comme les MORB (Mid Ocean Ridge Basalts), par exemple, ont des rapports ^{207}Pb/^{204}Pb et ^{206}Pb/^{204}Pb faibles et variables. Une variation de ces rapports indique soit une contamination par une croûte continentale, soit un mélange entre une

source appauvrie en ces éléments (asthénosphère) et une source relativement enrichie (manteau inférieur).

Ces évolutions isotopiques distinctes selon le milieu d'origine et l'histoire géologique sont d'un grand intérêt en géodynamique et en métallogénie.
La concentration isotopique du plomb permet en effet de remonter à l'origine des différents magmas présents dans les contextes géodynamiques complexes. Elle permet d'approcher les environnements sources des magmas et d'établir les filiations éventuelles entre les roches de façon complémentaire à la géochimie des majeurs et des traces.

Le plomb présent dans ces roches est susceptible d'être remobilisé et transporté par des fluides hydrothermaux. Dans un environnement à signatures isotopiques des roches contrastées, l'analyse isotopique du plomb des minéralisations permet alors de remonter à la roche source, dont le plomb a été extrait.

L'étude isotopique du plomb a été réalisée sur la minéralisation du porphyre cuprifère de Bolcana et sur celle des épithermaux de Troita et Magura.

Afin de pouvoir comparer les résultats obtenus en terme de source avec les études faites en Re-Os, les analyses ont été faites sur des pyrites, chalcopyrites et galènes de ces gisements.

Des sections polies contenant ces sulfures ont été mesurées de manière ponctuelle à la microsonde ionique CAMECA 1270 du CRPG (Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques) à Nancy (collaboration Etienne Deloule).

L'intérêt de cet instrument est qu'il permet des mesures isotopiques précises avec un temps de préparation relativement court, de plus les mesures ponctuelles (faisceau de quelques µm de diamètre) permettent d'effectuer des mesures sur des phases distinctes mais imbriquées, qu'il aurait été difficile voir impossible de séparer pour des analyses en chimie sur poudre.

2. Objets

Les échantillons analysés proviennent des gisements de Bolcana, Troita et Magura, et d'un échantillon d'ophiolite contenant des pyrites et prélevé dans le forage F3 à la côte sondeur 150 m.

Il y a au total 13 échantillons de pyrite (et chalcopyrite) analysés pour le porphyre de Bolcana, 7 échantillons de pyrite et galène pour Troita, 4 échantillons de pyrite et galène pour Magura et un échantillon de pyrite pour l'ophiolite sur lesquels, plusieurs points de mesure ont été réalisés.

Les résultats obtenus sont des rapports isotopiques $^{206}Pb/^{204}Pb$, $^{207}Pb/^{204}Pb$, $^{208}Pb/^{204}Pb$. La précision des mesures est fonction du type de minéral analysé. Les mesures faites sur des galènes présentent des erreurs de l'ordre de 0,1% sur la valeur des rapports alors que les mesures faites sur des pyrites (et chalcopyrites) présentent des erreurs plus importantes et beaucoup plus variables allant de 0,5 à 2% sur la valeur des rapports.

Les résultats sont présentés sous forme de graphiques $^{207}Pb/^{204}Pb$ vs. $^{206}Pb/^{204}Pb$ et $^{208}Pb/^{204}Pb$ vs. $^{206}Pb/^{204}Pb$ dans le paragraphe suivant. Des tableaux avec les résultats d'analyse sont présents dans les annexes avec les valeurs précises pour chaque échantillon. Les échantillons sélectionnés pour cette étude sont les suivants :

- Echantillons de Bolcana : B65D, F16m575, F16m690, F26m614, F26m861, F16m1048, F3m150, F16m230, F16m592, Bol 20, 3355, Bol 16, Bol 13, F26m792.
- Echantillons de Troita : Bol 1, Bol 2a, Bol9, Bol23A, Bol 24, 3366, 3514.
- Echantillons de Magura : Bol 65, Bol 56, Bol60A, 3365B.

3. Résultats

Il a été démontré précédemment que les erreurs d'analyse sur les rapports sont assez variables selon le type de minéral considéré. Les résultats obtenus pour les pyrites présentent une plus grande dispersion que les résultats obtenus pour les galènes. Ceci est dû au fait que les teneurs en plomb sont évidemment bien plus faibles dans les pyrites et que les rapports sont plus sensibles à de petites variations de comptage.

Les résultats pour les pyrites du porphyre de Bolcana s'étalent sur une grande gamme de valeur comme le montrent les Figure 49 et Figure 50. On peut noter que sur la Figure 49 (diagramme $^{207}Pb/^{204}Pb$ vs. $^{206}Pb/^{204}Pb$), il y a moins de points représentés que sur la Figure 50 car une erreur de calibration du pic correspondant au ^{207}Pb est apparue durant l'exécution automatique du programme de mesure des échantillons. Ce problème n'a affecté qu'une partie des échantillons de Bolcana. Les valeurs de ^{208}Pb, ^{206}Pb et ^{204}Pb n'ayant pas été affectées, tous les points sont présents dans le diagramme $^{208}Pb/^{204}Pb$ vs. $^{206}Pb/^{204}Pb$ de la Figure 50.

Les points de mesure effectués pour les gisements épithermaux sont compris dans l'intervalle de valeurs obtenu pour le porphyre. Pour les épithermaux, la différence entre les résultats obtenus pour les pyrites et les galènes est très importante. Les galènes présentent des valeurs assez homogènes et groupées alors qu'une fois encore les valeurs pour les pyrites sont très dispersées. Cette dispersion est toutefois plus modérée que pour les pyrites du porphyre. La Figure 51 est un zoom de la Figure 50 sur laquelle les données concernant les pyrites de Bolcana ont été retirées afin de faciliter la lecture des résultats.

Il est intéressant de noter que les épithermaux de Troita et Magura ont des valeurs proches mais légèrement différentes. En effet, que cela soit dans le diagramme $^{207}Pb/^{204}Pb$ vs. $^{206}Pb/^{204}Pb$ (Figure 49) ou $^{208}Pb/^{204}Pb$ vs. $^{206}Pb/^{204}Pb$ (Figure 51), les valeurs de Troita sont toujours un peu plus radiogéniques que celles de Magura et cela aussi bien pour les pyrites que pour les galènes. Deux galènes de Troita présentent même des valeurs de rapport très élevées et situées au dessus de la courbe d'évolution de la croûte supérieure.

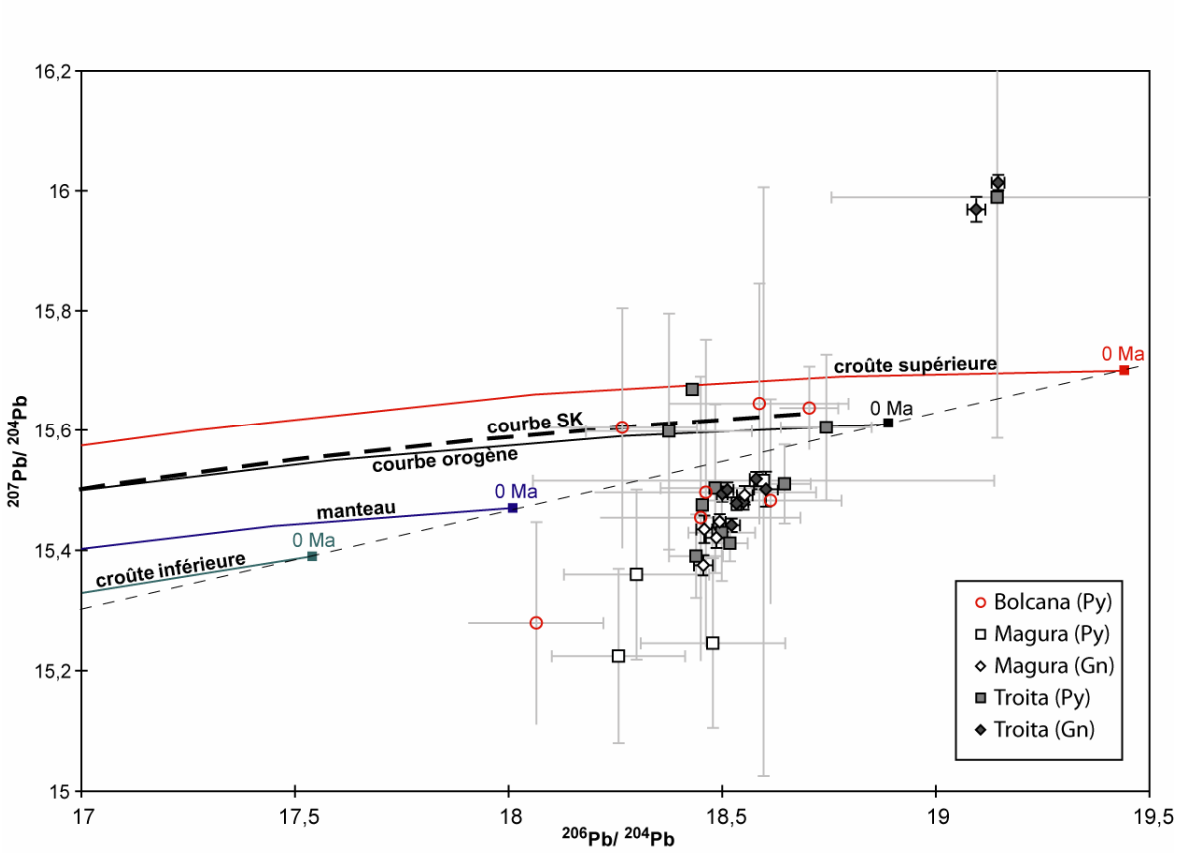


Figure 49. Diagramme $^{207}Pb/^{204}Pb$ vs. $^{206}Pb/^{204}Pb$ de composition isotopique du plomb pour les pyrites et galènes du porphyre cuprifère de Bolcana et des gisements épithermaux de Troita et Magura. Dans cette figure sont également reportées la courbe d'évolution de Stacey et Kramers (1975) et les courbes d'évolution de la croûte supérieure, inférieure, orogène et du manteau de Zartman et Doe (1981).

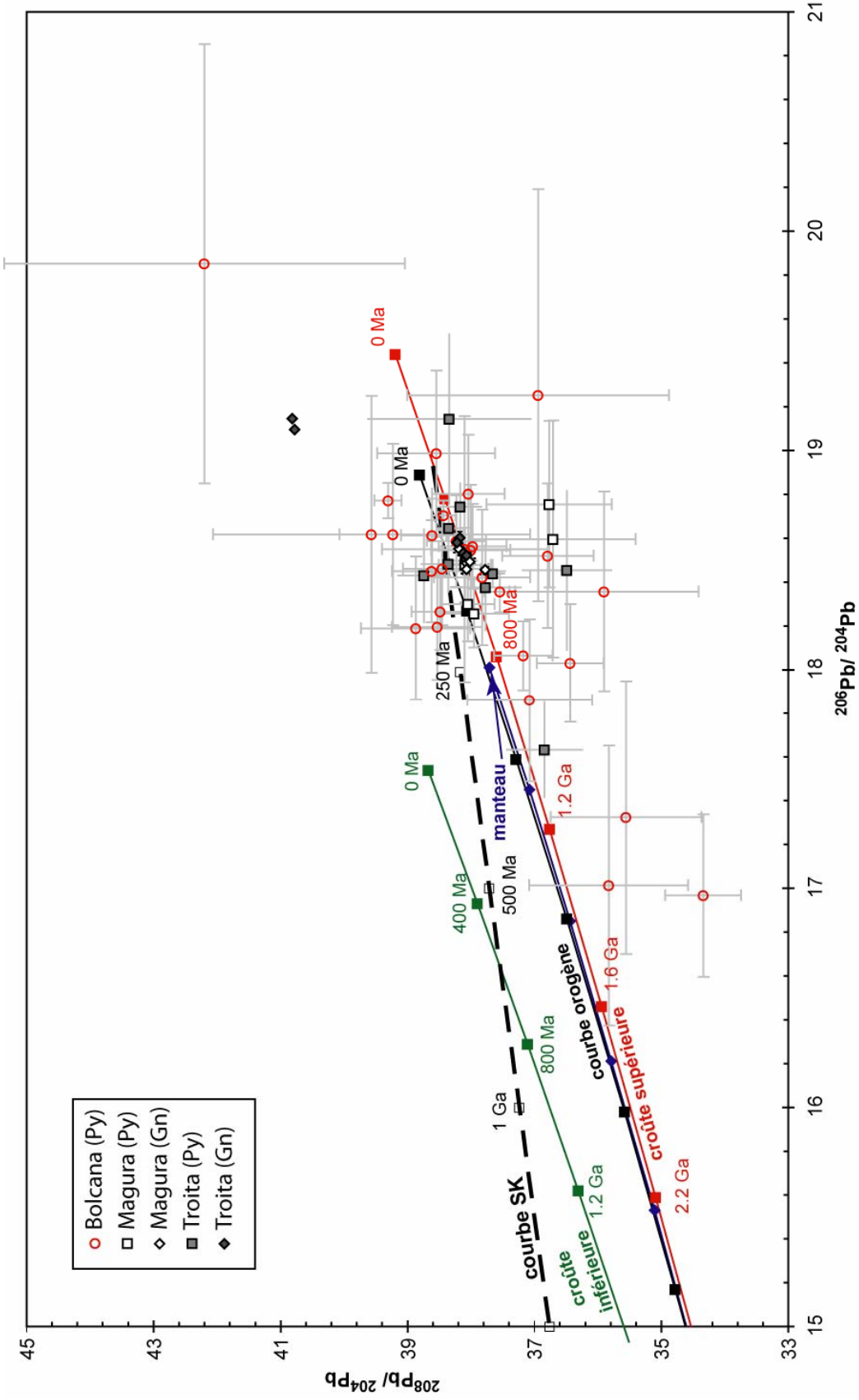


Figure 50. Diagramme $^{208}Pb/^{204}Pb$ vs. $^{206}Pb/^{204}Pb$ de composition isotopique du plomb pour les pyrites et galènes du porphyre cuprifère de Bolcana et des gisements épithermaux de Troita et Magura. Dans cette figure sont également reportées la courbe d'évolution de Stacey et Kramers (1975) et les courbes d'évolution de la croûte supérieure, inférieure, orogène et du manteau de Zartman et Doe (1981)

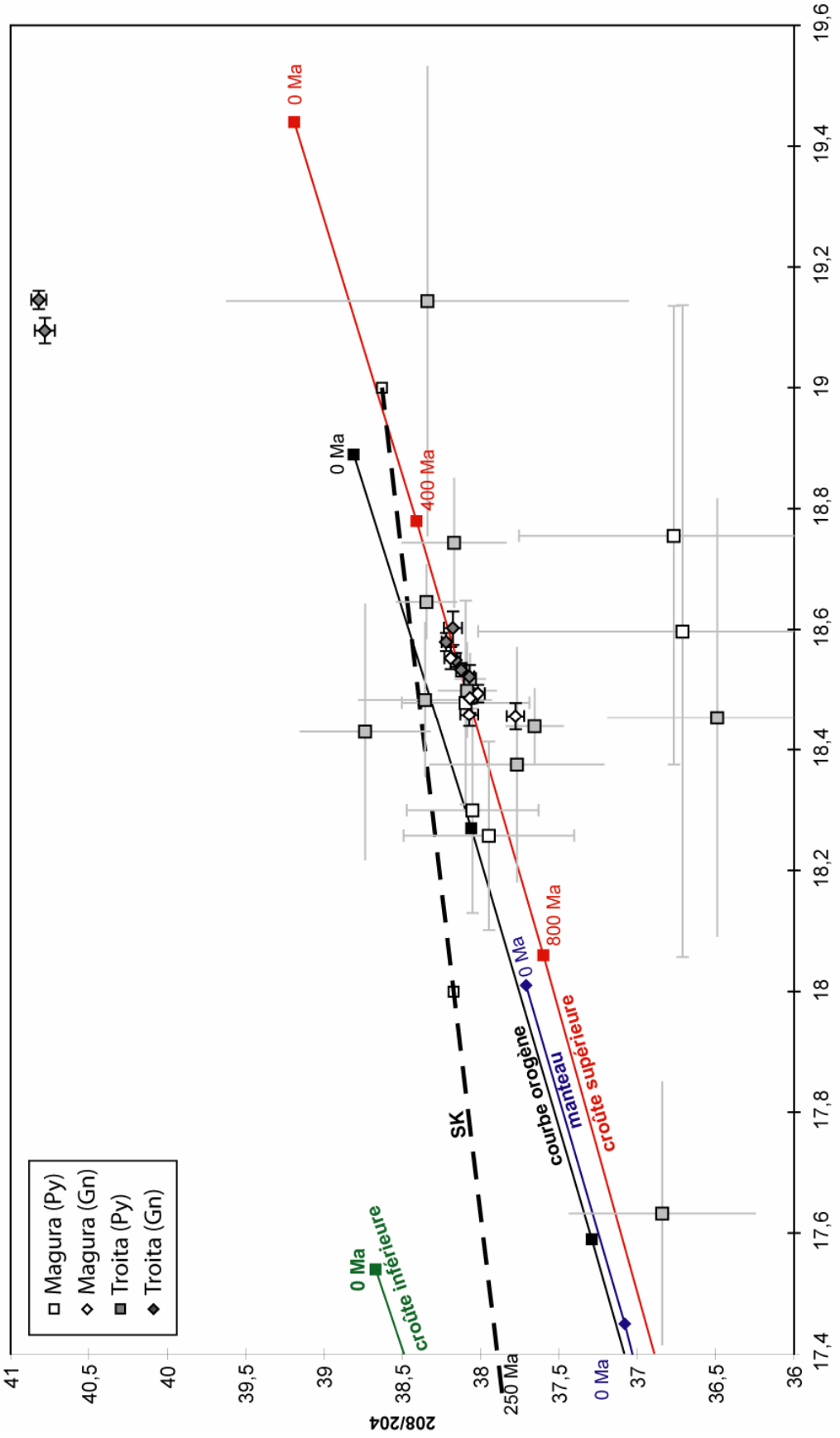


Figure 51. Diagramme $^{208}Pb/^{204}Pb$ vs. $^{206}Pb/^{204}Pb$ de composition isotopique du plomb zoomé sur les pyrites et galènes des gisements épithermaux de Troita et Magura. Dans cette figure sont également reportées la courbe d'évolution de Stacey et Kramers (1975) et les courbes d'évolution de la croûte supérieure, inférieure, orogène et du manteau de Zartman et Doe (1981)

Ces résultats ont été comparés avec d'autres mesures effectuées sur d'autres gisements et sur les roches néogènes des monts Apuseni (Figure 53 et Figure 54) (Marcoux et al., 2002 ; Harris et al., 2006). Pour faciliter la lecture des graphiques, seuls les résultats obtenus à partir des mesures faites sur les galènes ont été reportés. Les mesures faites sur les pyrites sont très dispersées et les barres d'erreurs si grandes que ces résultats n'apporteraient pas beaucoup d'éléments supplémentaires. Les données de la littérature reportées dans les figures 53 et 54 concernent des valeurs de roches néogènes et de gisements de différents types (porphyre, épithermal, VHMS) des monts Apuseni (Marcoux et al., 2002; Harris et al., 2006). Les caractéristiques des différentes données sont reportées dans un tableau présent en Annexe 2.

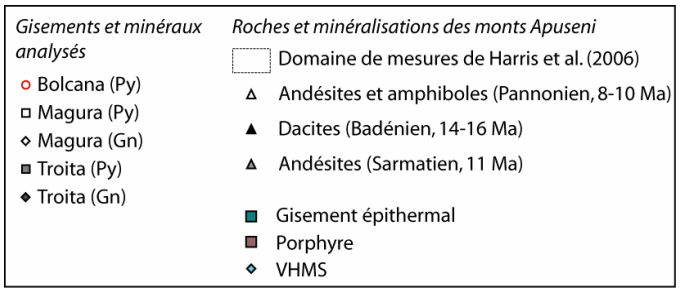


Figure 52. Légende commune aux figures suivantes (Figure 53 et Figure 54).

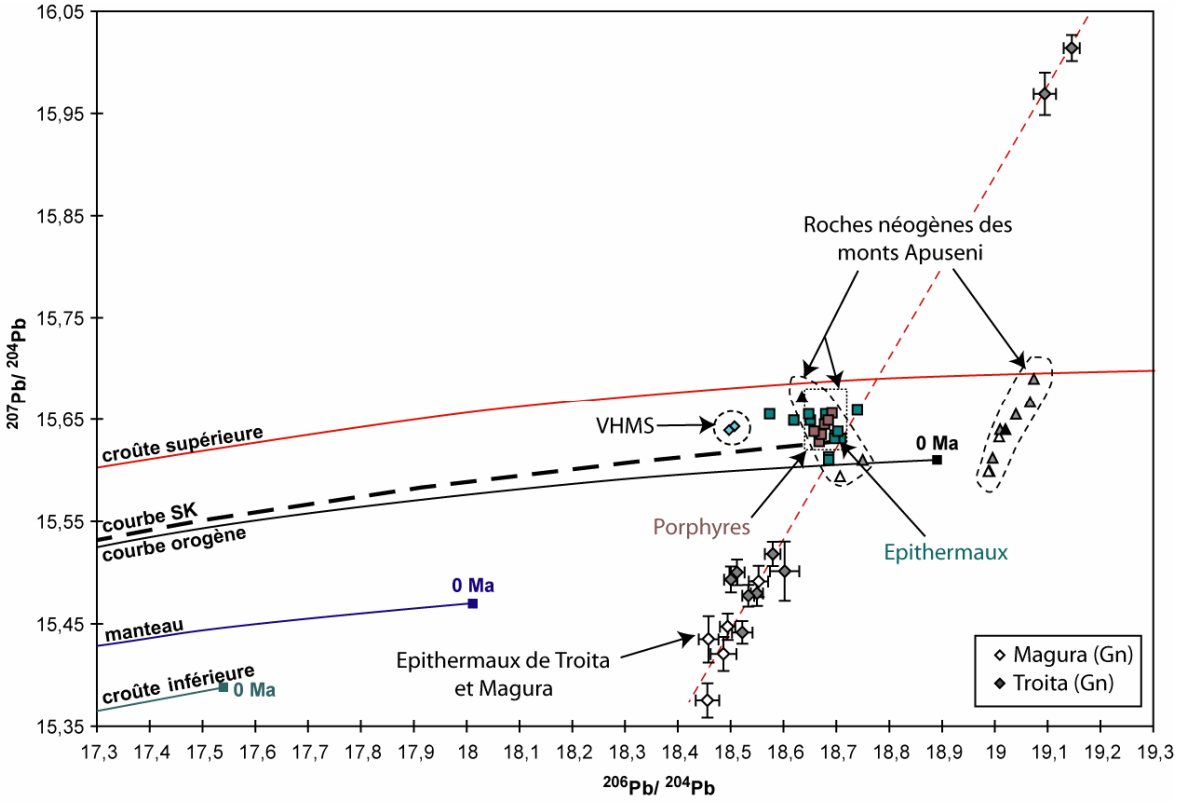


Figure 53. Diagramme $^{207}Pb/^{204}Pb$ vs. $^{206}Pb/^{204}Pb$ de composition isotopique du plomb pour les galènes des gisements épithermaux de Troita et Magura. Les données sont comparées avec des valeurs de roches néogènes et de gisements des Monts Apuseni.

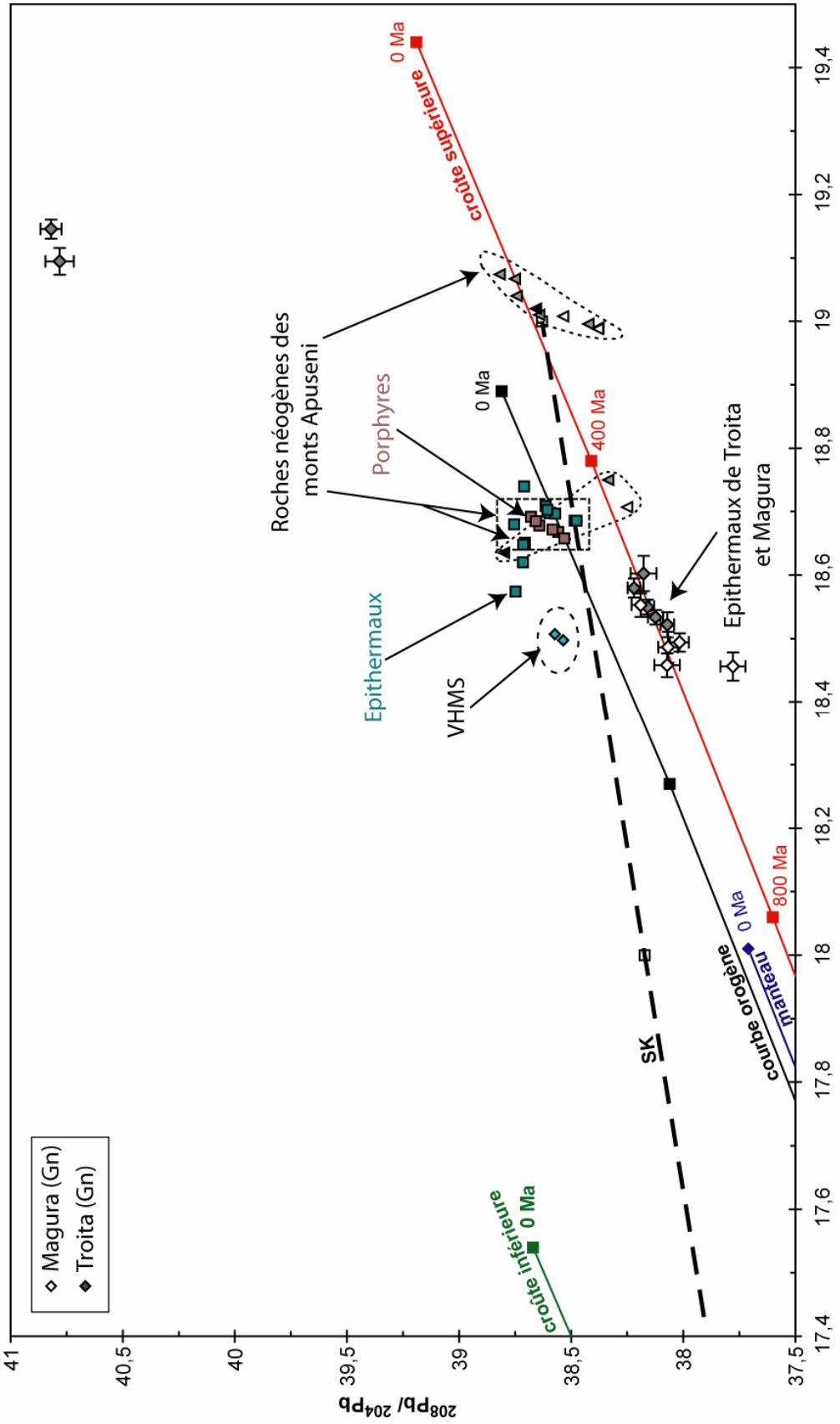


Figure 54. Diagramme $^{208}Pb/^{204}Pb$ vs. $^{206}Pb/^{204}Pb$ de composition isotopique du plomb pour galènes des gisements épithermaux de Troita et Magura. Les données sont comparées avec des valeurs de roches néogènes et de gisements des Monts Apuseni.

Le diagramme $^{207}Pb/^{204}Pb$ vs. $^{206}Pb/^{204}Pb$ de la Figure 53, montre que les résultats obtenus en mesure ponctuelle à la sonde ionique sont relativement étalés par rapport aux valeurs existantes dans la littérature sur les roches néogènes et les minéralisations des monts Apuseni (Marcoux et al., 2002; Harris et al., 2006).

Déviation des valeurs par rapport aux données de la litérature:

La plupart des résultats pour Troita et Magura sont décalés vers le bas du graphique ce qui traduit une perte en éléments radiogéniques ou un enrichissement en plomb commun. Ce type de décalage peut provenir d'un biais analytique qui peut être induit soit par des perturbations dues aux interférences avec du mercure contenu dans les échantillons, soit par un problème de fractionnement instrumental en fonction de la masse. La contamination par du mercure contenu dans les échantillons peut être exclue car les analyses à la microsonde électronique effectuées sur les galènes n'ont pas relevé de teneurs notables en mercure et la droite de régression selon laquelle s'alignent les échantillons ne passe pas par 0 dans le graphique $^{207}Pb/^{204}Pb$ vs. $^{206}Pb/^{204}Pb$. L'hypothèse de fractionnement instrumental est également peu probable car il est classiquement inférieur à 1‰ en routine (Etienne Deloule, communication personelle). De plus les points ne s'alignent pas non plus le long d'une droite de fractionnement de masse. On peut donc supposer que ce décalage observé n'a pas de justification analytique mais bien une réalité géologique.

Cependant, si par la suite les résultats sont discutés en considérant ces valeurs justes, il faut cependant garder à l'esprit que ces variations importantes avec des valeurs si faibles pourraient être induites par une cause d'erreur analytique non encore determinée aujourd'hui.

Partie 3 :

Discussion

Les différents travaux effectués au cours de cette thèse ont été entrepris dans l'optique de trouver des éléments permettant de mieux comprendre la genèse et la relation existant entre les gisements de type porphyre et épithermal neutre. Pour ce faire la cible des gisements de Bolcana, Troita et Magura semblait être adéquate pour cette étude car les différents gisements se trouvaient dans une zone de surface relativement réduite (8 km²) et peu perturbée par des phénomènes postérieurs.

Une des premières questions à se poser est de savoir si la juxtaposition observée de ces différents gisements est due à un télescopage ou un système hydrothermal unique.

1. Juxtaposition des gisements : télescopage ou système hydrothermal unique?

1.1. Observations de terrain et étude structurale

Au cours de la campagne de terrain, aucune preuve manifeste de télescopage n'a été observée comme cela peut être le cas à Valea Morii dans les Monts Apuseni (André-Mayer et al., 2001). La galerie visitée à Troita au niveau +50 m, qui part de la zone épithermale et qui se dirige vers l'Est et traverse le porphyre, nous a permis de voir que le dernier filon épithermal minéralisé se situe à environ 200 m de la zone bréchifiée marquant le passage de l'andésite de Hondol à l'andésite de Bolcana (Figure 28, p. 87). Il n'a pas été observé de recoupement de veines du porphyre par des veines de l'épithermal ou inversement. A l'échelle des observations de terrain que nous avons pu faire, il ne semble pas qu'il y ait de télescopage entre les systèmes épithermal et porphyre.

L'étude des données de mesure structurale indique que les systèmes de filons et de fractures sont compatibles entre le Nord et le Sud du secteur et qu'ils coïncident avec les données structurales de géologie régionale. Le fait que ces directions de filons dans les différents gisements soient compatibles entre elles, suggère fortement une formation synchrone, par l'ouverture ou la réouverture de fractures lors d'une phase d'extension, ou tout au moins une pérennité des directions de contrainte, lors d'un épisode extensif régional NW-SE. Cet épisode extensif régional est mis en évidence par la mise en place successive d'intrusions andésitiques dans les Monts Apuseni datées de 13 à 10 Ma du NW vers le SE (Pecskay et al., 1995). La mise en place des andésites du secteur de Bolcana a été datée à 10,77 ± 0,64 Ma (Rosu et al., 2001) et l'intrusion à l'origine du porphyre de Bolcana s'inscrit dans cette évolution.

A Magura, en mine et en surface, l'observation plus détaillée de l'organisation relative des fractures entre elles, avec des veines principales orientées N175° à N015° et des veines secondaires qui viennent « nourrir » la veine principale, décalées d'un angle de

30° environ, semble indiquer une rotation du champ de contrainte, enregistrée par l'orientation des veines minéralisées (Stowell et al., 1999 ; Chauvet et al., 2006).

Le fait que les orientations des différentes structures tectoniques sur l'ensemble de la zone d'étude soient concordantes entre les différents gisements et cohérentes avec une mise en place durant un même épisode tectonique (mêmes contraintes géodynamiques) peut être un argument qui indique que le porphyre et les épithermaux se sont mis en place pendant la même période d'extension. Les fractures ouvertes lors de cet événement tectonique servent de drain pour des circulations hydrothermales, cependant la mise en place des minéralisations peut être synchrone ou tardive. Le fait que certaines veines au niveau de Magura aient enregistré une rotation du champ de contrainte indique par ailleurs que les circulations hydrothermales et les minéralisations se sont mises en place au cours de la période de rotation et donc cela suggère que les minéralisations épithermales se sont mises en place à la faveur de l'ouverture de ces fractures.

Les données structurales permettent d'apporter certains éléments qui nous indiquent que les minéralisations épithermales de Troita et Magura se sont mises en place dans un réseau de fractures ouvert grâce à la même phase tectonique qui a permis la mise en place des différentes intrusions dans la région et que les minéralisation sont synchrones de cette phase tectonique.

1.2. Représentation en 3D de la zonation des minéralisations

La représentation 3D avec le logiciel Gocad témoigne d'une certaine zonalité dans la répartition des minéralisations épithermales à or et à plomb-zinc; les minéralisations à plomb-zinc étant proches du porphyre et les minéralisations à or plus en périphérie. Cependant il faut garder à l'esprit qu'il ne s'agit que d'un outil servant à représenter des données géologiques. Cette zonation centrée autour du porphyre ne représente qu'une interpolation des données publiées par Ghitulescu et Socolescu en 1941 complétée par les informations obtenues lors de la campagne de terrain. Il était prévu d'intégrer dans ce modèle des données géochimiques obtenues sur les fluides, les minéralisations et les altérations mais il s'est avéré que les données recueillies sont trop éparses ou incomplètes pour pouvoir permettre une interpolation à l'échelle du secteur d'étude. En faisant une étude plus ciblée sur un objectif précis, cela pourrait être envisageable, mais dans notre cas, il est difficile d'aller plus loin avec les données dont nous disposons.

1.3. Etude des fluides

L'étude microthermométrique met en évidence des fluides typiques de ces systèmes : chauds et sursaturés en sels pour le porphyre et température plus basse et salinité faible pour l'épithermal low-sulfidation (Arribas, 1995; Hedenquist and Lowenstern, 1994 ; Marcoux, 1995 ; Simmons, 1995 ; White and Hedenquist, 1995).

A Magura et à Troita, les fluides sont dans la même gamme de salinité et les températures semblent légèrement inférieures car on retrouve peu de fluides ayant des températures d'homogénéisation supérieures à 250°C alors qu'à Magura, ces températures peuvent atteindre 300°C. Les fluides de deuxième génération à Bolcana ont les mêmes propriétés de salinité et température d'homogénéisation que ceux de Magura. Si l'on regarde la fréquence de valeurs de température d'homogénéisation mesurées (Figure 35, p. 101), on remarque que les fluides de deuxième génération de Bolcana ainsi que les fluides de Magura et Troita ont un maximum entre 220 et 240°C

Les fluides de type épithermal dans les veines du porphyre se trouvent dans les plans d'inclusion fluides situés dans des quartz tardifs de certaines veines du porphyre. La présence de ces inclusions de type épithermal dans la zone du porphyre peut être interprétée comme une évolution tardive des fluides, quand le système intrusif se refroidit, suggérant ainsi une évolution continue entre les deux systèmes. Cependant, il n'a pas été observé de fluides ayant des propriétés intermédiaires entre les fluides du porphyre et les fluides des épithermaux. Il faut toutefois noter que toutes les inclusions ne permettaient pas de faire une analyse microthermométrique correcte du fait de leur petite taille ou de leur nature (à phase vapeur dominante) et qu'il est possible que ces inclusions présentent des compositions intermédiaires. Dans tous les cas, ces fluides ayant des caractéristiques de fluide épithermal se trouvent dans le porphyre dans des veines caractéristiques du stockwork contenant également des inclusions typiques de veines de celui-ci. Il ne s'agit donc pas de veines de style épithermal recoupant le stockwork. Donc on ne peut pas à proprement parler de télescopage entre les systèmes porphyre et épithermal disjoints dans le temps, comme cela peut être le cas dans d'autres districts miniers, mais plutôt d'une évolution de fluides de type porphyre vers des fluides de type épithermal lors du refroidissement et qui emprunte les mêmes "conduits".

2. Fractionnement

Les mesures réalisées dans le cadre de l'étude du système isotopique Re-Os ont permis de mettre en évidence des variations très importantes de la teneur des pyrites en rhénium. La concentration en rhénium (3,4 à 867 ppb) varie beaucoup entre les

échantillons et dépend de leur localisation dans le porphyre. Les échantillons les plus riches se situent au niveau de l'apex du porphyre alors que les échantillons dans le cœur de l'intrusif présentent des concentrations beaucoup plus faibles. Seul un échantillon situé en profondeur présente des teneurs intermédiaires (Tableau 5, p. 94 et Figure 33, p. 95). De tels enrichissements en rhénium ont été décrits par Ruiz et al. (1995) dans le porphyre cuprifère de Chuquicamata. Dans ce gisement, les chalcocites primaires ont des teneurs inférieures aux limites de détection alors que les chalcocites secondaires d'origine supergène peuvent contenir plus de 10 ppm de rhénium. A partir d'études expérimentales, Xiong et al. (2006) suggère que le rhénium peut être lessivé et transporté lors de l'altération supergène et redéposé dans la zone réduite de ces environnements supergènes ce qui peut produire des enrichissements en rhénium considérables. Cependant, l'enrichissement observé dans le porphyre de Bolcana ne peut être dû à un même phénomène d'enrichissement car tous les sulfures étudiés sont primaires et aucune évidence d'altération supergène n'a été observée au niveau des veines minéralisées. Les pyrites riches en rhénium sont localisées dans des veines du stockwork situées au sommet du corps minéralisé. Comme cela a déjà été présenté dans l'introduction de la thèse, le stockwork est provoqué par une surpression de fluide due à la démixtion d'une phase aqueuse lors de la cristallisation du magma. L'ouverture de ces fractures provoque une décompression rapide entrainant une ébullition du fluide et un partitionnement des éléments entre la phase liquide (métaux et chlorures) et la phase vapeur (composés volatils). Dans certains cas, il a été observé que le rhénium a un comportement assez volatil, par exemple dans des environnements oxydés (Lassiter, 2003; Youdovskaya et al., 2006). Il semblerait cependant que la situation soit inverse dans le porphyre de Bolcana, le rhénium étant concentré dans la zone du porphyre où l'ébullition est maximale et où précipite la minéralisation réduite. Xiong et Wood (1999) ont mesuré la solubilité du rhénium dans différentes conditions et en particulier à 500°C, dans des solutions de KCl à 0,5 et 1,5 M en équilibre avec des tampons KMQ (feldspath potassique – muscovite – quartz) et RRo (Re – ReO_2).

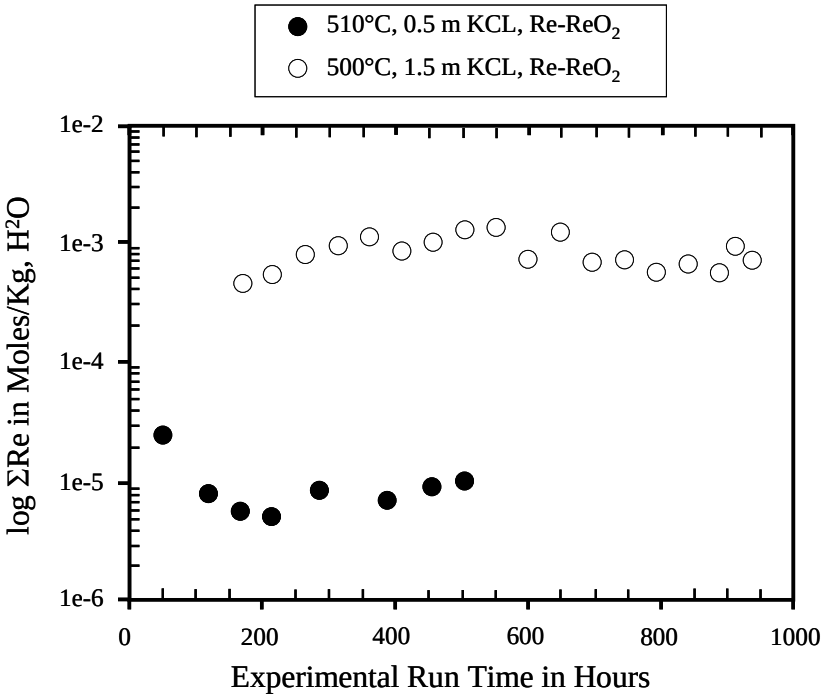


Figure 55. Solubilité du rhénium dans des solutions de KCl à 0,5 et 1,5 M, à des températures de 500 et 510°C (Xiong et Wood, 1999).

Dans ces conditions le rhénium s'enrichit dans le fluide riche en chlorures sous forme de complexes chlorurés. Il est donc possible que l'enrichissement important des pyrites de la zone apicale du porphyre résulte d'une rétention du rhénium sous forme de complexes chlorurés dans la phase liquide. La poursuite de l'ébullition conduit à la sursaturation du fluide et à la précipitation des sulfures à partir d'une saumure enrichie en rhénium. En dehors de cette zone apicale, tous les échantillons ont des teneurs très faibles en rhénium. Un des échantillons de la zone apicale présente une concentration en osmium non radiogénique sensiblement plus importante que les autres. Cette concentration en osmium pourrait éventuellement être provoquée par un même mécanisme. Ceci n'est qu'une hypothèse car il est difficile d'établir une théorie à partir d'un seul échantillon. Les teneurs en arsenic montrent elles aussi des choses intéressantes.

La Figure 56 montre que les teneurs en arsenic mesurées au cœur des pyrites présentent la même évolution verticale que les teneurs en rhénium dans le porphyre. En revanche les mesures effectuées en bordure de ces mêmes pyrites montrent que les teneurs sont homogènes quel que soit le niveau structural. On peut donc supposer que le fluide à l'origine de la cristallisation des pyrites présentait au début des teneurs variables avec un enrichissement vers la zone apicale du porphyre alors qu'en fin de cristallisation le fluide était plus homogène dans l'ensemble du porphyre. On peut supposer que cet enrichissement en arsenic vers le haut du porphyre est causé lui aussi par le phénomène d'ébullition qui

s'intensifie vers la zone apicale du porphyre. Les teneurs homogènes des bordures de pyrites peuvent traduire la transition vers un système moins brutal qui laisserait le temps au fluide de s'homogénéiser dans l'ensemble du porphyre.

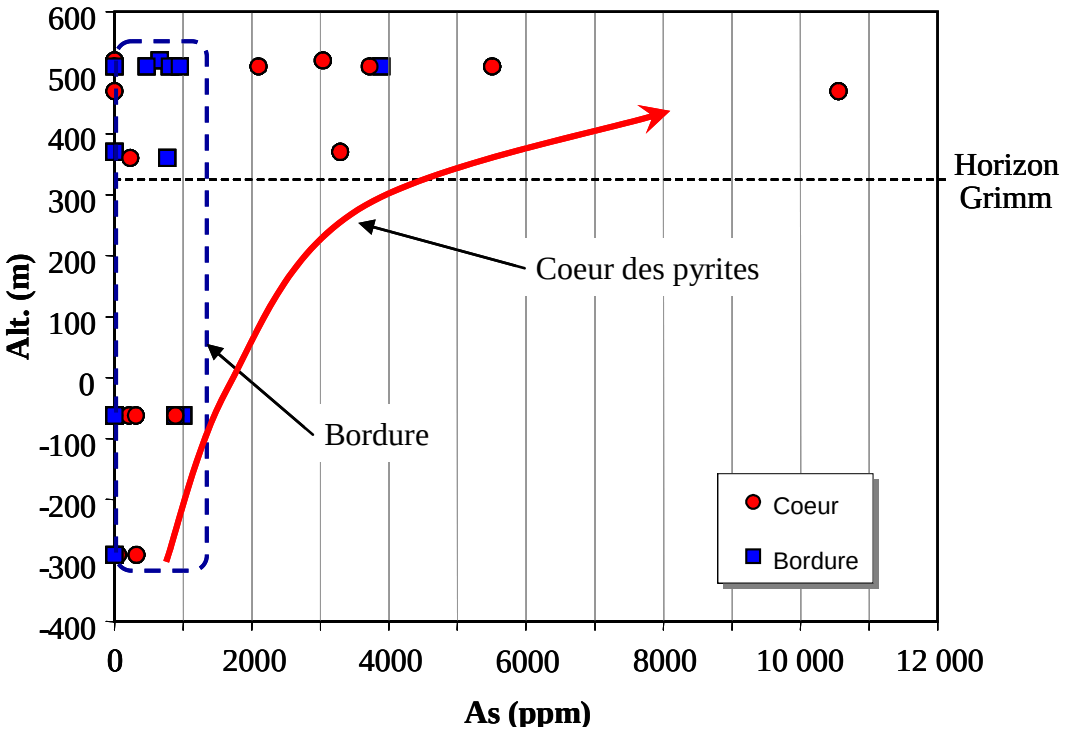


Figure 56. Concentration d'As (en ppm) au cœur et en bordure dans les pyrites du porphyre de Bolcana en fonction de la profondeur.

Les gisements épithermaux présentent des teneurs en rhénium encore plus faibles que celles des échantillons les plus faibles du porphyre. La plupart des modèles considèrent que les épithermaux neutres seraient formés à partir d'un mélange entre un fluide météorique, ou de bassin, mis en convection par l'apport de chaleur dû à l'intrusion magmatique et à une vapeur d'origine magmatique, provenant de l'ébullition du stade porphyre. Si le rhénium est piégé au niveau de la zone apicale du porphyre lors de l'ébullition comme cela a été supposé dans le paragraphe précédent, on peut alors imaginer que dans un cas comme celui-ci, la vapeur est fortement appauvrie en rhénium. Les mesures effectuées dans les épithermaux indiquent que les concentrations en rhénium sont comprises entre 0,30 et 1,04 ppb à Troita et entre 0,11 et 0,42 ppb à Magura, alors qu'elles sont comprises entre 3,4 et 867 ppb dans le porphyre de Bolcana. Les sulfures des épithermaux sont donc fortement appauvris en rhénium par rapport aux sulfures du porphyre, ce qui coïncide avec l'hypothèse précédente, à savoir que le rhénium est piégé au niveau de la zone apicale du porphyre et que la vapeur émise est très pauvre en rhénium. Si il n'y a plus de rhénium dans le fluide il devient plus difficile d'en piéger de grandes quantités dans les pyrites.

Cette observation n'est donc pas en désaccord avec l'hypothèse d'un lien génétique entre les gisements épithermaux et le porphyre cuprifère.

Cependant, une autre possibilité qui expliquerait que les épithermaux soit si pauvres en rhénium serait que la source des minéralisations épithermales soit totalement différente et que l'association spatiale avec porphyre ne soit due qu'à l'apport thermique de l'intrusion et la mise en rotation de cellules de convection. Afin de tenter d'éclaircir ce point, la suite de la discussion va aborder les problèmes liés au traçage de la source des métaux constituant la minéralisation par les méthodes Re-Os et Pb-Pb.

Avant cela, il est important de discuter des résultats et de la signification des âges obtenus pour les minéralisations du porphyre de Bolcana et des épithermaux de Troita et Magura.

3. Datation et sources

3.1. Méthode Re-Os

3.1.1. Porphyre de Bolcana

Les résultats concernant la datation Re-Os sur pyrite du porphyre de Bolcana ont déjà été discutés dans l'article « *Re-Os systematics of pyrites from the Bolcana porphyry copper desposit, Apuseni Mountains, Romania* » de Cardon et al. soumis à Economic Geology et présenté dans la partie précédente (I.5.1 Etude du porphyre de Bolcana, p. 128). Cependant il est intéressant de reprendre certains points qui peuvent permettre de discuter des résultats des datations obtenus pour les gisements épithermaux de Troita et Magura.

L'âge pour la minéralisation du porphyre est obtenu à partir d'un "erreurchrone". On utilise un isochrone quand les échantillons ont le même âge, le même rapport $^{187}Os/^{188}Os$ initial et se sont comportés en système clos vis-à-vis du système Re-Os depuis leur cristallisation. Si l'une des trois conditions n'est pas respectée, on parle "d'erreurchrone". Dans notre cas, les échantillons ne s'alignent pas tout à fait le long d'une droite, mais présentent une certaine dispersion autour de celle-ci (Figure 57 et I.5.1 Etude du porphyre de Bolcana, p. 128). L'âge est calculé à partir de la pente de cette droite de corrélation qui est dans ce cas un "erreurchrone". L'âge obtenu est 10,9 ± 1,9 Ma et correspond à l'âge de la minéralisation du porphyre. Le fait que les points ne soient pas tout à fait alignés le long de la droite de corrélation implique que le système isotopique a pu être légèrement perturbé.

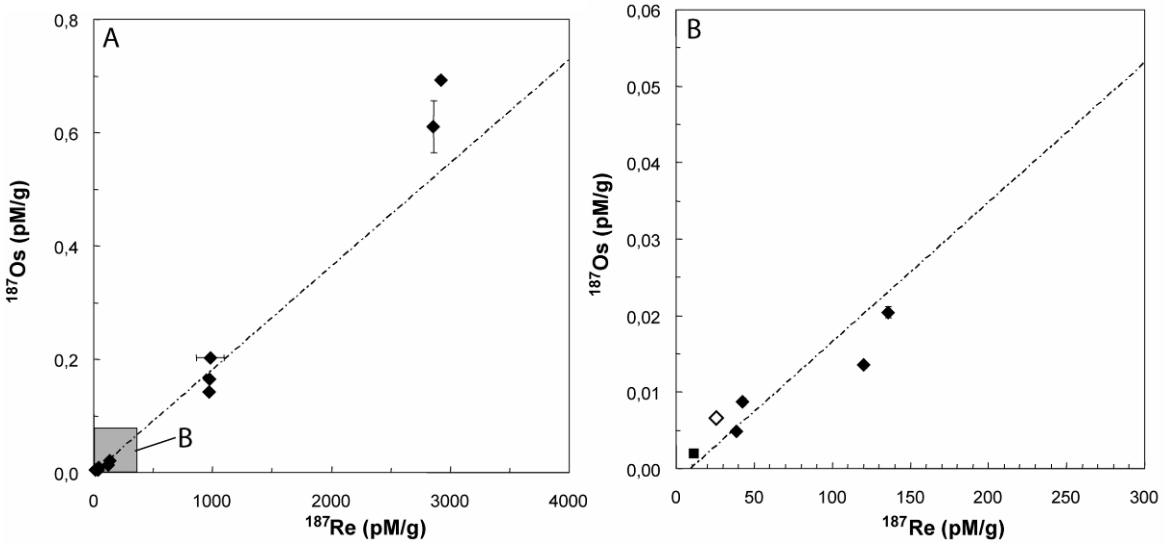


Figure 57. A. Diagramme Re-Os pour les pyrites (losanges noirs) et l'assemblage chalcopyrite-pyrite (carré noir) du porphyre de Bolcana. L'échantillon B65D dans l'andésite de Hondol – Faerag est représenté par un losange blanc. La droite de corrélation, calculée à partir du programme Isoplot de K. Ludwig (1999), donne un âge modèle de 10,9 ± 1,9 Ma pour la minéralisation. B. Zoom de la partie grisée de la figure A montrant les échantillons à faible concentration et la même droite de régression.

Le diagramme utilisé pour effectuer la datation est un diagramme ^{187}Os vs. ^{187}Re car la concentration en osmium non-radiogénique est très faible par rapport aux concentrations mesurées en ^{187}Os et ^{187}Re (I.5.1 Etude du porphyre de Bolcana, p. 128). On ne peut donc pas obtenir graphiquement la valeur du rapport initial. Ce rapport est donc calculé à partir de l'échantillon du porphyre présentant le plus faible rapport ^{187}Os/^{188}Os mesuré et en admettant qu'il est âgé de 10,9 Ma. Le rapport initial ainsi calculé est de 0,24. Les valeurs des rapports initiaux ^{187}Os/^{188}Os typiques du manteau sont de l'ordre de 0,12 – 0,13 et celles de la croûte sont plutôt de l'ordre de 1,0 à 1,5. Les résultats obtenus pour Bolcana indiquent une origine à dominante mantellique pour les métaux.

3.1.2. Epithermal de Troita

Les mesures Re-Os effectuées ont montré des teneurs en osmium et rhénium assez faibles. Cependant, même si ces teneurs sont faibles, la diminution (2 pg) et la meilleure reproductibilité des blancs obtenus grâce à l'attaque des échantillons dans le minéralisateur à haute pression (HPA-S) permettent d'obtenir certains éléments de réponse concernant l'âge et la source des minéralisations épithermales de type neutre (low-sulfidation).

Mathur et al. (2003) a pratiqué le même type d'analyse sur les gisements épithermaux acides et neutres spatialement associés à un porphyre dacitique près de Bucaramanga en Colombie. Les résultats obtenus ont permis d'obtenir un âge pour

l'épithermal acide mais cela était impossible pour l'épithermal neutre car les résultats présentaient des valeurs trop dispersées (Figure 58). Cette dispersion est attribuée soit à une perturbation du système isotopique, soit due au fait que le système Re-Os n'était pas à l'équilibre lors de la formation de ces veines, soit au fait que les fluides ont été contaminés par des sources autres que pour le système épithermal acide.

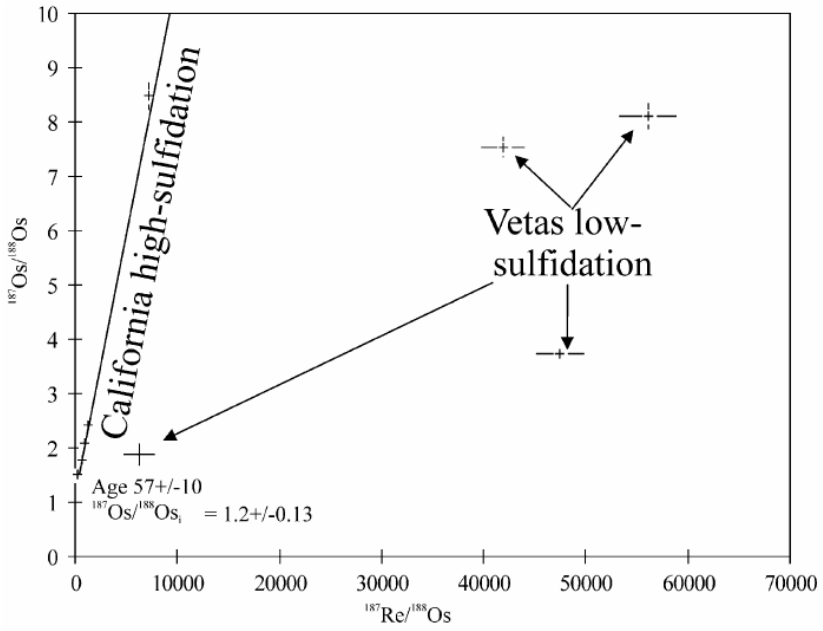


Figure 58. Diagramme isochrone pour les échantillons du gisement épithermal acide (high-sulfidation) de California. Les échantillons de l'épithermal neutre (low-sulfidation) de Vetas présentent des valeurs très dispersées et ne s'alignent pas sur l'isochrone du gisement de California (Mathur et al., 2003).

Dans les cas des gisements présentés dans cette étude, les résultats obtenus pour les épithermaux neutres de Troita et Magura, ne présentent pas tout à fait le même comportement. En effet, les résultats obtenus pour le gisement de Troita permettent de déduire un âge pour celui-ci. Il est difficile de calculer un isochrone fiable à partir de trois points seulement, d'autant plus qu'ils ont des rapports $^{187}Os/^{188}Os$ et $^{187}Re/^{188}Os$ faibles mais lorsque les points sont reportés dans un diagramme $^{187}Os/^{188}Os$ vs. $^{187}Re/^{188}Os$ (Figure 48, p. 145), ils s'alignent le long d'une droite dont la pente correspond à l'âge du porphyre de Bolcana soit 10,9 Ma (Figure 59 et I.5.2 Etude des gisements épithermaux neutres, p. 143). Cela laisse donc penser que les minéralisations épithermales de Troita sont dans la même gamme d'âge que les minéralisations de Bolcana. Cette hypothèse est en accord avec les modèles de mise en place des minéralisations épithermales liées aux porphyres, présentés précédemment. De plus si l'on regarde les rapports $^{187}Os/^{188}Os$ initiaux calculés pour Troita (0,26) on retrouve quasiment la même valeur que pour les minéralisations de Bolcana (0,24). Cette valeur indique que la source de l'osmium est à dominante mantellique.

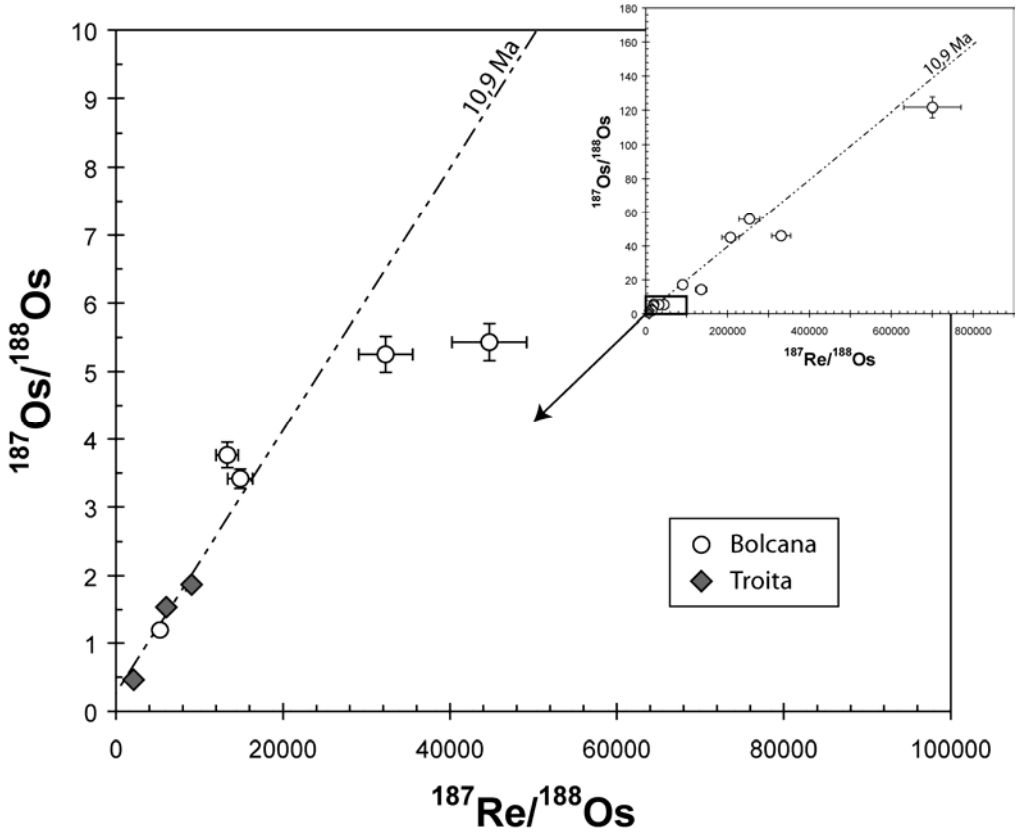


Figure 59. Représentation dans un diagramme $^{187}Os/^{188}Os$ vs. $^{187}Re/^{188}Os$ des échantillons du porphyre de Bolcana et du gisement épithermal et Troita. Le diagramme principal constitue un zoom des faibles rapports du diagramme situé en vignette en haut à droite.

Dans le cas de l'épithermal neutre de Magura, les résultats s'alignent sur une droite de régression ayant une pente correspondant à un âge de 58 Ma (Figure 60). Cet âge ne peut pas correspondre à l'âge des minéralisations car les veines sont encaissées dans des roches plus jeunes (andésites néogènes, dont une intrusion présente un âge K-Ar de 10,77 ± 0,64 Ma (Rosu et al., 2001)). C'est donc une preuve que le système a subi des perturbations. Concernant la source des minéralisations, la détermination du rapport initial $^{187}Os/^{188}Os$ est assez incertaine dans la mesure où il est difficile de connaître l'âge exact des minéralisations. Si l'on prend une gamme d'âges entre 10 et 58 Ma, les rapports calculés sont respectivement compris entre 0,72 et 0,19 ce qui indiquerait une source à dominante mantellique avec plus ou moins de contamination crustale. Cependant, si le système est perturbé, on peut s'interroger sur la fiabilité du rapport calculé et sur les conclusions que l'on peut en tirer.

En toute logique si on considère, comme l'on montré les études structurales, que les gisements de Troita et Magura se sont formés dans un même contexte structural, on peut penser qu'ils sont relativement synchrones. Les études géochimiques à la microsonde électronique n'ont pas permis de mettre en évidence de caractères discriminants pour les

différencier. Seules les teneurs en rhénium et en osmium sont différentes et permettent de bien différencier géochimiquement ces deux gisements (Figure 47, p. 144).

Magura présente des teneurs en osmium plus importante et des teneurs en rhénium plus faibles qu'à Troita. La perturbation du système isotopique de Magura peut être expliquée par ces différences de teneurs. En effet, les échantillons de Magura ont les plus faibles teneurs en rhénium de l'ensemble des échantillons étudiés (0,11 à 0,42 ppb). Un fractionnement du rhénium a été observé dans le porphyre au niveau de la zone d'ébullition maximale, la conséquence est que les fluides s'échappant du porphyre sont appauvris en rhénium. Le gisement de Magura est un peu plus loin du porphyre que celui de Troita et potentiellement d'autres phénomènes d'ébullition ou de précipitation de sulfures pourraient accentuer cette diminution de teneur en rhénium du fluide et donc expliquer les faibles teneurs en rhénium observées dans les sulfures de Magura.

Les teneurs en osmium non-radiogénique des sulfures de Magura (1,0 à 2,5 ppt) sont relativement importantes par rapport à celles de Troita (0,4 à 0,8 ppt). Ceci est assez étonnant car à Magura les sulfures présentent les plus faibles teneurs en rhénium alors que ces deux éléments sont sensés avoir le même comportement. Cela se traduit d'ailleurs très bien par la faible valeur des rapports $^{187}Re/^{188}Os$, ce qui induisait l'âge apparent aux alentours de 58 Ma. On peut donc supposer que les minéralisations de Magura ont subi une contamination par une source riche en osmium non radiogénique et pauvre en rhénium, ou alors que la contamination était sélective. Cette dernière hypothèse est peu probable toujours par rapport au fait que ces deux éléments sont sensés avoir le même comportement.

Si l'on se réfère à la carte géologique du secteur, les différentes roches en présence sont constituées de sédiments détritiques miocènes et paléocènes, de carbonates fin jurassiques, de rhyolites crétacées, d'andésites néogènes et enfin d'ophiolites pouvant potentiellement être à l'origine de l'osmium, du rhénium et des métaux constituant la minéralisation. Les roches ophiolitiques constituant l'encaissant des intrusifs néogènes pourraient constituer une bonne source pour cet osmium. En effet, les ophiolites sont classiquement pauvres en rhénium et riches en osmium non radiogénique. De plus, ces ophiolites affleurent non loin des gisements hydrothermaux de Troita et Magura. Leur âge estimé est Jurassique Moyen – début Crétacé (~ 175 – 99 Ma). Le domaine supposé de composition isotopique des ophiolites est reporté dans la Figure 60 sous forme de droites dont les pentes correspondent à l'âge minimal et maximal des ophiolites et dont l'ordonnée à l'origine correspond à un rapport $^{187}Os/^{188}Os$ initial supposé de 0,2. Ce domaine représente également une gamme des rapports supposés $^{187}Os/^{188}Os$ et $^{187}Re/^{188}Os$ de ces ophiolites

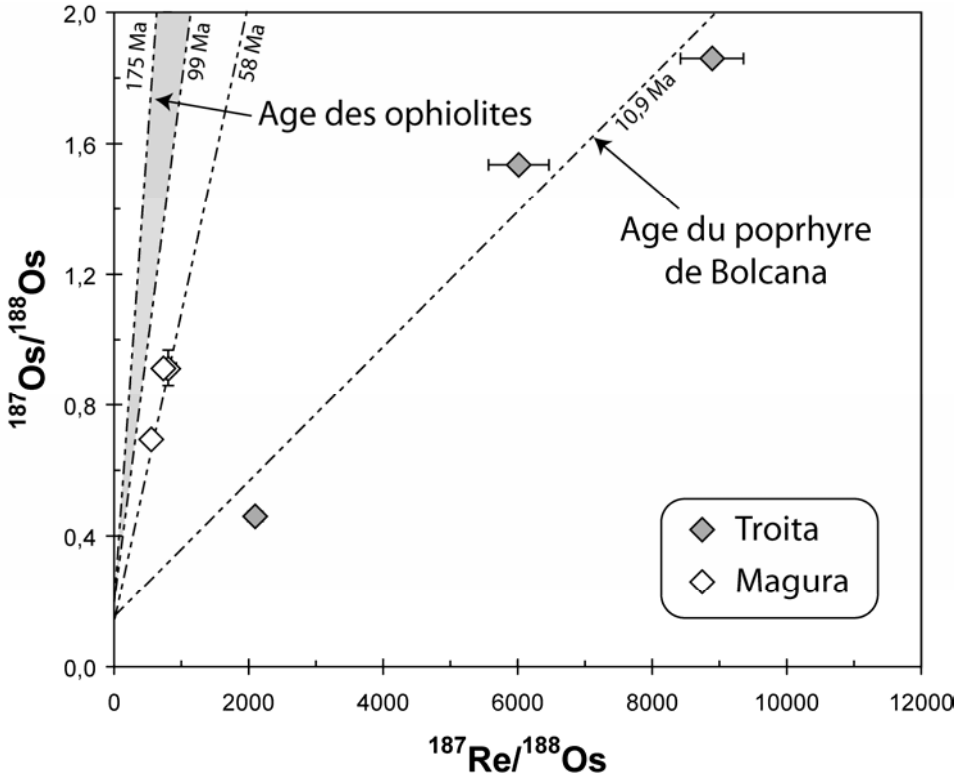


Figure 60. Représentation dans un diagramme $^{187}Os/^{188}Os$ vs. $^{187}Re/^{188}Os$ des échantillons des gisements épithermaux de Magura (losanges blancs) et Troita (losanges gris). Dans ce diagramme sont également représentées les droites isochrones correspondant aux âges du porphyre de Bolcana et des ophiolites Jurassique Moyen – Crétacé Inférieur dans lesquelles sont encaissées les intrusions andésitiques. Enfin une dernière droite isochrone sur lesquels s'alignent les échantillons de Magura et correspondant à un âge de 58 Ma est représentée sur le graphique. Les barres d'erreur sont représentées ou inférieures à la taille des points.

On remarque sur la Figure 60 que les points représentant les valeurs mesurées pour Magura sont proches du domaine des ophiolites. Elles pourraient donc constituer une source importante de contamination pour l'osmium contenu dans les minéralisations de Magura. Il serait intéressant de connaître exactement la signature isotopique des roches encaissantes (andésite et ophiolite) afin de voir si l'on peut tracer une droite de mélange afin de caractériser au mieux la contribution respective de chaque domaine dans la signature de ces différents gisements

Etant donné que les filons épithermaux de Troita sont proches eux aussi des ophiolites et parfois même encaissés directement à l'intérieur de celles-ci, on peut se demander pourquoi Magura est affecté par cette contamination et alors que Troita ne semble pas l'être. Pour répondre à cette question, on peut avancer l'hypothèse que les filons épithermaux de Troita sont plus directement reliés au porphyre de Bolcana que ne le sont les filons épithermaux de Magura. Cela pourrait expliquer les différences de teneur en rhénium et osmium entre les épithermaux et le fait que les données de Troita s'alignent sur

l''erreurchrone'' de Bolcana. Les fluides à l'origine des filons minéralisés de Magura pourraient appartenir à des cellules de convection plus grandes parcourant un plus grand volume d'ophiolites. Ces cellules de convection étant potentiellement alimentées par le flux de chaleur généré par le grand batholite situé en profondeur et mis en évidence par des données géophysiques (Figure 20, p. 59) (Borcos, 1994).

3.2. Isotopie du Plomb

Les mesures des isotopes du plomb effectuées à la microsonde ionique CAMECA 1270 ont mis en évidence que les mesures ponctuelles sur plusieurs sulfures d'un même gisement montraient une grande dispersion des valeurs de rapport Pb/Pb par rapport à des mesures faites en chimie à partir de poudres ou de micro-carottages. Comme cela à été mis en évidence dans le chapitre "Résultats" de la partie "Traçage des sources par isotopie du plomb", cette dispersion de valeur pourrait être le résultat d'un biais analytique inexpliqué par les méthodes de vérifications habituelles.

Cependant ce décalage des valeurs peut également avoir une réalité physique et dans ce cas ces résultats sont discutés ici:

Dans le diagramme $^{207}Pb/^{204}Pb$ vs. $^{206}Pb/^{204}Pb$ (Figure 61), le fait que les données soit beaucoup plus hétérogènes que celles de Marcoux et al. (2002) peut provenir du fait que nos analyses ont été réalisées de manière ponctuelle alors que celles précédemment publiées ont été réalisées à partir de poudres de plusieurs galènes ou sulfures et sur une plus grande quantité que ce qui est analysé par la sonde ionique. Les résultats ont donc une plus grande précision mais représentent une moyenne des différents cristaux de galène constituant la poudre analysée. Dans notre cas, les galènes présentent des compositions assez hétérogènes. On peut cependant noter une chose intéressante : les points s'alignent le long d'une droite passant par les points d'analyse correspondant aux gisements épithermaux mesurés par Marcoux et al. (2002). Cet alignement pourrait correspondre à une droite de mélange entre les points les plus appauvris et les plus enrichis en plomb radiogénique. Les données de la littérature pour les épithermaux des Monts Apuseni se situent entre ces deux pôles et pourraient constituer une moyenne de la plage de valeurs mesurées par la sonde ionique. De plus, la pente de la droite de mélange n'est pas quelconque. Elle correspond en effet à la pente que décrivent les résultats des mesures effectuées sur les porphyres et une partie des roches néogènes des Monts Apuseni (partie ayant les plus forts rapports $^{206}Pb/^{204}Pb$). Dans le cas d'une droite de mélange on pourrait cependant s'attendre à trouver des points tout le long de cette droite et en particulier dans le domaine des valeurs de la littérature.

Il est intéressant de regarder les interprétations que l'on peut tirer de ces valeurs si elles sont prises sous forme de moyenne ou de façon plus ponctuelle. Marcoux et al. (2002) met en évidence que les minéralisations hydrothermales sont fortement corrélées aux roches volcaniques dans lesquelles elles sont encaissées, les domaines de roches volcaniques se superposant avec le domaine des minéralisations.

Dans notre cas les valeurs sont beaucoup plus étalées et décalées vers des valeurs moins radiogéniques, hormis deux points de mesure pour Troita. Il est donc difficile de les comparer directement avec les données présentes dans la littérature pour les roches encaissantes mesurées sur roche totale, donc représentant elles aussi une sorte de moyenne. Les mesures ponctuelles rendent plus difficile les interprétations si on les compare à des données obtenues d'une autre manière. Cependant, si l'on considère la signification propre des résultats obtenus, on peut en tirer quelques informations sur la source des minéralisations.

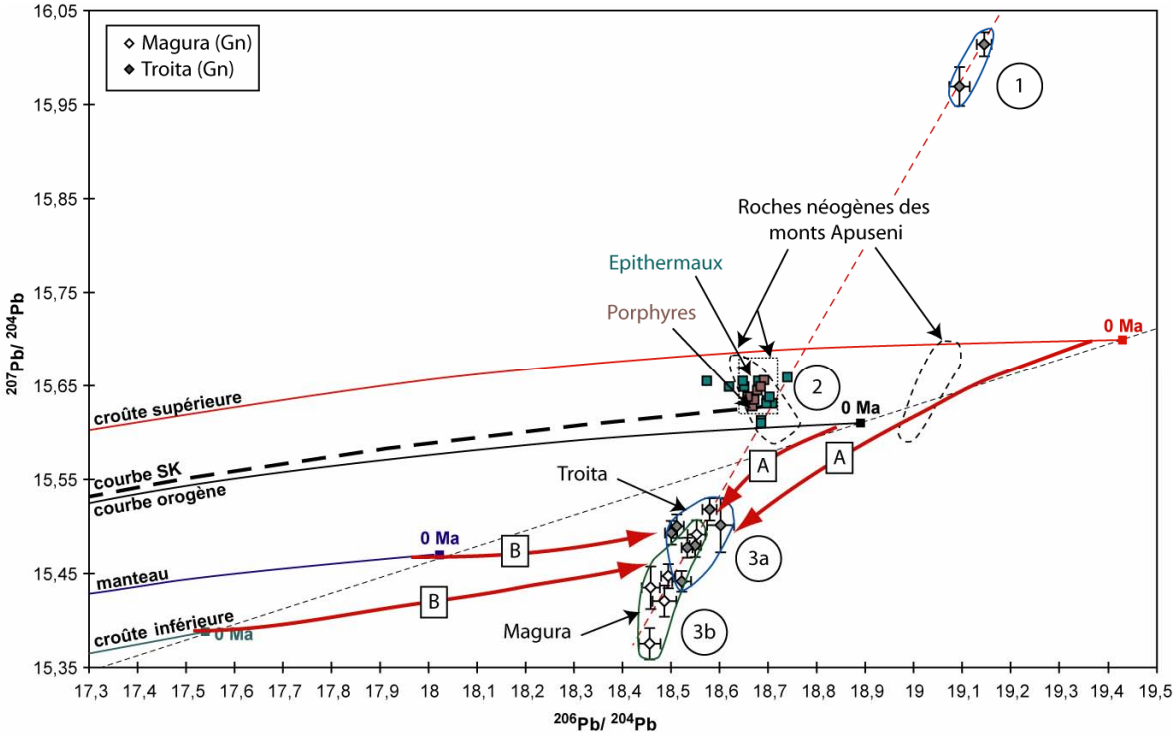


Figure 61. Diagramme $^{207}Pb/^{204}Pb$ vs. $^{206}Pb/^{204}Pb$ de composition isotopique du plomb pour les galènes des gisements épithermaux de Troita et Magura. Les différents points numérotés et flèches sont expliqués dans le texte.

On retrouve sur la Figure 61 les deux pôles de valeurs fortement enrichies et appauvries en plomb radiogénique pour le gisement de Troita (points 1 et 3a) ainsi que les données de Marcoux et al. (2002) qui se situent à la moyenne de ces deux pôles (point 2). Le fait que les données se situent pour la majorité en dessous de l'isochrone à 0 Ma indique

en général que la source du plomb est hétérogène et qu'elle a subi une histoire complexe avec plusieurs stades d'évolution. Ce décalage peut traduire un mélange entre des signatures de croûte supérieure et/ou orogène (Flèches A) avec des signatures mantelliques et/ou de croûte inférieure (Flèches B).

On peut également observer sur cette figure que les gisements de Troita et de Magura présentent des signatures sensiblement différentes (3a et 3b). Les minéralisations de Magura présentent une signature moins radiogénique que celles de Magura, ce qui témoignerait ainsi d'une influence plus marquée de la partie mantellique – croûte inférieure pour Magura que pour Troita. Ceci va dans le même sens que ce qui a été observé par l'étude Re-Os où la perturbation du système Re-Os de Magura peut être provoquée par une contamination des ophiolites alors que ce phénomène n'est pas démontré à Troita.

Le fait que l'on retrouve pour les échantillons de Troita, des valeurs au dessus de la courbe d'évolution de la croûte supérieure, indique que ces échantillons ont subi un enrichissement important en plomb radiogénique par rapport aux autres du même gisement. Ce phénomène pourrait correspondre à un phénomène de lixiviation débutant par un lessivage préférentiel du plomb radiogénique dans un premier temps, suivi ensuite par un lessivage du reste du plomb qui se trouverait ensuite appauvri en plomb radiogénique. Le fluide serait donc enrichi dans les premières phases en plomb radiogénique, conduisant au dépôt de galènes ayant des rapports $^{206}Pb/^{204}Pb$ et $^{207}Pb/^{204}Pb$ plus importants (Etienne Deloule, communication personnelle). Ce phénomène observé pour deux points dans des galènes de Troita n'est pas observé pour les échantillons de Magura. Ce n'est d'ailleurs pas la seule différence concernant Magura. Le domaine des valeurs de Magura est en effet un peu moins radiogénique que celui de Troita ceci est visible à la fois dans les diagrammes $^{207}Pb/^{204}Pb$ vs. $^{206}Pb/^{204}Pb$ et $^{208}Pb/^{204}Pb$ vs. $^{206}Pb/^{204}Pb$.

Le diagramme $^{208}Pb/^{204}Pb$ vs. $^{206}Pb/^{204}Pb$ de la Figure 62 montre que les galènes des épithermaux présentent le même type de décalage avec un appauvrissement en plomb radiogénique issu de la désintégration de l'uranium et du thorium par rapport aux données de la littérature (Marcoux et al., 2002). Les données obtenues pour les galènes de Troita et Magura s'alignent le long de la droite d'évolution de la croûte supérieure pour un âge correspondant à environ 500 à 600 Ma. Comme ces gisements ont un âge de l'ordre de 10 Ma, cela ne peut donc pas correspondre à une évolution normale du plomb. Le plomb a donc une source qui a subi des perturbations au cours de son histoire et la composition observée ne peut résulter que d'un mélange entre un pôle présentant des rapports plus élevés et un pôle présentant des rapports plus faibles en $^{208}Pb/^{204}Pb$ et $^{206}Pb/^{204}Pb$. Une des hypothèses illustrée sur la Figure 62 est que la source des minéralisations pourrait être

issue d'un mélange entre une source d'origine mantellique et une source ayant pour origine la croûte supérieure et/ou l'orogène. La différence constatée dans les domaines de valeur de Troita et Magura pourrait être expliquée par une contribution d'origine mantellique plus importante pour Magura, comme déjà observée avec le diagramme $^{207}Pb/^{204}Pb$ et $^{206}Pb/^{204}Pb$ ce qui coïncide également avec les résultats obtenus grâce au système Re-Os.

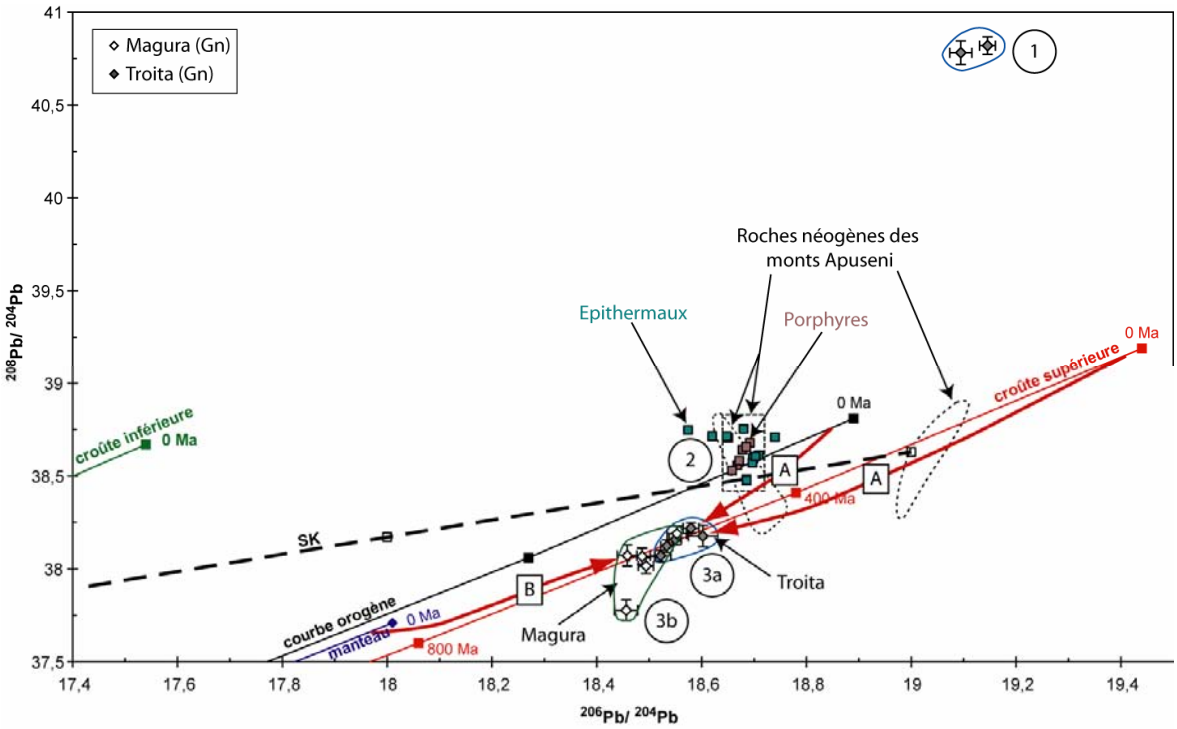


Figure 62. Diagramme $^{207}Pb/^{204}Pb$ vs. $^{206}Pb/^{204}Pb$ de composition isotopique du plomb pour les galènes des gisements épithermaux de Troita et Magura. Les différents points numérotés et flèches correspondent aux éléments de la figure précédente et sont expliqués dans le texte.

Conclusion

Le but initial de cette thèse était d'apporter une meilleure compréhension des relations entre les gisements de type porphyre et épithermal neutre. La cible choisie pour ce travail a été un district minier de Roumanie où coexistent le porphyre de Bolcana et les épithermaux neutres de Troita et Magura.

L'étude de ces gisements s'est faite à des échelles variables et avec l'aide de différents outils dans le but de trouver des éléments de réponse aux différentes questions qui étaient posées :

- quelle est la relation géométrique entre les différents systèmes minéralisés ?
- quelle est la relation temporelle et chronologique entre les gisements ?
- quelle est l'origine des différentes minéralisations ?

Relation géométrique entre les gisements

Une étude structurale sur le terrain a permis de mettre en évidence que les systèmes minéralisés s'inscrivent dans la logique régionale d'extension NW-SE et que les directions de fracturation sont compatibles entre les différents gisements.

A Magura, l'observation de veines secondaires venant "nourrir" les veines principales mais décalées de 30° par rapport aux directions principales a permis de mettre en évidence que les gisements se sont mis en place durant une rotation des contraintes tectoniques ce qui permet de dire qu'ils se sont mis en place au cours de l'épisode extensif permettant la mise en place successive des intrusions néogènes dans les Monts Apuseni.

L'utilisation du logiciel de représentation 3D GOCAD a démontré une répartition géométrique concordante entre les minéralisations avec une zonation des zones épithermales à plomb-zinc et or autour du porphyre de Bolcana. De plus, les observations de terrain ont montré qu'il n'y a pas de télescopage évident entre les épithermaux et le système porphyre.

L'étude des inclusions fluides a permis de montrer que deux types de fluides sont présents dans les gisements étudiés : des fluides à salinité élevée et température d'homogénéisation élevée dans le porphyre et des fluides à température plus basse et salinité faible dans les épithermaux. Ces derniers fluides sont également présents dans des plans d'inclusions fluides dans les derniers quartz des veines du porphyre. Ils sont tardifs et peuvent représenter une évolution des fluides circulant dans le porphyre.

Les observations de terrain, l'étude structurale, la modélisation en 3 dimensions et l'étude des fluides a permis de montrer que les différents systèmes hydrothermaux se sont mis en place dans un même contexte sans se télescoper. Les fluides tardifs du porphyre marquent même une évolution vers un système à caractéristiques épithermales.

Relation temporelle entre les gisements

Le système isotopique Re-Os a été employé afin d'étudier les relations temporelles entre les gisements. Afin de dater directement les minéralisations, un développement méthodologique a été nécessaire car la molybdénite couramment utilisée pour ce type datation n'était pas disponible dans notre échantillonnage. Un développement de cette méthode a été réalisé au CRPG à Nancy afin de tester différentes phase minéralisées utilisables pour effectuer des datations du porphyre et des épithermaux neutres.

La pyrite s'est révélée être le minéral le plus adéquate et nous a permis, après quelques améliorations de la méthode, de dater la minéralisation du porphyre de Bolcana à 10,9 ± 1,9 Ma. Les datations sur les minéralisations des épithermaux sont plus délicates à obtenir car les teneurs en osmium et rhénium sont très faibles mais nous pouvons dire suite à cette étude que l'épithermal de Troita est contemporain de la minéralisation du porphyre, aux erreurs analytiques près. Concernant le gisement de Magura, le système isotopique a été perturbé et donne un âge aberrant.

Origine des différentes minéralisations

Afin de connaitre la source des métaux constituant les minéralisations, deux systèmes isotopiques ont été utilisés conjointement : les systèmes isotopiques Re-Os et Pb-Pb.

Système Re-Os

L'étude du système isotopique Re-Os permet d'obtenir des informations sur la source des minéralisations à partir du rapport $^{187}Os/^{188}Os$ initial. Dans les trois gisements de Bolcana, Troita et Magura, les études ont montré que les rapports initiaux calculés indiquent une source mantellique prédominante pour l'osmium contenu dans les minéralisations. L'étude du système Re-Os a aussi permis de mettre en évidence un fractionnement du rhénium au niveau de la zone apicale du porphyre, provoqué par l'ébullition du fluide porteur de la minéralisation. Les conséquences de ce fractionnement se retrouvent au niveau des épithermaux par les faibles teneurs rencontrées dans ceux-ci. Cela coïncide avec les modèles proposés par différents auteurs pour l'origine des minéralisations épithermales.

A Magura, les perturbations du système isotopique rendant la datation aberrante peuvent être expliquées en partie par une contamination en osmium non-radiogénique des ophiolites environnantes.

Système Pb-Pb

Les mesures isotopiques du plomb réalisées à la sonde ionique montrent que les résultats obtenus de manière ponctuelle présentent une plus grande variabilité que les mesures faites en chimie à partir de poudres. De plus, les analyses faites sur les pyrites

présentent une telle variabilité qu'il est difficile de les exploiter dans l'état. Cependant, les mesures faites sur des galènes des gisements épithermaux permettent de mettre en évidence que les mesures effectuées sur poudre en chimie représentent une moyenne et que cela peut permettre de faciliter les interprétations par rapport aux données existantes dans la littérature. Les mesures ponctuelles permettent cependant de mettre en évidence des phénomènes de lixiviation visibles à Troita.

Les résultats des analyses nous permettent de voir que les signatures des minéralisations sont complexes et résultent d'un mélange entre des sources d'origine orogénique et/ou de croûte supérieure et des sources d'origine mantellique et/ou de croûte inférieure. Une différence dans les signatures de Troita et Magura permet de confirmer les hypothèses de contamination de Magura par les ophiolites encaissantes des intrusifs néogènes envisagées par l'étude Re-Os.

Liste Bibliographique

A

Alderton D, Fallick A (2000) The nature and genesis of gold-silver-tellurium mineralization in the Metaliferi Mountains of western Romania. Economic Geology 95: 495-516.

Allegre CJ, Luck J-M (1980) Osmium isotopes as petrogenetic and geological tracers. Earth and Planetary Science Letters 48: 148-154.

André-Mayer A-S (2000) Fluides et fracturations dans les gisements de type porphyre et épithermal UMR G2R 7566 - Géologie et Gestion des Ressources Minérales et Energétiques. Université Henri Poincaré Nancy I, Vandoeuvre-les-Nancy, pp 340.

Andre-Mayer A-S, Leroy JL, Marcoux E, Lerouge C (2001) Inclusions fluides et isotopes du soufre du gisement Cu-Au de Valea Morii (monts Apuseni, Roumanie): un telescopage porphyre-epithermal neutre?Fluid inclusions and sulphur isotopes of the Valea Morii ore deposit (Apuseni mountains, Romania): telescoping between porphyry and low-sulfidation epithermal ore deposits? Comptes Rendus de l'Academie des Sciences - Series IIA - Earth and Planetary Science 333: 121.

Andre-Mayer A-S, Sausse J (2007) Thickness and spatial distribution of veins in a porphyry copper deposit, Rosia Poieni, Romania. Journal of Structural Geology In Press, Corrected Proof.

André-Mayer A, Leroy J, Bailly L, Chauvet A, Marcoux E, Grancea L, Llosa F, Rosas J (2002) Boiling and vertical mineralization zoning: a case study from the Apacheta low-sulfidation epithermal gold-silver deposit, southern Peru. Mineralium Deposita 37: 452-464.

Arribas A (1995) Characteristics of high-sulfidation epithermal deposit, and their relation to magmatic fluid In: Thompson JFH (ed) Magmas, Fluids and Ore deposist. Mineralogical Association of Canada, Victoria, British Columbia, pp 419-454.

B

Bagby WC, Berger BR (1985) Geologic characteristics of sediment-hosted, disseminated precious-metal deposits in the western United States. Reviews in Economic Geology 2: 169-202.

Barnicoat AC, Henderson IHC, Knipe RJ, Yardley BWD, Napier RW, Fox NPC, Kenyon AK, Muntingh DJ, Strydom D, Winkler KS, Lawrence SR, Cornford C (1997) Hydrothermal gold mineralization in the witwatersrand basin. Nature 386: 820.

Barra F, Ruiz J, Valencia VA, Ochoa-Landin L, Chesley JT, Zurcher L (2005) Laramide porphyry Cu-Mo mineralization in northern Mexico: Age constraints from Re-Os geochronology in molybdenite. Economic Geology 100: 1605.

Berger BR, Silberman ML (1985) Relationships of trace-metal patterns to geology in hot-spring type precious-metal deposits. Reviews in Economic Geology 2: 233-247.

Bielik M, Sefara J, Kovac M, Bezak V, Plasienka D (2004) The Western Carpathians--interaction of Hercynian and Alpine processes. Tectonophysics 393: 63-86.

Birck JL, Roy Barman M, Capmas F (1997) Re-Os isotopic measurements at the femtomole level in natural samples. Geostandards Newsletter 21: 19.

Bleahu M, Boccaletti M, Manetti P, Peltz S (1973) Neogen Carpathian arc: A continental arc displaying the features of an "island arc". Journal of Geophysical Research 78: 5025-5032.

Boiron MC, Essaraj S, Sellier E, Cathelineau M, Lespinasse M, Poty B (1992) Identification of fluid inclusions in relation to their host microstructural domains in quartz by cathodoluminescence. Geochim. Cosmochim. Acta 56: 175-185.

Borcos M (1994) Volcanicity / Metallogeny in the south Apuseni Mts (Metalliferi Mts). Plate Tectonics and metallogeny in th East Carpathians and Apuseni Mts, June 7-19, 1994, Field trip guide. Geological Institute of Romania.

Borcos M, Kräutner HG, Udubasa G, Sandulescu M, Nastaseanu S, Bitoianu C (1983) Map of mineral resources of Romania Inst. Geology and Geophysics, Bucarest.

Borcos M, Mantea G (1968) L'âge des produits de l'activité volcanique neogen du Bassin de Rosia Montana. Rev. Roum. Geol. Geophys. Geogr. (s.Geol.) 13: 363-373.

Borcos M, Popescu G, Rosu E (1986) Nouvelles données sur la stratigraphie et l'évolution du volcanisme tertiaire des Monts Métallifères. Comptes Rendus de l'Institut Géologique de Roumanie 70-71: 245-259.

Bortolotti V, Marroni M, Nicolae I, Pandolfi L, Principi G, Saccani E (2002) Geodynamic implications of jurassic ophiolites associated with Island-Arc volcanics, South Apuseni Mountains, Western Romania. International Geology Review 44: 938.

Bostinescu S (1984) Porphyry copper systems in the South Apuseni Mountains - Romania. Ann. Inst. Geol. Rom. LXIV: 163-175.

Boyle RW (1979) The Geochemistry of Gold and its Deposits. Geological Survey of Canada.

Buchanan LJ (1981) Precious metal deposits associated with volcanic environments in the Southwest. In: W.D. DWReP (ed) Relations of tectonics to ore deposits in the southern Cordillera. Arizona Geol. Soc. digest, pp 237-262.

Burchfield BC (1980) Eastern European Alpine system and the Carpathian orocline as an exemple of collision tectonics. Tectonophysics: 31-61.

C

Cardon O, Andre-Mayer A-S, Sausse J, Milu V, Chauvet A, Leroy JL, Lespinasse M, Udubasa S (2005) Connexion porphyre cuprifere-epithermaux de type low-sulfidation: analyse structurale et representation 3D du secteur de Bolcana, monts Apuseni, Roumanie. Comptes Rendus Geosciences 337: 824-831.

Chalot-Prat F, Girbacea R (2000) Partial delamination of continental mantle lithosphere, uplift-related crust-mantle decoupling, volcanism and basin formation: A new model for the Pliocene-Quaternary evolution of the Southern East-Carpathians, Romania. Tectonophysics 327: 83.

Chauvet A, Bailly L, Andre AS, Monie P, Cassard D, Tajada FL, Vargas JR, Tuduri J (2006) Internal vein texture and vein evolution of the epithermal Shila-Paula district, southern Peru. Mineralium Deposita 41: 387.

Cioflica G, Istrate G, Popescu G, Udubasa G (1966a) Contributions to the knowledge of the volcanic product ages of the Hartagani-Trestia area, Metaliferi Mountains. Studii si Cercetari Geologice, Geofizice si Geografice 11: 171-182.

Cioflica G, Jude R, Udubasa G (1966b) Caracterele structurale si mineralogice ale complexelor filoniene de la Magura - Troita (Muntii Metaliferi). Studii si Cercetari Geologice, Geofizice si Geografice 11: 389-401.

Cloetingh S, Ziegler PA, Beekman F, Andriessen PAM, Matenco L, Bada G, Garcia-Castellanos D, Hardebol N, Dezes P, Sokoutis D (2005) Lithospheric memory, state of stress and rheology: neotectonic controls on Europe's intraplate continental topography. Quaternary Science Reviews 24: 241.

Colvine AC, Fyon JA, Heather KB, Marmont S, Smith PM, Troop DG (1988) Archean lode gold deposits in Ontario. Ontario Geological Survey Miscellaneous Paper 139: 136.

Condie KC (1998) Episodic continental growth and supercontinents: A mantle avalanche connection? Earth and Planetary Science Letters 163: 97.

Creaser RA, D. P, G.J. W (1991) Negative thermal ion mass spectrometry of osmium, rhenium, and iridium. Geochimica and Cosmochimica Acta 55: 397-401.

Csontos L (1995) Tertiary tectonic evolution of the Intra-Carpathian area: A review. Acta Vulcanologica 7: 1.

Csontos L, Nagymarosy A, Horvath F, Kovac M (1992) Tertiary evolution of the Intra-Carpathian area: a model. Tectonophysics 208: 221.

D

Daliran F, Walther J, Stüben D (1999) Sediments-hosted disseminated gold mineralisation in the North Takab geothermal field, NW Iran. Mineral Deposits: process to processing 2: 837-840.

Davies GF (1995) Penetration of plates and plumes through the mantle transition zone. Earth & Planetary Science Letters 133: 507.

Davies JH, Bickle MJ (1991) A physical model for the volume and composition of melt produced by hydrous fluxing above subduction zones. Philosophical Transactions - Royal Society of London, A 335: 355.

Dixon CJ, Pereira J (1974) Plate tectonics and mineralization in the Tethyan region. Mineralium Deposita 9: 185-198.

Doe BR, Zartman RE (1979) Plumbotectonics 1, the Phanerozoic. In: Barnes HL (ed) Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits, 2nd Ed., Holt, Rinehart and Winston. New York.

Dubessy J, Lhomme T, Boiron MC, Rull F (2002) Determination of Chlorinity in Aqueous Fluids Using Raman Spectroscopy of the Stretching Band of Water at Room Temperature: Application to Fluid Inclusions. Applied spectroscopy 56: 99-106.

E

Ernst WG (2007) Speculations on evolution of the terrestrial lithosphere-asthenosphere system--Plumes and plates. Gondwana Research 11: 38.

F

Faure G (1986) Principles of isotope geology. John Wiley and Sons.

G

Ghitulescu TP, Socolescu M (1941) Etude géologique et minière des monts métallifères. Annuaire de l'Institut Géologique de Roumanie XXI: 1-284.

Giggenbach WF (1995) Composition of magmatic components in hydrothermal fluids. Mineral Deposits 23: 247-261.

Goldfarb RJ, Groves DI, Gardoll S (2001) Orogenic gold and geologic time: a global synthesis. Ore Geology Reviews 18: 1.

Goldstein RH, Reynolds TJ (1994) Systematics of fluid inclusions in diagenetic minerals. Society for Sedimentary Geology SEPM Short course 31.

Grancea L (2001) Magmas et fluides hydrothermaux, Relations entre volcanisme et gisements de type épithermal et porphyre UMR G2R 7566 - Géologie et Gestion des Ressources Minérales et Energétiques. Université Henri Poincaré Nancy I, Vandoeuvre-les-Nancy, pp 263.

Grancea L, Fulop A, Cuney M, Leroy J, Pironon J (2003) Magmatic evolution and ore-forming fluids involved in the origin of the gold/base metals mineralization in the Baia Mare province, Romania. Journal of Geochemical Exploration 78-79: 627.

Groves DI, Goldfarb RJ, Gebre-Mariam M, Hagemann SG, Robert F (1998) Orogenic gold deposits: a proposed classification in the context of their crustal distribution and relationship to other gold deposit types. Ore Geology Reviews 13: 7.

Groves DI, Goldfarb RJ, Robert F, Hart CJR (2003) Gold deposits in metamorphic belts: Overview of current understanding, outstanding problems, future research, and exploration significance. Economic Geology 98: 1.

Gvirtzman Z (2002) Partial detachment of a lithospheric root under the southeast Carpathians: Toward a better definition of the detachment concept. Geology 30: 51.

H

Harris CR, RoSu E, Pettke T, Kleine T, Woodland S, Heinrich CA, Seghedi I (2006) Pb, Sr, and Nd isotopes and geochemistry of Miocene magmas in the Apuseni Mountains, Romania. Geochimica et Cosmochimica Acta 70: A233.

Harrison TM, McDougall I (1980) Investigations of an intrusive contact, northwest Nelson, New Zealand--II. Diffusion of radiogenic and excess 40Ar in hornblende revealed by 40Ar/39Ar age spectrum analysis. Geochimica et Cosmochimica Acta 44: 2005-2020.

Heald P, Foley NK, Hayba DO (1987) Comparative Anatomy of Volcanic-Hosted Epithermal Deposits: Acid-Sulfate and Adularia-Sericite Types. Economic Geology 82: 1-26.

Hedenquist JW (1995) The ascent of magmatic fluids: discharge versus mineralisation. Mineralogical Association of Canada Short course Serie 23: 263-289.

Hedenquist JW, Henley RW (1985) Hydrothermal Eruptions in the Waiotapu Geothermal System, New Zealand. Economic Geology 80: 1640-1668.

Hedenquist JW, Lowenstern JB (1994) The role of magmas in the formation of hydrothermal ore deposits. Nature 370: 519-527.

Hedenquist JW, Reyes AG, Simmons SF, Taguchi S (1992) The thermal and geochemical structure of geothermal and epithermal systems: A framework for interpreting fluid inclusion data. Eur.J.Mineral. 4: 989-1015.

Hoeve J, Quirt D (1986) A Common diagenetic-hydrothermal origin for unconformity-Type uranium and stratiform copper deposits? 36: 151.

Holden NE, Walker FW (1972) Chart of th nuclides (11th ed.). Educational Relations, General Electric Co., Schenectady, N.Y. 12345.

Horvath F (1993) Towards a mechanical model for the formation of the Pannonian Basin. Tectonophysics 226: 333.

Iancu V, Berza T, Seghedi A, Gheuca I, Hann HP (2005) Alpine polyphase tectono-metamorphic evolution of the South Carpathians: A new overview. Tectonophysics 410: 337.

J

Jankovic S (1977) The copper deposits and geotectonic setting of the tethyan Eurasian metallogenic belt. Mineralium Deposita 12: 37-47.

K

Kirkham RV (1986) Distribution, settings and genesis of sediment-hosted stratiform copper deposits. Geological Association of Canada Special Paper 36: 3.

Kirkham RV, Sinclair WD (1996) Gîtes porphyriques de cuivre, de molybdène, d'or, de tungstène, d'étain et d'argent. Dans Géologie des types de gîtes minéraux du Canada, Géologie du Canada 8: 468-495.

Knapp JH, Knapp CC, Raileanu V, Matenco L, Mocanu V, Dinu C (2005) Crustal constraints on the origin of mantle seismicity in the Vrancea Zone, Romania: The case for active continental lithospheric delamination. Tectonophysics 410: 311.

Krs M, Krsova M, Pruner P (1996) Palaeomagnetism and palaeogeography of the Western Carpathians from the Permian to the Neogene. Geological Society, London, Special Publications 105: 175-184.

L

Lang JR, Baker T, Hart CJR, Mortensen JK (2000) An exploration model for intrusion-related gold systems. Society of Economic Geologists Newsletter 40: 1.

Lassiter JC (2003) Rhenium volatility in subaerial lavas: constraints from subaerial and submarine portions of the HSDP-2 Mauna Kea drillcore. Earth & Planetary Science Letters 214: 311-325.

Le Bas MJ, Le Maitre RW, Streckeisen A, Zanettin B (1986) A chemical classification of volcanic rocks based on the total alkali-silica diagram. Journal of Petrology 27: 745-750.

Leahy K, Barnicoat AC, Foster RP, Lawrence SR, Napier RW (2005) Geodynamic processes that control the global distribution of giant gold deposits. Geological Society Special Publication: 119.

Lindgren W, Poulsen KH (1933) Lode-gold. Mineral Deposits 1 G: 930.

Linzer H-G (1996) Kinematics of retreating subductionalong the Carpathian arc, Romania. Geology 24: 167-170.

Lips ALW (2002) Correlating magmatic-hydrothermal ore deposit formation over time with geodynamic processes in SE Europe. Geological Society, London, Special Publications 204: 69-79.

Lowell JD, Guilbert JM (1970) Lateral and vertical alteration-mineralisation zoning in porphyry ore deposits. Economic Geology 65: 373-408.

Ludwig K (1999) Isoplot/Ex, version 2.0: A geochronological toolkit for Microsoft Excel. Special Publication, v. 1a. Geochronology Center, Berkeley.

Lugeon M (1903) Les nappes de recouvrement de la Tatra et l'origine des Klippes des Carpathes. Bull. Lab. géogr. phys. min. et petr. Lausane 4, Lausane.

Lupu M, Kräutner HG, Ticleanu N, Bostinescu S, Bandrabur T, Kräutner F, Horvath AR, Nicolae I (1982) Harta geologica a Romaniei, Sc. 1:50000. Foaia Deva. In: I.G.R. (ed) Bucuresti.

M

Mahel M (1974) Tectonics of the Carpathian - Balkan regions (tectonic map). Publishing House of the Dionyz stur Institute of Geology, Brastislava.

Mallet JL (2002) Geomodeling, Applied Geostatistical Series. Oxford University Presss, Oxford, UK.

Marcoux E (1995) Gold and volcanoes: epithermal gold deposits, a review. C.R.Acad.Sci.Paris 321: 723-735.

Marcoux E, Grancea L, Lupulescu M, Milesi JP (2002) Lead isotope signatures of epithermal and porphyry-type ore deposits from the Romanian Carpathian Mountains. Mineralium Deposita 37: 173.

Markey R, Stein H, Morgan J (1998) Highly precise Re-Os dating for molybdenite using alkaline fusion and NTIMS. Talanta 45: 935-946.

Marton E, Marton P (1996) Large scale rotations in north Hungary during the Neogene as indicated by palaeomagnetic data. Palaeomagnetism and tectonics of the Mediterranean region: 153.

Marton E, Vass D, Tunyi I (2000) Counterclockwise rotations of the Neogene rocks in the East Slovak Basin. Geologica Carpathica 51: 159.

Mason PRD, Seghedi I, Sza?kacs A, Downes H (1998) Magmatic constraints on geodynamic models of subduction in the East Carpathians, Romania. Tectonophysics 297: 157.

Mathur R, Ruiz J, Herb P, Hahn L, Burgath KP (2003) Re-Os isotopes applied to the epithermal gold deposits near Bucaramanga, northeastern Colombia. Journal of South American Earth Sciences 15: 815.

Mathur R, Ruiz J, Titley S, Gibbins S, Margotomo W (2000) Different crustal sources for Au-rich and Au-poor ores of the Grasberg Cu-Au porphyry deposit. Earth and Planetary Science Letters 183: 7.

Mehrabi B, Yardley BWD, Cann JR (1999) Sediment-hosted disseminated gold mineralisation at Zarshuran, NW Iran. Mineralium Deposita 34: 673.

Milu V (1999) Hydrothermal alteration associated Bolcana and Rosia Poieni porphyry-copper deposits (Southern Apuseni Mountains) (in Romanian) Bucharest University. Bucharest University, Bucuresti, pp 250.

Milu V, Leroy JL, Piantone P (2003) The Bolcana Cu-Au ore deposit (Metaliferi Mountains, Romania): first data on the alteration and related mineralisation. Comptes Rendus Geosciences 335: 671-680.

Mitchell aHG, Garson MS (1972) Relationship of porphyry copper and circum-Pacific tin deposits to paleo -Benioff zones. Institution of Mining and Metallurgy Transactions B81: 10-25.

N

Nakai S, Halliday AN, Kesler SE, Jones HD (1990) Rb-Sr dating of sphalerites from Tennessee and the genesis of Mississippi Valley type ore deposits. Nature 346: 354.

Nemcok M, Dilov T, Wojtaszek M, Ludhova L, Klecker RA, Sercombe WJ, Coward MP (2007) Dynamics of the Polish and Eastern Slovakian parts of the Carpathian accretionary wedge: insights from palaeostress analyses. Geological Society, London, Special Publications 272: 271-302.

P

Panaiotu C (1998) Paleomagnetic constraints on the geodynamic history of Romania. Monograph of Southern Carpathians 7: 205.

Panaiotu C (1999) Paleomagnetic studies in Romania: Tectonophysic implications. Paleomagnetic Studies in Romania: Tectonophysics Implications: 265.

Patrascu S, Panaiotu C, Seclaman M, Panaiotu CE (1994) Timing of rotational motion of Apuseni Mountains (Romania): paleomagnetic data from Tertiary magmatic rocks. Tectonophysics 233: 163-176.

Pecskay Z, Edelstein O, Seghedi I, Szakacs A, Crihan M, Bernard A (1995a) K-Ar datings of Neogene-Quaternary calc-alcaline volcanic rocks in Romania. Acta Vulcanologica 7: 53-61.

Pecskay Z, lexa J, Szakacs A, Balogh K, Seghedi I, Konecny V, Kovacs M, Marton E, Kaliciak M, Szeky-Fux V, Poka T, Gyarmati P, Edelstein O, Rosu E, Zec B (1995b) Space and time distribution of Neogene-Quaternary volcanism in the Carpatho-Pannonian Region. Acta Vulcanologica 7: 15-28.

Pereira J, Dixon CJ (1971) Mineralisation and plate tectonics. Mineralium Deposita 6: 404.

Pettke T, Diamond LW (1996) Rb-Sr dating of sphalerite based on fluid inclusion-host mineral isochrons: A clarification of why it works. Economic Geology 91: 951.

Poulsen KH (1996) Lode-gold. Geology of Canadian Mineral Deposit Types. The Geology of North America 1 G: 323.

R

Richards JP (1995) Alkalic-type epithermal gold deposit - a review. Mineralogical Association of Canada Short Courses Series 23: 367-400.

Roman C (1970) Seismicity in Romania - evidence for the sinking of lithosphère. Nature 228: 1176-1178.

Rosu E, Pecskay Z, Stefan A, Popescu G, Panaiotu C, Panaiotu CE (1997) The evolution of the noegene volcanism in the apuseni mountains (Rumania): constraints from new K-Ar data. Geologica Carpathica 48: 353-359.

Rosu E, Szakacs A, Downes H, Seghedi I, Pecskay Z, Panaiotu C (2001) The origin of neogene calc-alcaline and alkaline magmas in the apuseni mountains, Romania: The adakite connection. Romanian Journal of Mineral Deposits 79: 2-23.

Royden LH (1988) Late Cenozoic tectonics of the Pannonian basin system. The Pannonian Basin: A Study in Basin Evolution 45: 27.

Ruiz J, McCandless T, Baker M, Chesley J, Puig A, Munizaga F (1995) Dating of supergene enrichment by Re-Os isotopes [abs.]. Geological Society of America Abstracts with Programs 27: 467.

S

Sandulescu M (1984) Geotectonica Romanei. Editura Technica, Bucharest.

Sandulescu M (1988) Cenozoic tectonic history of the Carpathians. The Pannonian Basin, a Study in Basin Evolution 45: 17.

Seghedi I, Downes H, Szakacs A, Mason PRD, Thirlwall MF, Rosu E, Pecskay Z, Marton E, Panaiotu C (2004) Neogene-Quaternary magmatism and geodynamics in the Carpathian-Pannonian region: a synthesis. Lithos 72: 117-146.

Sengor AMC, Yilmaz Y, Sungurlu O (1984) Tectonics of the Mediterranean Cimmerides: nature and evolution of the western termination of Palaeo-Tethys. Geological Society, London, Special Publications 17: 77-112.

Shirey SB, Walker RJ (1995) Carius tube digestion for low-blank rhenium-osmium analysis. Analytical Chemistry 67: 2136-2141.

Sillitoe R (2002) Some metallogenic features of gold and copper deposits related to alkaline rocks and consequences for exploration. Mineralium Deposita 37: 4-13.

Sillitoe RH (1972) A plate tectonic model for the origin of porphyry copper deposit. Economic Geology 67: 184-197.

Sillitoe RH (1994) Erosion and collapse of volcanoes: Causes of telescoping in intrusion-centered ore deposits. Geology 22: 945-948.

Simmons SF (1995) Magmatic contributions to low-sulfidation epithermal deposits In: Thompson JF (ed) Magmas, fluids, and Ore Deposits. pp 455-477.

Simmons SF, Browne PRL (2000) Hydrothermal Minerals and Precious Metals in the Broadlands-Ohaaki Geothermal System: Implications for Understanding Low-Sulfidation Epithermal Environments. Economic Geology 95: 971-999.

Stein H, Markey R (2006) Timescales for fluid storage and release in porphyry Cu-Mo systems--Timescales for felsic magma storage and volcanic eruptions. Geochimica et Cosmochimica Acta 70: A613.

Stein HJ, Markey RJ, Morgan JW, Hannah JL, Schersten A (2001) The remarkable Re-Os chronometer in molybdenite: How and why it works. Terra Nova 13: 479.

Stein HJ, Morgan JW, Schersten A (2000) Re-os Dating of Low-Level Highly Radiogenic (LLHR) Sulfides: the Harna?s Gold Deposit, Southwest Sweden, Records Continental-Scale Tectonic Events. Economic Geology 95: 1657-1671.

Stein HJ, Sundblad K, Markey RJ, Morgan JW, Motuza G (1998) Re-Os ages for Archean molybdenite and pyrite, Kuittila-Kivisuo, Finland and Proterozoic molybdenite, Kabeliai, Lithuania: Testing the chronometer in a metamorphic and metasomatic setting. Mineralium Deposita 33: 329.

Stille H (1953) Der geotecktonische Werdegang de Karpaten. Beih. zum Geol. Jahrbuch, 8.

Stowell JFW, Watson AP, Hudson NFC (1999) Geometry and population systematics of a quartz vein set, Holy Island, Anglesey, North Wales. Geological Society, London, Special Publications 155: 17-33.

T

Tatsumo M, Knight RJ, Allegre CJ (1973) Time differences in the formation of meteorites as determined from the ration of lead-207 to lead-206. Science 180: 1279-1283.

Thompson JFH, Sillitoe RH, Baker T, Lang JR, Mortensen JK (1999) Intrusion-related gold deposits associated with tungsten-tin provinces. Mineralium Deposita 34: 323.

U

Udubasa G, Strusievicz RO, Dafin E, Verdes G (1992) Minéral occurences in the Metaliferi Mts., Romania. (Excursion Guide). Romanian Journal of Mineralogy 75: 3-35.

Uhlig V (1907) Über die Tektonik der Karpaten. Sitzungsber. Akad. Wiss., Mat. nat. Kl. 116, Abt, Vienna.

V

Valencia VA, Barra F, Weber B, Ruiz J, Gehrels G, Chesley J, Lopez-Martinez M (2006) Re-Os and U-Pb geochronology of the El Arco porphyry copper deposit, Baja California Mexico: Implications for the Jurassic tectonic setting. Journal of South American Earth Sciences 22: 39.

Volkening J, Walczyk T, Heumann KG (1991) Osmium isotope determinations by negative thermal ionization mass spectrometry. Int. J. Mass Spec. Ion Phys. 105: 147-159.

W

Wang D, Qu W, Li Z, Yin H, Chen Y (2005) Mineralization episode of porphyry copper deposits in the Jinshajiang-Red River mineralization belt: Re-Os dating. Science in China, Series D: Earth Sciences 48: 192.

Wedepohl KH (1978) Handbook of Geochemistry. Springer-Verlag, Berlin.

White NC, Hedenquist JW (1995) Epithermal gold deposits: styles, characteristics and exploration. Society of Economics Geologists Newsletter 23: 8-13.

Wilde AR, Bloom MS, Wall VJ (1989) Transport and deposition of gold, uranium, and platinum-group elements in unconformity-related uranium deposits. Economic Geology Monograph 6: 637-650.

Wilson AJ, Cooke DR, Stein HJ, Fanning CM, Holliday JR, Tedder IJ (2007) U-Pb and Re-Os geochronologic evidence for two alkalic porphyry ore-forming events in the Cadia District, New South Wales, Australia. Economic Geology 102: 3.

Wood SA (1992) Experimental determination of the solubility of WO3(s) and the thermodynamic properties of H2WO4(aq) in the range 300-600°C at 1 kbar: calculation of scheelite solubility. Geochimica et Cosmochimica Acta 56: 1827.

Wortel MJR, Spakman W (2000) Subduction and slab detachment in the Mediterranean-Carpathian region. Science 290: 1910.

X

Xiong Y, Wood S, Kruszewski J (2006) Hydrothermal transport and deposition of rhenium under subcritical conditions revisited. Economic Geology 101: 471.

Xiong Y, Wood SA (1999) Experimental determination of the solubility of ReO2 and the dominant oxidation state of rhenium in hydrothermal solutions. Chemical Geology 158: 245.

Y

Yudovskaya MA, Distler VV, Chaplygin IV, Mokhov AV, Trubkin NV, Gorbacheva SA (2006) Gaseous transport and deposition of gold in magmatic fluid: Evidence from the active Kudryavy volcano, Kurile Islands. Mineralium Deposita 40: 828-848.

Z

Zartman RE, Doe BR (1981) Plumbotectonics - the model. Tectonophysics 75: 135.

Annexes

Annexe 1

Résumés de congrès et poster

- *16th Annual V.M. Golschmidt Conference 2006, Melbourne, Australia. (oral)*

Cardon O., Reisberg L., Andre-Mayer A.S., Leroy J., Milu V. (2006) Re-Os isotope systematics: Sources and age of epithermal and porphyry copper ore deposits. Geochimica et Cosmochimica Acta 70: A82.

- *2ème Colloque DeLanay 2006, Marrakech, Maroc. (oral)*

Cardon O., Reisberg L., André-Mayer A.S., Leroy J., Milu V. (2006) Sources and age for hydrothermal ore deposits using Re-Os isotope systematics Colloque DeLaunay. Marrakech (Moroco).

- *Colloque bilan et perspectives du G.D.R. TRANSMET 2006, Nancy, France. (oral)*

Cardon O., Reisberg L., André-Mayer A.S., Leroy J., Milu V. (2006) Datation and tracing of the metallic sources of porphyry copper and epithermal ore deposit by Re-Os isotope studies. Colloque TRANSMET, Nancy (France)

- *5ème Séminaire RP2E 2006, Nancy, France. (poster)*

Cardon O., Reisberg L., André-Mayer A.S., Leroy J.(2006) Datation et traçage des sources métalliques, par la méthode isotopique Re-Os, des gisements hydrothermaux de type porphyre et épithermal. 5ème séminaire de l'école doctorale Ressource Procédés Produits Environnement, Nancy (France)

- *20ème Réunion de Sciences de la Terre 2004, Strasbourg, France. (oral)*

Cardon O., André-Mayer A.S, Milu V., Chauvet A., Leroy J.L. , Lespinasse M., Udubasa S. (2004) Porphyry copper / low-sulfidation epithermal deposits: spatial or real genetic association. Exemple with the Bolcana-Troita-Magura ore deposit (Apuseni Mountains, West Romania). Réunion des Sciences de la terre RST 2004, Strasbourg (France).

Re-Os isotope systematics: sources and age of epithermal and porphyry copper ore deposits

O.CARDON[1], L.REISBERG[2], A.S.ANDRE-MAYER[1], J.LEROY[1] AND V.MILU[3]

[1] Henri Poincaré University, Nancy 1, UMR CNRS 7566 G2R; olivier.cardon@g2r.uhp-nancy.fr; anne-sylvie.andre@ g2r.uhp-nancy.fr; jacques.leroy@g2r.uhp-nancy.fr
[2] UPR CNRS 2300 CRPG; reisberg@crpg.cnrs-nancy.fr
[3] Geological Institute of Romania; vmilu@igr.ro

Porphyry copper and low-sulfidation epithermal deposits are often spacially associated, but the genetic link between them remains unclear. The Re-Os system can be used to address this question, as it constrains both the source of the metals and the age of the mineralization

The Apuseni Mountains (West Romania) enclose many andesitic intrusions, often associated with porphyry copper and/or epithermal ore deposits. This study focuses on the Bolcana area where porphyry copper (Bolcana, Cu +/-Au) is spacially associated with several low-sulfidation epithermal deposits (Troita, Pb-Zn; Magura, Au). Analyzed sulfides included pyrite, galena, and sphalerite.

A strong difference in Re concentration is observed between the porphyry and the epithermal ore deposits :

- Pyrites of the Bolcana porphyry have high Re (up to 870 ppb) but low non-radiogenic Os (<0.02 ppb) concentrations, leading to 187Os/188Os ratios of ~ 50 to 100. 187Re-187Os ages of about 10 Ma are obtained, in agreement with the estimated deposit age.
- The low-sulfidation epithermal deposit of Troita is very poor in Os (< 0.003 ppb) but also in Re (≤ 1 ppb). The 187Os/188Os ratio is generally much less than 1, but one sample has a ratio of 2.7 (age corrected to 10 Ma). The Re/Os ratios of the epithermal samples are too low to allow reliable age information to be obtained.

For the porphyry samples, the correction for radiogenic Os is too large to permit characterization of the non-radiogenic component. For the epithermal samples, the generally low Os isotopic ratios suggest a mantle origin. This conclusion is tentative, given the very small quantities of Os analyzed (always < 1 pg relative to a total blank of ~ 0.2 pg). We are currently developing techniques to allow analysis of larger samples, which will improve the sample/blank ratio. Nevertheless, blank contamination cannot explain the initial ratio of 2.7 obtained for one epithermal sample. Instead, this may reflect derivation of Os from the porphyry sulfides after a short period (several 10s to 100s of thousand years) of radiogenic ingrowth. This could occur either during a distinct remobilization event or by continuous long-lasting liquid-vapor fractionation processes.

SOURCES AND AGE FOR HYDROTHERMAL ORE DEPOSITS USING Re-Os ISOTOPE SYSTEMATICS

CARDON Olivier[1], REISBERG Laurie[2], ANDRE-MAYER Anne-Sylvie[1], LEROY Jacques[1], MILU Viorica[3].

[1] UMR 7566 G2R, Géologie et Gestion des Ressources minérales et énergétiques, Université Henri Poincaré, B.P. 239, 54506 Vandoeuvre lès Nancy, France
[2] CRPG, Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques, 15 rue Notre Dame des Pauvres, 54501 Vandoeuvre lès Nancy, France
[3] IGR, Geological Institute of Romania, Bucharest, Romania
olivier.cardon@g2r.uhp-nancy.fr

In ancient or active subductions zone, hydrothermal systems are observed in association with calcoalcalin volcanism. In function of their mineralogy and fluid characteristics, several types of ore deposits are distinguished: porphyry copper, high-sulfidation and low-sulfidation epithermal deposits. Porphyry copper mineralizations result from the exsolution of magmatic brines expelled during the cooling of the intrusive. Epithermal ore deposits are shallower and result from the precipitation of metals contained in the vapour phase of this brine which condenses during its rise to the surface. These deposits are classified according to their mineralogy and the type of fluid: reduced salinity and temperatures around 300°C for high sulfidation epithermal deposits and low grade salinity and temperatures between 150 and 300°C for low sulfidation epithermal deposits. It has been suggested that the characteristics of the low-sulfidation epithermal deposits result from mixing of the fluid with meteoric water. This mixing dilutes the initial fluid, modifies its properties and produces a mineral assemblage different from that of the high sulfidation epithermal deposit. These differences could also be explained by divergences in the metal source and the mineralization process. If the genetic link between porphyry copper and high sulfidation epithermal deposits seems to be demonstrated, this is not the case for low sulfidation epithermal deposits.

This study focuses on two elementary questions for this type of environment:

- What are the metal sources?
- What fractionation process could explain the observed mineralogical diversity?

The studied area is located in the Apuseni Montains (Romania), and includes the Bolcana, Troita and Magura ore deposits. These deposits are associated, but Bolcana is a porphyry copper deposit while Troita and Magura are low sulfidation epithermal deposits.

In the Re-Os isotopic system, ^{187}Re decays to ^{187}Os by emission of a β^- particle. The half-life of ^{187}Re is 4.2×10^{10} years. Both Re and Os are chalcophile and siderophile elements, and thus have a strong affinity for metallic phases and sulfides which are constituents of our ore deposits. Thanks to this method, it is possible to directly obtain information concerning the age and the metal source for each type of mineralization.

Analytical techniques:

Analyses were carried out on mono-mineral powders. The minerals were hand picked and crushed in an agate mortar. Osmium and rhenium were chemically extracted in a clean room (CRPG, Nancy-France). About 0.3g of each purified mineral separate were spiked with ^{190}Os and ^{185}Re and digested in a Carius tube at 230°C overnight in a 3 : 1 solution of HNO_3 : HCl. Following this stage, Os was separated by liquid-liquid extraction and purified by microdistillation. Rhenium was separated from the residue using anion exchange resin. Osmium analyses were performed by negative thermal ionization mass spectrometry (NTIMS) using a Finnigan MAT 262 instrument at CRPG equiped with an electron multiplier and ion counting electronics and an oxygen leak valve. Rhenium analyses were performed by ICP-MS quadripole Elan 6000 at the SARM (CRPG, Nancy).

Results:

Re-Os analyses of pyrites and molybdenites have become relatively common. In our study, we analyze not only pyrites, but also other mineral phases such as galena, sphalerite and chalcopyrite. These phases show satisfying results, making it possible to extend this method to mineralizations where pyrite and molybdenite are absent or not easily extractable from the rock.

A strong difference in Re concentration is observed between the porphyry and the epithermal ore deposits:

- Pyrites of the Bolcana porphyry have high Re (up to 870 ppb) but low non-radiogenic Os (<0.02 ppb) concentrations, leading to $^{187}Os/^{188}Os$ ratios of ~ 50 to 100. ^{187}Re-^{187}Os ages of about 10 Ma are obtained, in agreement with the estimated deposit age.
- The low-sulfidation epithermal deposit of Troita is very poor in Os (< 0.003 ppb) but also in Re (≤ 1 ppb). The $^{187}Os/^{188}Os$ ratio is generally much less than 1, but one sample has a ratio of 2.7 (age corrected to 10 Ma). The Re/Os ratios of the epithermal samples are too low to allow reliable age information to be obtained.

There are strong differences in Re-Os contents between the porphyry of Bolcana and the low sulfidation epithermal deposits of Troita and Magura, however they are associated and have the same age in the literature.

Discussion / Conclusion:

For the porphyry samples, the correction for radiogenic Os is too large to permit characterization of the non-radiogenic component. For the epithermal samples, the generally low Os isotopic ratios suggest a mantle origin. This conclusion is tentative, given the very small quantities of Os analyzed (always < 1 pg relative to a total blank of ~ 0.2 pg). We are currently developing techniques to allow analysis of larger samples, which will improve the sample/blank ratio. Nevertheless, blank contamination cannot explain the initial ratio of 2.7 obtained for one epithermal sample. Instead, this may reflect derivation of Os from the porphyry sulfides after a short period (several 10s to 100s of thousand years) of radiogenic ingrowth. This could occur either during a distinct remobilization event or by continuous long-lasting liquid-vapor fractionation processes. Furthermore, no evidence has been found for telescoping hydrothermal system between the two mineral-bearing systems and it even seems that there is a certain mineralogical zonation centred on the porphyry. In parallel, a physico-chemical study of fluid inclusions is underway in order to seek evidence of liquid/vapour fractionation processes that may have affected the mineralizing fluids. Such processes could have a major influence on the Re-Os system.
For comparison, the Bor district in Serbia will also be studied. It is interesting because it is older (85 Ma) and presents several porphyry copper, low and high sulfidation deposits in a comparable geodynamic context.

DATATION AND TRACING OF THE METALLIC SOURCES OF PORPHYRY COPPER AND EPITHERMAL ORE DEPOSIT BY Re-Os ISOTOPE STUDIES

O. Cardon [a], L. Reisberg [b], A.S. André-Mayer [a], J. Leroy [a] and V. Milu [c]

[a] *UMR 7566 G2R, Géologie et Gestion des Ressources minérales et énergétiques, Université Henri Poincaré, B.P. 239, 54506 Vandoeuvre lès Nancy, France. olivier.cardon@g2r.uhp-nancy.fr*

[b] *CRPG, Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques, 15 rue Notre Dame des Pauvres, 54501 Vandoeuvre lès Nancy, France.*

[c] *IGR, Geological Institute of Romania, Bucharest, Romania.*

In ancient or active subductions zone, hydrothermal systems are observed in association with calcoalcalin volcanism. In function of their mineralogy and fluid characteristics, several types of ore deposits are distinguished: porphyry copper, high-sulfidation and low-sulfidation epithermal deposits. Porphyry copper mineralizations result from the exsolution of magmatic brines expelled during the cooling of the intrusive. Epithermal ore deposits are shallower and result from the precipitation of metals contained in the vapour phase of this brine which condenses during its rise to the surface. These deposits are classified according to their mineralogy and the type of fluid: reduced salinity and temperatures around 300°C for high sulfidation epithermal deposits and low grade salinity and temperatures between 150 and 300°C for low sulfidation epithermal deposits. It has been suggested that the characteristics of the low-sulfidation epithermal deposits result from mixing of the fluid with meteoric water. This mixing dilutes the initial fluid, modifies its properties and produces a mineral assemblage different from that of the high sulfidation epithermal deposit. These differences could also be explained by divergences in the metal source and the mineralization process. If the genetic link between porphyry copper and high sulfidation epithermal deposits seems to be demonstrated, this is not the case for low sulfidation epithermal deposits.

This study focuses on two elementary questions for this type of environment:

- What are the metal sources?
- What fractionation process could explain the observed mineralogical diversity?

The studied area is located in the Apuseni Montains (Romania), and includes the Bolcana, Troita and Magura ore deposits. These deposits are associated, but Bolcana is a porphyry copper deposit while Troita and Magura are low sulfidation epithermal deposits.

In the Re-Os isotopic system, ^{187}Re decays to ^{187}Os by emission of a β^- particle. The half-life of ^{187}Re is 4.2×10^{10} years. Both Re and Os are chalcophile and siderophile elements, and thus have a strong affinity for metallic phases and sulfides which are constituents of our ore deposits. Thanks to this method, it is possible to directly obtain information concerning the age and the metal source for each type of mineralization.

Analytical techniques:

Analyses were carried out on mono-mineral powders. The minerals were hand picked and crushed in an agate mortar. Osmium and rhenium were chemically extracted in a clean room (CRPG, Nancy-France). About 0.3g of each purified mineral separate were spiked with ^{190}Os and ^{185}Re and digested in a Carius tube at 230°C overnight in a 3 : 1 solution of HNO_3 : HCl. Following this stage, Os was separated by liquid-liquid extraction and purified by microdistillation. Rhenium was separated from the residue using anion exchange resin. Osmium analyses were performed by negative thermal ionization mass spectrometry (NTIMS) using a Finnigan MAT 262 instrument at CRPG equiped with an electron multiplier and ion counting electronics and an oxygen leak valve. Rhenium analyses were performed by ICP-MS quadripole Elan 6000 at the SARM (CRPG, Nancy).

Results:

Re-Os analyses of pyrites and molybdenites have become relatively common. In our study, we analyze not only pyrites, but also other mineral phases such as galena, sphalerite and chalcopyrite. These phases show satisfying results, making it possible to extend this method to mineralizations where pyrite and molybdenite are absent or not easily extractable from the rock.

A strong difference in Re concentration is observed between the porphyry and the epithermal ore deposits:

- Pyrites of the Bolcana porphyry have high Re (up to 870 ppb) but low non-radiogenic Os (<0.02 ppb) concentrations, leading to $^{187}Os/^{188}Os$ ratios of ~ 50 to 100. ^{187}Re-^{187}Os ages of about 10 Ma are obtained, in agreement with the estimated deposit age.

- The low-sulfidation epithermal deposit of Troita is very poor in Os (< 0.003 ppb) but also in Re (≤ 1 ppb). The $^{187}Os/^{188}Os$ ratio is generally much less than 1, but one sample has a ratio of 2.7 (age corrected to 10 Ma). The Re/Os ratios of the epithermal samples are too low to allow reliable age information to be obtained.

There are strong differences in Re-Os contents between the porphyry of Bolcana and the low sulfidation epithermal deposits of Troita and Magura, however they are associated and have the same age in the literature.

Discussion and perspectives:

For the porphyry samples, the correction for radiogenic Os is too large to permit characterization of the non-radiogenic component. For the epithermal samples, the generally low Os isotopic ratios suggest a mantle origin. This conclusion is tentative, given the very small quantities of Os analyzed (always < 1 pg relative to a total blank of ~ 0.2 pg). We are currently developing techniques to allow analysis of larger samples (~ 1g), which will improve the sample/blank ratio. Nevertheless, blank contamination cannot explain the initial ratio of 2.7 obtained for one epithermal sample. Instead, this may reflect derivation of Os from the porphyry sulfides after a short period (several 10s to 100s of thousand years) of radiogenic ingrowth. This could occur either during a distinct remobilization event or by continuous long-lasting liquid-vapor fractionation processes. Furthermore, no evidence has been found for telescoping hydrothermal system between the two mineral-bearing systems and it even seems that there is a certain mineralogical zonation centred on the porphyry. In parallel, a physico-chemical study of fluid inclusions is underway in order to seek evidence of liquid/vapour fractionation processes that may have affected the mineralizing fluids. Such processes could have a major influence on the Re-Os system.

Datation et traçage des sources métalliques, par la méthode isotopique Re-Os, des gisements hydrothermaux de type porphyre et épithermal.

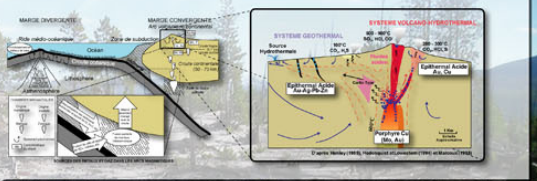
Olivier Cardon [1], Laurie Reisberg [2], Anne-Sylvie André-Mayer [1], Jacques Leroy [1]

[1] UMR 7566 G2R, Université Henri Poincaré, B.P. 239, 54506 Vandoeuvre lès Nancy, France
[2] CRPG, 15 rue Notre Dame des Pauvres, 54501 Vandoeuvre lès Nancy, France

Problématique

Les gisements hydrothermaux sont des acteurs non négligeables dans la production mondiale de métaux précieux (Or, Argent, ...) et de métaux de base (Cuivre, Plomb, Zinc, ...).
Ces gisements sont associés au volcanisme calco-alcalin des zones de subduction. Dans ce contexte géodynamique on observe différents types de gisements hydrothermaux différenciés selon leur signature minéralogique et leur composition de fluides : les porphyres et les épithermaux neutres et acides.

Les porphyres sont le résultat de l'exsolution de saumures lors de la cristallisation du magma silicaté. Leur expulsion entraine une fracturation hydraulique provoquant une baisse de pression et une ébullition de la saumure. Il y a alors précipitation de métaux par sursaturation dans les fractures. Les minéralisations majeures sont: chalcopyrite, pyrite, molybdénite (MoS_2). Les gisements épithermaux sont plus superficiels et résultent de la précipitation des métaux contenus dans la phase vapeur qui se condense en remontant vers la surface. Ils sont classés selon deux types : les acides (digénite, bornite (Cu_5FeS_4), covélite, énargite, pyrite...) et les neutres (pyrite, sphalérite, galène, chalcopyrite). Ils sont différents par leur minéralisation et par le type de fluide : pH faible, salinité modérée et température autour de 300°C pour les acides et pH neutre, salinité très faible et température de 300 à 150°C pour les neutres.
Ces différences sont expliquées par mélange du fluide de l'épithermal neutre avec des eaux météoriques qui va diluer l'ensemble et conduire à une minéralogie différente des épithermaux acides. Ces différences peuvent aussi être expliquées par des différences en ce qui concerne la source des métaux et les processus minéralisateurs.
Le système isotopique Re-Os est donc utilisé pour discuter de la source des métaux afin de voir si dans chaque type de minéralisation, la source métallique est au départ la même avant d'entrer dans la phase hydrothermale.



Cibles



Localisation des gisements épithermaux associés aux gisements de type porphyre



Plusieurs régions présentant une diversité des ces gisements ont ainsi été choisies:

- Baia Mare en Roumanie (Epithermaux neutres seuls)
- Les monts Apuseni en Roumanie (porphyre cuprifère (Mo) + épithermaux neutres)
- Le district de Bor en Serbie (porphyre cuprifère + épithermaux neutres et acides)
- Pérou (un gisement épithermal neutre pour comparaison)

Objets

Ces analyses sont effectuées à partir de poudres monocristallines issues d'une séparation manuelle des sulfures afin d'éviter toute contamination extérieure.

Les différentes phases analysées sont:

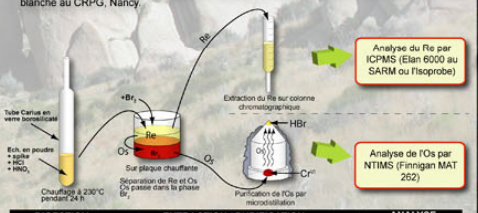
-	pyrite	FeS_2
-	galène	PbS
-	sphalérite	ZnS
-	chalcopyrite	$CuFeS_2$
-	covélite	CuS
-	digénite	Cu_9S_5
-	stibine	Sb_2S_3



Elles sont réalisées sur différents types de gisements afin de pouvoir comparer leurs sources et leurs âges.

Méthode

La technique employée ici nécessite une extraction chimique de l'osmium et du rhénium en salle blanche au CRPG, Nancy.



Le système Re-Os

Cette méthode est basée sur l'analyse isotopique du système rhénium-osmium.
Ces éléments sont chalcophiles et sidérophiles et ont une grande affinité avec les phases métalliques, sulfurées ou non, qui sont minéralisées dans nos gisements.
Ce système est radiogénique:
^{187}Re se désintègre en ^{187}Os en émettant une radiation β. La période de demi-vie (λ) est de $t_{1/2} \sim 4.2 \times 10^{10}$ ans.
Il est possible d'obtenir directement des informations sur l'âge et la source des métaux directement dans les phases qui nous intéressent et non sur les minéraux de gangue qui étaient jusqu'alors utilisés pour caractériser ces paramètres.

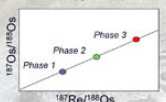
$$^{187}Re \dashrightarrow {}^{187}Os$$
émission β⁻
$t_{1/2} \sim 4.2 \times 10^{10}$ ans

Système isotopique radiogénique Re-Os

Datation

A partir des phases aux rapports Re/Os élevés (molybdénites, certaines pyrites et arséno-pyrites...)

1) Plusieurs phases disponibles : méthode de l'isochrone



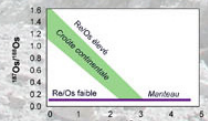
L'age (t) des minéralisations peut être obtenu grace à une équation de ce type:

$$t = \frac{1}{\lambda} \ln \left[1 + \frac{\left(\frac{^{187}Os}{^{188}Os}\right)_{mesuré} - \left(\frac{^{187}Os}{^{188}Os}\right)_{initial}}{\left(\frac{^{187}Re}{^{188}Os}\right)_{mesuré}} \right]$$

2) Une seule phase disponible, dans laquelle la teneur en Os non-radiogénique ~ 0 ; presque tout l'Os vient de la décroissance de Re (analogue de Pb dans des zircons)

Traçage des sources

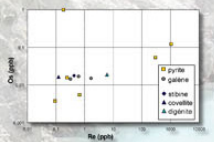
A partir des phases aux rapports Re/Os faibles (pyrrhotites, galènes, certaines pyrites, Au natif...)



Contraste extrême entre la croute et le manteau supérieur.
Le rapport initial $^{187}Os/^{188}Os$ permet d'obtenir des informations sur la source des minéralisations.

Résultats

1. Methode Re-Os classiquement utilisée sur pyrites, molybdénites et galènes:
De nouvelles phases sulfurées telles que covelite, digénite et stibine montrent des teneurs tout à fait similaires aux pyrites et galènes



Il est donc possible d'utiliser ces phases en Re-Os en complément des sulfures classiquement utilisés ou lorsque ceux-ci sont absents ou difficilement extractibles de la roche

2. Les rapports isotopiques $^{187}Os/^{188}Os$ mesurés diffèrent selon ces gisements d'ages similaires

- les porphyres ont des rapports très élevés et sont donc très radiogéniques ce qui suggère une source crustale pour la minéralisation.
- les épithermaux acides et neutres présentent des signatures peu radiogéniques qui indiqueraient plutôt une origine mantellique pour la minéralisation.

↳ Ces résultats sont contradictoires avec les modèles actuels des sources de ces gisements.

Il est donc à envisager de poursuivre cette étude en ciblant plus précisement les zones analysées, et d'effectuer en parallèle une étude plus approfondie de la géochimie des fluides liés à ces minéralisations afin de caractériser au mieux ces processus hydrothermaux et de comprendre ces différences de sources.

5ème séminaire de l'école doctorale Ressources-Procédés Produits Environnement

Datation et traçage des sources métalliques, par la méthode isotopique Re-Os, des gisements hydrothermaux de type porphyre et épithermal.

O. Cardon [1], L. Reisberg [2], A.S. André-Mayer [1], J. Leroy [1]

[1] UMR 7566 G2R, Géologie et Gestion des Ressources minérales et énergétiques, Université Henri Poincaré, B.P. 239, 54506 Vandoeuvre lès Nancy, France
[2] CRPG, Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques, 15 rue Notre Dame des Pauvres, 54501 Vandoeuvre lès Nancy, France

Résumé. La méthode de mesure isotopique du couple Re-Os permet d'obtenir des informations en termes de source et de datation des phases métalliques minéralisées dans les gisements hydrothermaux de type porphyre et épithermal acide et neutre. A partir de l'étude de différents gisements de la chaine des Carpates, il a été possible de tester différentes phases sulfurées présentes dans ces gisements qui peuvent être étudiées en complément des phases couramment utilisées en Re-Os et ce, dans le but de pouvoir étendre le domaine d'application de cette méthode. En complément des pyrites, galènes et molybdénites il est aussi possible d'utiliser des sulfures de type sphalérite, chalcopyrite, covellite, digénite et stibine. L'étude des gisements a montré des signatures isotopiques indiquant une source crustale pour le porphyre et mantellique pour les épithermaux. Les résultats pour les épithermaux sont en contradiction avec les modèles actuels en ce qui concerne la source des métaux. Une étude plus précise de ces gisements en Re-Os est envisagée en parallèle d'une étude approfondie de la géochimie des fluides minéralisateurs afin de définir si des processus hydrothermaux peuvent expliquer cette contradiction isotopique.

PROBLEMATIQUE

Les gisements hydrothermaux sont des acteurs non négligeables dans la production mondiale de métaux précieux (Or, Argent,…) et de métaux de base (Cuivre, Plomb, Zinc,…).

Certains sont associés au volcanisme calco-alcalin des zones de subduction. Dans ce contexte géodynamique, on observe différents types de gisements hydrothermaux différenciés selon leur signature minéralogique et leur composition de fluides : les porphyres et les épithermaux neutres et acides.

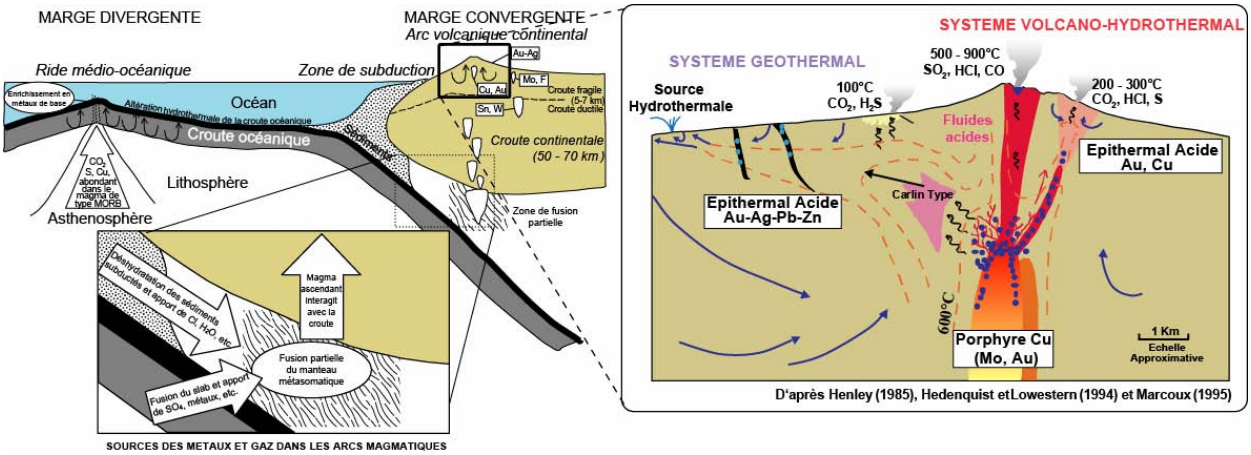


Figure 1: Contexte géologique de mise en place des gisements de type porphyre et épithermal. (d'après [1-3])

Les minéralisations des porphyres sont issues de l'exsolution de saumures lors de la cristallisation du magma silicaté. Leur expulsion entraine une fracturation hydraulique provoquant une baisse de pression et une ébullition de la saumure. Il y a alors précipitation de métaux par sursaturation dans les fractures. Les minéralisations majeures sont : chalcopyrite, pyrite, molybdénite (MoS_2). Les gisements épithermaux sont plus superficiels et résultent de la précipitation des métaux contenus dans la phase vapeur qui se condense en remontant vers la surface. Ils sont classés selon deux types : les acides (digénite, bornite (Cu_5FeS_4), covellite, énargite, pyrite…) et les neutres (pyrite, sphalérite, galène, chalcopyrite). Ils sont différents par leur minéralisation et par le type de fluide : pH faible, salinité modérée et température autour de 300°C pour les acides et pH neutre, salinité très faible et température de 300 à 150°C pour les neutres.

Ces différences sont expliquées pour l'épithermal neutre, par le mélange du fluide avec des eaux météoriques qui va diluer l'ensemble et conduire à une minéralogie différente de celle des épithermaux acides [4,5]. Elles peuvent aussi être expliquées par des différences en ce qui concerne la source des métaux et les processus minéralisateurs.
Le système isotopique Re-Os est donc utilisé pour discuter de la source des métaux afin de voir si dans chaque type de minéralisation, la source métallique est au départ la même.

CIBLES

Plusieurs régions présentant une diversité de ces gisements ont ainsi été choisies (Figure 2):

- Baia Mare en Roumanie (épithermaux neutres seuls)
- Les monts Apuseni en Roumanie (porphyre cuprifère (Mo) + épithermaux neutres)
- Le district de Bor en Serbie (porphyre cuprifère + épithermaux neutres et acides)
- Le district de Shila au Pérou (un gisement épithermal neutre pour comparaison)

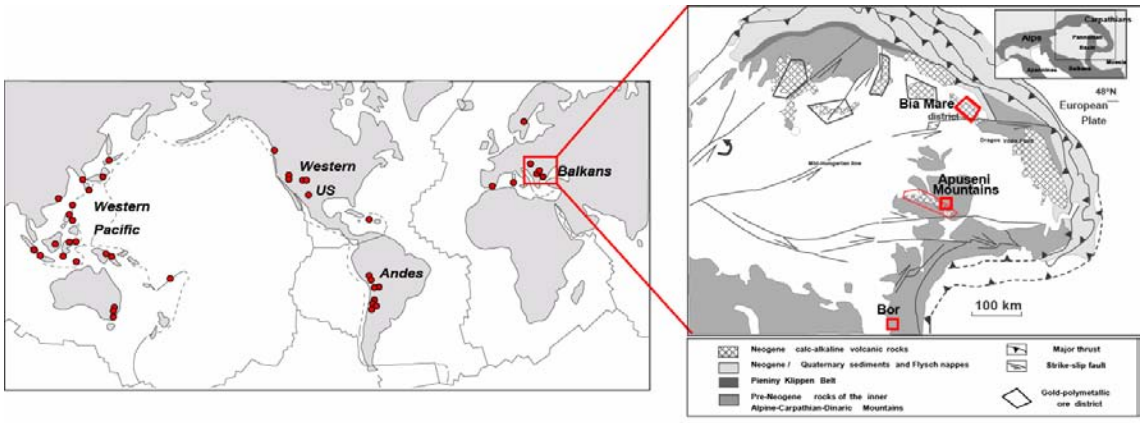


Figure 2: Carte de localisation des gisements de type porphyre et épithermal dans le monde et dans la chaine des Carpates.

OBJETS

Les analyses ont porté sur différentes phases minérales d'un même échantillon ainsi que sur plusieurs échantillons d'un même gisement. Elles sont réalisées sur différents types de gisements afin de pouvoir comparer leurs sources et leurs âges.

Les différentes phases analysées sont:

- pyrite FeS_2
- galène PbS
- sphalérite ZnS
- chalcopyrite $CuFeS_2$
- covellite CuS
- digénite Cu_9S_5
- stibine Sb_2S_3

Ces analyses sont effectuées à partir de poudres monominérales issues d'une séparation manuelle des sulfures afin d'éviter toute contamination extérieure.

LE SYSTEME Re-Os

Cette méthode est basée sur l'analyse isotopique des éléments rhénium et osmium. Ils sont chalcophiles et sidérophiles et ont une grande affinité avec les phases métalliques, sulfurées ou non, qui constituent la minéralisation de ces gisements. Grâce à cette méthode, il est possible d'obtenir directement des informations sur l'âge et la source des phases qui nous intéressent et non sur les minéraux de gangue qui étaient jusqu'alors utilisés pour caractériser l'âge et la source de la minéralisation [6-9].

Ce système est radiogénique :

^{187}Re se désintègre en ^{187}Os en émettant une particule β^- et sa période $T_{1/2}$ est $\approx 4{,}2 \times 10^{10}$ *ans*.

En théorie, la composition isotopique dépend uniquement de l'âge de l'échantillon et de la source de l'osmium, et non pas du processus de minéralisation.

On peut donc obtenir grâce à ce système isotopique un âge et une source des minéralisations

Datation

Elle s'effectue à partir des phases à rapport Re/Os élevé (molybdénites, certaines pyrites et arsénopyrites…). Deux cas de figure sont possibles :

Plusieurs phases sont disponibles :

On applique alors la méthode de l'isochrone qui permet de s'affranchir du rapport initial en $^{187}Os/^{188}Os$, ^{188}Os étant l'isotope non-radiogénique le plus abondant (Figure 3).

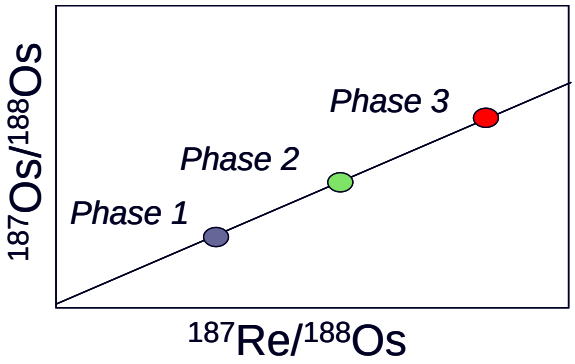


Figure 3: Isochrone théorique réalisé à partir de 3 phases minérales distinctes d'un même échantillon.

Une seule phase disponible:

Lorsqu'une seule phase est disponible, il est possible d'obtenir un âge si sa teneur en osmium non radiogénique est proche de zéro. A cette condition, presque tout l'osmium mesuré vient de la décroissance du rhénium (analogue de Pb dans des zircons) et donc il n'est pas nécessaire de calculer la quantité de ^{187}Os initial étant donné que cette valeur est négligeable.

Une fois les différents échantillons, ou phases, analysés, on obtient une droite de type $y = ax + b$ dont la pente dépend de l'âge (t) de la roche, de la période de désintégration (λ) du Re et l'ordonnée à l'origine du rapport initial $^{187}Os/^{188}Os$:

(1) $$\left(\frac{^{187}\mathrm{Os}}{^{188}\mathrm{Os}}\right)=\left(\frac{^{187}\mathrm{Re}}{^{188}\mathrm{Os}}\right)\left(e^{\lambda t}-1\right)+\left(\frac{^{187}\mathrm{Os}}{^{188}\mathrm{Os}}\right)_{initial}$$

On peut ainsi calculer l'âge (t) grâce à l'équation (2) déduite de l'équation (1)

(2) $$t=\frac{1}{\lambda}\ln\left[1+\frac{\left(\frac{^{187}\mathrm{Os}}{^{188}\mathrm{Os}}\right)-\left(\frac{^{187}\mathrm{Os}}{^{188}\mathrm{Os}}\right)_{initial}}{\left(\frac{^{187}\mathrm{Re}}{^{188}\mathrm{Os}}\right)}\right]$$

Traçage des sources

Il s'effectue à partir des phases à rapport Re/Os faible (pyrrhotites, galènes, certaines pyrites, or natif…) C'est-à-dire les phases où la quantité d'osmium mesurée est grande et où la mesure n'est pas perturbée par une quantité d'osmium radiogénique trop importante. La détermination d'une source se fait à partir du rapport initial $^{187}Os/^{188}Os$.

Le rhénium s'accumulant préférentiellement dans la croûte, le rapport $^{187}Os/^{188}Os$ est plus élevé dans la croûte que dans le manteau.

Il existe un contraste extrême entre le manteau supérieur et la croute. Les isotopes de l'Os sont donc d'excellents traceurs de la source (Figure 4).

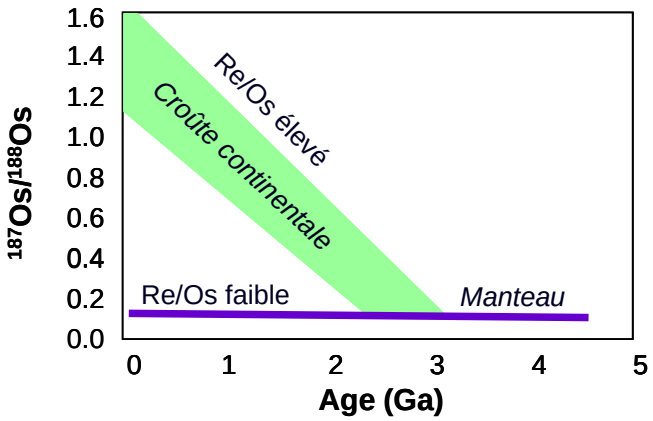


Figure 4: Schéma montrant l'évolution du rapport radiogénique au cours du temps dans la croûte et le manteau.

PROTOCOLE D'ANALYSE

La technique employée ici nécessite une extraction chimique de l'osmium et du rhénium en salle blanche (CRPG, Nancy). Afin de parer à un rendement relativement faible de l'extraction, on ajoute à l'échantillon dès le début des étapes d'extraction et de purification, un traceur (ou spike) d'une teneur connue, qui est constitué d'un seul isotope de chaque constituant, ^{190}Os pour l'osmium et ^{185}Re pour le rhénium. A partir de la teneur estimée de l'échantillon, de sa masse et du rapport isotopique caractéristique d'un bon "spikage", la quantité optimale de spike à ajouter à chaque échantillon doit être calculée, car un sous ou sur-"spikage" induit des incertitudes sur le calcul des teneurs de l'échantillon et affecte donc la qualité des résultats.

Les échantillons subissent ensuite une attaque acide pendant 24h à 230°C, suivie des étapes d'extraction liquide-liquide et de purification par microdistillation pour l'osmium et sur résines anioniques pour le rhénium. Les rapports isotopiques en osmium sont ensuite mesurés avec un spectromètre de masse à thermo-ionisation (TIMS). Les analyses du

rhénium sont réalisées sur un ICP-MS quadrupôle Elan 6000 du SARM (CRPG, Nancy) (Figure 5).

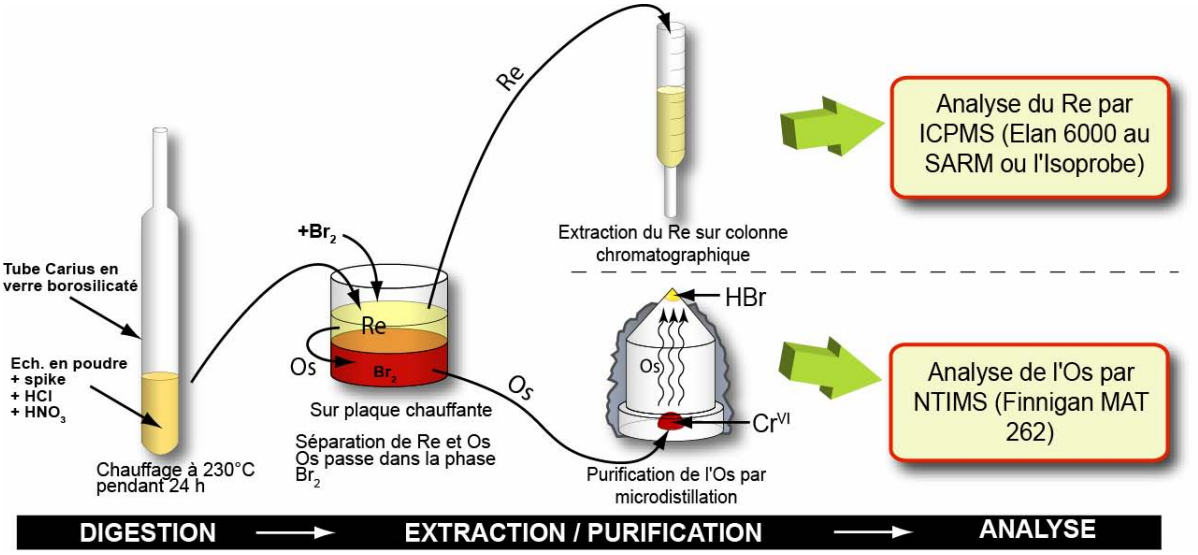


Figure 5: Protocole analytique d'une mesure Re-Os.

RESULTATS et PERSPECTIVES

1. Méthode Re-Os classiquement utilisée sur pyrites, molybdénites et galènes:

Les nouvelles phases sulfurées telles que covellite, digénite et stibine montrent des teneurs en Re et Os tout à fait similaires à la fourchette de valeur obtenue avec les pyrites et galènes (Figure 6).

Il est donc possible de les utiliser en complément des sulfures classiquement utilisés et/ou lorsque ceux-ci sont absents ou difficilement extractibles de la roche.

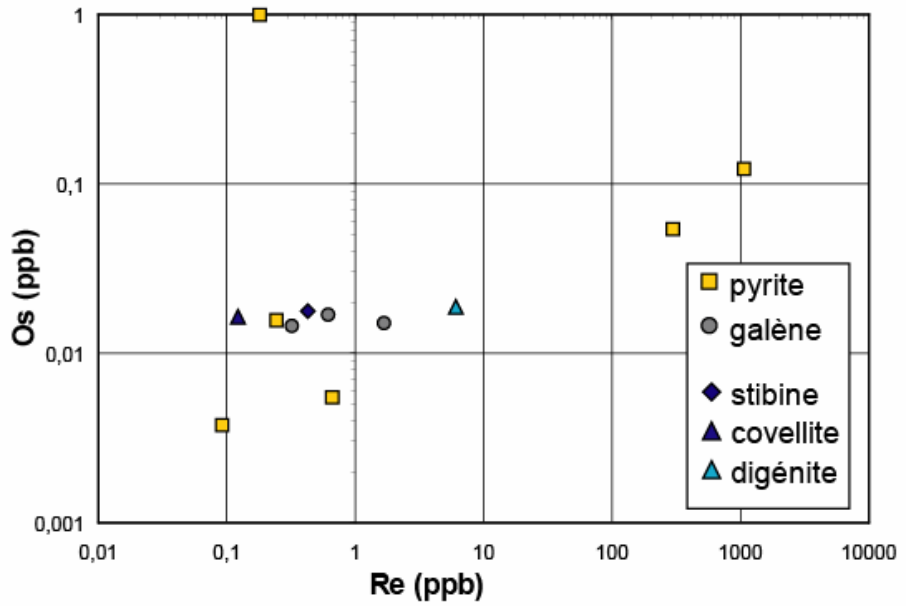


Figure 6: Teneur en Os et Re pour différentes phases sulfurées.

2. Les rapports isotopiques $^{187}Os/^{188}Os$ mesurés diffèrent selon les gisements pourtant d'âges similaires, datés autour de 10 Ma :
- les porphyres ont des rapports très élevés et sont donc très radiogéniques ce qui suggère une source crustale pour la minéralisation.
- les épithermaux acides et neutres présentent des signatures peu radiogéniques qui indiqueraient plutôt une origine mantellique pour la minéralisation.
Ces résultats sont contradictoires avec les modèles actuels des sources de ces gisements.

Il faut donc envisager de poursuivre cette étude en ciblant plus précisément les zones analysées, et effectuer en parallèle une étude plus approfondie de la géochimie des fluides liés à ces minéralisations afin de définir si des processus hydrothermaux peuvent expliquer cette contradiction isotopique.

REFERENCES

[1] Hedenquist, J. W. and R. W. Henley, *Hydrothermal Eruptions in the Waiotapu Geothermal System, New Zealand*, Economic Geology 80, (1985),1640-1668.
[2] Hedenquist, J. W. and J. B. Lowenstern, *The role of magmas in the formation of hydrothermal ore deposits*, Nature 370, (1994), 519-527.
[3] Marcoux, E., *Gold and volcanoes: epithermal gold deposits, a review*, C.R.Acad.Sci.Paris 321(IIa), (1995), 723-735.
[4] Hedenquist, J. W., A. G. Reyes, et al, *The thermal and geochemical structure of geothermal and epithermal systems: A framework for interpreting fluid inclusion data*,
[5] Simmons, S. F., *Magmatic contributions to low-sulfidation epithermal deposits.* Magmas, fluids, and Ore Deposits. 23, (1995), 455-477.
[6] Brauns, C. M., *A rapid, low-blank technique for the extraction of osmium from geological sample*, Chemical Geology, 176(1-4), (2001), 379-384.
Eur.J.Mineral. 4, (1992), 989-1015.
[7] Mathur, R., J. Ruiz, et al., *Re-Os isotopes applied to the epithermal gold deposits near Bucaramanga, northeastern Colombia*, Journal of South American Earth Sciences 15(7), (2003), 815.
[8] Mathur, R., S. Titley, et al., *A Re-Os isotope study of sedimentary rocks and copper-gold ores from the Ertsberg District, West Papua, Indonesia*, Ore Geology Reviews 26(3-4), (2005), 207.
[9] Shirey, S. B. and R. J. Walker, *Carius tube digestion for low-blank Rhenium-Osmium analysis*, Analytical Chemistry 67(13), (1995), 2136-2141.

PORPHYRY COPPER - LOW-SULFIDATION EPITHERMAL DEPOSITS: SPATIAL OR REAL GENETIC ASSOCIATION. EXAMPLE WITH THE BOLCANA-TROITA-MAGURA ORE DEPOSIT (APUSENI MOUNTAINS, WEST ROMANIA).

O. Cardon (1), A.S. André-Mayer (1), V. Milu (2), A. Chauvet (3), J.L. Leroy (1), M. Lespinasse (1), S. Udubasa (4).
(1) UMR CNRS 7566 G2R, UHP, BP 239, 54506 Vandoeuvre lès Nancy cedex, France, (2) Geological Institute of Romania, (3) UMR 5573 - Laboratoire Dynamique de la Lithosphere, ISTEEM Université Montpellier 2, CC. 60, 34095 Montpellier cedex 5, France, (4) University of Bucarest, Romania

The Apuseni Mountains (West Romania) enclose many andesitic intrusions. Some of these intrusions are associated with porphyry copper and/or epithermal ore deposits. This study focus on the Bolcana area where a spatial association is observed between a porphyry copper (Bolcana, Cu +/-Au) and several low-sulfidation epithermal deposits (Troita, Pb-Zn; Magura, Au). A rather complete sampling was obtained in mine, open-pit and at surface. Studies of the veins geometry, mineralogy, fluids and alterations were carried out to highlight the relation between all these deposits : only spatial or a possible genetic one ?
- A 3D geometry study using the GOCAD software (©2004, Earth Decisions Sciences) shows that the various ore deposits are spatially organised around the porphyry copper, with the Pb-Zn epithermal deposits close to the porphyry copper and the Au ones more in periphery. These spatial organisation excludes collapse events.
- The porphyry Cu-Au mineralisation is represented by chalcopyrite, pyrite, bornite, magnetite, hematite, molybdenite, with subordinate gold (mainly as inclusion in chalcopyrite). The epithermal mineralisation consists of pyrite, sphalerite, galena, chalcopyrite, tetrahedrite, bournonite, marcasite, native gold, asenopyrite and pyrrhotite.
- The nature of the rock alterations was determined by X-ray diffraction on whole rock samples. Its spatial localisation allows the visualisation of the sphere of influence of hydrothermal fluids.
- Fluid inclusion studies, made on a profile between the porphyry and the epithermal deposits, express the physical and chemical evolution of the characteristics of fluids.
Results give evidence of a continuity of the different studied parameters and suggest a genetic relation between all the deposits.

Annexe 2

Méthodes analytiques

METHODES ANALYTIQUES

1. Etudes pétrographiques par microscopie

L'étude minéralogique a fait appel à trois types de technique :

- la microscopie optique en lumière transmise pour l'étude des paragenèses d'altération hydrothermale et des minéraux de gangue des filons minéralisés.
- la microscopie en lumière réfléchie pour l'étude des minéraux opaques.
- la microscopie électronique à balayage pour l'étude de l'homogénéité des sulfures.

2. Etude des minéraux d'altération par diffraction des rayons X

L'étude des minéraux d'altération a été réalisée par analyse de poudre de roche totale aux Rayons X au LEM (Laboratoire Environnement et Métallurgie) à Nancy. La diffraction des rayons X permet, par application de la loi de Bragg, une détermination semi-quantitative des principaux minéraux présents dans un échantillon. Le diffractomètre utilisé est de type Bruker D8 advance combiné à un passeur automatique d'échantillons qui permet d'étudier jusqu'à 7 échantillons à la suite sans qu'aucune intervention ne soit nécessaire.

La préparation des échantillons pour l'analyse en roche totale est assez simple. Il suffit de broyer l'échantillon au porphyrisateur (fraction < 50 µm) et de placer la poudre (quelques mg) en la compactant légèrement dans le porte-échantillon de l'appareil. Les différents plans obtenus sont indexés automatiquement. Les conditions d'analyse étant identiques pour tous les échantillons, une comparaison entre eux (semi-quantitative) peut être faite.

3. Analyses de roches totales par ICP-AES et ICP-MS

Les poudres obtenues par broyage et porphyrisation sont analysées au SARM (Service d'Analyse des Roches et des Minéraux) du CRPG à Nancy. A partir des poudres, des solutions acides sont préparées après chauffage à 1000°C et fusion de l'échantillon au métaborate de sodium. Les solutions sont analysées par spectroscopie d'émission plasma à analyseur optique (ICP-AES) et par spectrométrie de masse (ICP-MS).

Les éléments majeurs (SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, MnO, MgO, CaO, Na_2O, K_2O, TiO_2, P_2O_5) sont analysés par ICP-AES. La perte massique après chauffage correspond à la perte au feu. Le spectromètre est un spectromètre d'émission plasma à couplage inductif (Jobin Yvon JY 70 type II). Les éléments traces et les Terres Rares sont analysés par ICP-MS dans un spectromètre de masse plasma à couplage inductif (Perkin Elmer Elan 6000).

Erreurs et limites de déterminations des éléments majeurs.

Oxydes	> 20%	> 10%	> 5%	> 1%	> 0,5%	> 0,2%	>0,1%	Limites %	Méthode
SiO2	< 1%	-	-	< 10%	-	-	-	**0,2**	ICPAES
Al2O3	-	< 1%	< 3%	-	< 10%	-	-	**0,1**	ICPAES
Fe2O3total	-	-	< 1%	-	< 5%	-	-	**0,1**	ICPAES
MnO	-	-	-	-	-	< 2%	< 5%	**0,03**	ICPAES
MgO	-	-	< 1%	-	-	< 10%	-	**0,1**	ICPAES
CaO	-	-	< 2%	< 10%	-	-	-	**0,01**	ICPAES
Na2O	-	-	-	< 2%	-	-	< 10%	**0,05**	ICPAES
K2O	-	-	-	-	< 2%	-	< 10%	**0,05**	ICPAES
TiO2	-	-	-	< 2%	-	-	< 20%	**0,05**	ICPAES
P2O5	-	-	-	< 5%	-	< 10%	-	**0,05**	ICPAES

Erreurs et limites de déterminations des éléments traces

	>100 µg/g	> 50 µg/g	>10 µg/g	> 1 µg/g	> 0,1 µg/g	Limites µg/g	Méthode
As	-	-	< 7%	< 20%	-	**0,5**	ICPMS
Ba	-	< 5%	< 10%	-	-	**3**	ICPMS
Be	-	< 5%	< 10%	< 20%	-	**0,9**	ICPMS
Bi	-	-	< 5%	< 10%	-	**0,05**	ICPMS
Cd	-	-	< 6%	< 20%	-	**0,3**	ICPMS
Ce	-	-	< 5%	< 10%	< 15%	**0,05**	ICPMS
Co	-	< 5%	< 10%	< 15%	-	**0,3**	ICPMS
Cr	-	< 5%	< 15%	-	-	**5**	ICPMS

	>100 µg/g	> 50 µg/g	>10 µg/g	> 1 µg/g	> 0,1 µg/g	Limites µg/g	Méthode
Cs	-	< 5%	< 10%	< 15%	-	**0,2**	ICPMS
Cu	< 5%	< 10%	< 15%	-	-	**5**	ICPMS
Dy	-	-	-	< 7%	< 20%	**0,05**	ICPMS
Er	-	-	-	< 5%	< 10%	**0,04**	ICPMS
Eu	-	-	-	< 5%	< 12%	**0,02**	ICPMS
Ga	-	-	< 5%	< 10%	-	**0,13**	ICPMS
Gd	-	-	-	< 6%	< 15%	**0,07**	ICPMS
Ge	-	-	< 5%	< 15%	< 20%	**0,08**	ICPMS
Hf	-	-	-	< 5%	< 10%	**0,04**	ICPMS
Ho	-	-	-	< 5%	< 10%	**0,01**	ICPMS
In	-	-	-	< 5%	< 20%	**0,1**	ICPMS
La	-	-	< 5%	< 10%	< 15%	**0,05**	ICPMS
Lu	-	-	-	< 5%	< 10%	**0,01**	ICPMS
Mo	-	-	< 5%	< 10%	< 15%	**0,15**	ICPMS
Nb	-	-	-	< 5%	-	**0,1**	ICPMS
Nd	-	-	< 5%	< 10%	< 15%	**0,15**	ICPMS
Ni	< 5%	< 10%	-	-	-	**5**	ICPMS

	>100 µg/g	> 50 µg/g	>10 µg/g	> 1 µg/g	> 0,1 µg/g	Limites µg/g	Méthode
Pb	-	-	< 10%	< 20%	-	**0,6**	ICPMS
Pr	-	-	-	< 5%	< 15%	**0,04**	ICPMS
Rb	-	-	< 8%	-	-	**1**	ICPMS
Sb	-	-	-	< 5%	-	**0,1**	ICPMS
Sm	-	-	< 5%	< 10%	< 15%	**0,06**	ICPMS
Sn	-	-	< 5%	< 10%	-	**0,5**	ICPMS
Sr	< 5%	-	< 10%	-	-	**4**	ICPMS
Ta	-	-	-	< 5%	< 10%	**0,01**	ICPMS
Tb	-	-	-	< 5%	< 10%	**0,01**	ICPMS
Th	-	-	-	< 7%	-	**0,08**	ICPMS
Tm	-	-	-	< 5%	< 10%	**0,01**	ICPMS
U	-	-	< 5%	< 8%	-	**0,1**	ICPMS
V	-	< 5%	< 10%	-	-	**1,5**	ICPMS

	>100 µg/g	> 50 µg/g	>10 µg/g	> 1 µg/g	> 0,1 µg/g	Limites µg/g	Méthode
W	-	-	< 10%	< 15%	-	**0,1**	ICPMS
Y	-	-	-	< 5%	-	**0,05**	ICPMS
Yb	-	-	-	< 5%	< 10%	**0,03**	ICPMS
Zn	-	< 5%	< 10%	-	-	**4**	ICPMS
Zr	-	< 5%	< 10%	< 15%	-	**0,5**	ICPMS

4. Analyses des éléments en trace dans les sulfures par microsonde électronique

La réalisation de microanalyses par sonde électronique (EPMA) est basée sur l'utilisation d'un des phénomènes résultant de l'interaction électron-matière : l'émission X. Lorsqu'un faisceau électronique monocinétique interagit avec un matériau solide, des photons caractéristiques des éléments constitutifs de ce matériau sont émis en quantité proportionnelle à la composition élémentaire de la zone excitée. Les photons X émis sont collectés, séparés en fonction de leur longueur d'onde (par un spectromètre en dispersion de longueur d'onde) et comptés. Le résultat obtenu est comparé avec un fichier contenant le nombre de photons X de même nature émis dans les mêmes conditions par un composé de composition connue. Après correction des effets de matrice, la composition élémentaire de la zone analysée, généralement de l'ordre de 1 à 5 μm^3, est obtenue.

L'analyse des éléments traces contenus dans les sulfures est effectuée au service commun d'analyses de la Faculté de Sciences de Nancy sur une microsonde électronique de type CAMECA SX100. Les mesures sont effectuées à partir de lames minces polies métallisées au carbone avant analyse. Les standards utilisés pour la calibration de la sonde incluent des métaux et des sulfures. Les conditions d'analyse pour les sulfures sont les suivantes: intensité 10 nA et tension de 25 kV. Les éléments analysés sont Ag, Bi, S, Mo, As, Te, Sb, Sn, Pb, Se, Hg, Ge, Au, Zn, Cu, Ni, Co, Fe.

Annexe 3

Tables de données

Facies	Sample	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	TiO_2	P_2O_5	S tot	PF	Total
Ophiolite	VM 10	48,78	16,3	8,736	0,531	3,106	6,77	3,726	1,698	0,862	0,158	0,16	8,1	98,77
Andésite	VM 17	58,77	17,81	5,214	0,106	2,235	6,739	3,453	1,136	0,608	0,182	<0.01	2,634	98,89
Andésite	VM 63	61,38	18,49	3,983	0,132	2,323	5,473	3,372	0,328	0,484	0,154	0,50	2,705	98,83
Andésite	Bol 11	57,87	17,8	5,56	0,132	2,437	6,676	3,547	1,208	0,631	0,19	0,013	2,796	98,85
Ophiolite	Bol 39	46,4	16,32	12,08	0,354	5,42	5,278	2,174	1,513	0,946	0,113	0,011	9,238	99,84
Ophiolite	F3 / 150	46,37	14,19	10,19	0,153	2,644	8,866	1,584	3,041	0,978	0,276	2,91	10,98	99,27
Forage F16	F16 / 283	56,86	17,81	5,588	0,146	4,03	2,706	5,041	1,075	0,559	0,218	0,78	6,755	100,8
Forage F16	F16 / 690	57,8	16,82	3,453	0,103	1,813	7,919	4,524	0,918	0,534	0,178	2,59	4,408	98,46
Forage F16	F16 / 998	60,6	17,36	4,933	0,042	1,755	6,291	3,004	1,212	0,506	0,189	0,62	3,765	99,66
Forage F16	F16 / 1047	62,81	15,98	7,197	0,037	1,814	5,351	3,549	0,588	0,486	0,162	0,82	2,61	100,6

Tableau d'analyses chimiques sur roches totales (en %pds)

Ech.	Alt.	Min.	S	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ge	As	Se	Mo	Ag	Sn	Sb	Te	Au	Hg	Pb	Bi	Total
BOL20	470	Cpy	34,668	29,327	< l.d.	< l.d.	33,83	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,474	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	98,636
BOL20	470	Cpy	35,521	28,612	< l.d.	< l.d.	33,853	< l.d.	< l.d.	3,44	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	101,938
BOL20	470	Cpy	34,863	29,403	< l.d.	< l.d.	34,422	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,484	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	99,805
BOL20	470	Cpy	36,801	30,639	< l.d.	< l.d.	29,368	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,454	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	97,683
BOL20	470	Cpy	34,26	27,884	< l.d.	< l.d.	34,029	< l.d.	< l.d.	0,54	< l.d.	0,483	< l.d.	< l.d.	0,648	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	98,24
BOL26A	370	Cpy	32,586	28,493	< l.d.	< l.d.	31,474	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,456	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	93,193
BOL26A	370	Cpy	34,507	29,427	< l.d.	< l.d.	33,451	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,473	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	98,14
F16m230	360	Cpy	34,958	29,461	< l.d.	< l.d.	34,271	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,473	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	99,46
F16m230	360	Cpy	35,344	29,019	< l.d.	< l.d.	33,903	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,52	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	98,976
F16m592	-62	Cpy	34,59	29,139	< l.d.	< l.d.	34,431	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	98,793
F16m592	-62	Cpy	35,031	29,023	< l.d.	< l.d.	34,514	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,485	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	99,349
F16m592	-62	Cpy	34,968	29,068	< l.d.	< l.d.	34,295	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,451	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	99,271
F16m592	-62	Cpy	34,59	29,337	< l.d.	< l.d.	34,508	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,404	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	99,107
F16m592	-62	Cpy	34,484	29,299	< l.d.	< l.d.	33,933	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,441	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	98,631
F16m592	-62	Cpy	34,522	29,151	< l.d.	< l.d.	33,969	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,418	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	98,236
F16m592	-62	Cpy	34,771	29,07	< l.d.	< l.d.	34,241	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,588	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	98,85
F16m592	-62	Cpy	34,747	28,386	< l.d.	< l.d.	34,065	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,366	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	98,028
F26m861	-291	Cpy	34,841	29,181	< l.d.	< l.d.	34,272	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	98,929
F26m861	-291	Cpy	34,992	28,859	< l.d.	< l.d.	34,574	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,441	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	98,917
F26m861	-291	Cpy	34,596	29,048	< l.d.	< l.d.	34,358	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,452	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	98,891
F26m861	-291	Cpy	34,565	28,986	< l.d.	< l.d.	33,868	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,477	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	98,289
F26m861	-291	Cpy	34,989	29,197	< l.d.	< l.d.	34,037	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,395	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	98,835
F26m861	-291	Cpy	34,83	28,969	< l.d.	< l.d.	33,983	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,402	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	98,508
F26m861	-291	Cpy	34,796	28,653	< l.d.	< l.d.	34,077	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,524	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	98,22
F26m861	-291	Cpy	35,091	28,97	< l.d.	< l.d.	34,261	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,496	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	99,149
B37A	510	Gn	13,732	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	89,8	< l.d.	103,805
B37A	510	Gn	13,974	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	86,305	< l.d.	100,706
B37A	510	Gn	14,448	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	84,616	< l.d.	99,83
B37A	510	Gn	13,972	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	87,92	< l.d.	102,67
B37A	510	Gn	13,608	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	90,481	< l.d.	104,976
B37A	510	Gn	13,918	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	86,52	< l.d.	101,16
B37A	510	Gn	14,054	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,175	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,312	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	85,405	< l.d.	100,38
BOL26A	370	Gn	13,747	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	84,895	< l.d.	99,163
F16m230	360	Gn	13,384	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	83,919	< l.d.	97,94
F16m230	360	Gn	13,523	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	84,856	< l.d.	99,184
F16m592	-62	Gn	13,292	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,771	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	84,758	0,628	99,785
BOL26A	370	hox Fe	< l.d.	63,19	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,297	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	63,806
BOL26A	370	hox Fe	0,059	64,084	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	64,496
BOL26A	370	hox Fe	0,098	63,241	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,217	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	63,707
F26m861	-291	ox Fe	0,12	54,177	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	54,706
F26m861	-291	ox Fe	0,111	53,659	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	54,179
F26m861	-291	ox Fe	0,102	52,678	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	53,159
F16m230	360	Po	38,116	58,183	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,108	< l.d.	0,434	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	97,032

Tableau d'analyses à la sonde électronique pour le gisement de Bolcana

Echantillon	Zone	Alt.	S	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ge	As	Se	Mo	Ag	Sn	Sb	Te	Au	Hg	Pb	Bi	Total
B37A	C	510	53,731	44,636	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,575	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	99,441
B37A	C	510	54,169	44,685	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,586	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	99,717
B37A	C	510	53,211	43,954	0,432	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,551	< l.d.	0,764	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	99,276
B37A	I	510	53,682	44,703	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,088	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	99,193
B37A	M	510	53,389	44,575	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,095	< l.d.	0,557	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	98,853
B37A	M	510	54,718	44,821	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,712	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,452	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	101,069
B37A	M	510	53,098	44,345	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,081	< l.d.	0,677	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	98,423
B37A		510	53,808	44,965	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,675	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	99,939
B37A		510	54,07	44,599	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,632	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,398	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	100,086
B65D	C	520	53,724	44,959	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,579	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	99,675
B65D	C	520	53,649	44,553	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,304	< l.d.	0,562	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	99,352
B65D	C	520	54,219	44,455	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,493	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	99,424
B65D	I	520	53,719	44,618	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,659	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	99,392
B65D	M	520	53,854	44,525	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,726	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	99,434
BOL20	C	470	53,952	44,991	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	1,056	< l.d.	0,653	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	100,723
BOL20	C	470	53,132	44,985	< l.d.	< l.d.	0,115	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,512	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	99,003
BOL20		470	53,46	44,633	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,375	< l.d.	0,627	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	99,211
BOL20		470	53,474	44,722	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,374	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	98,817
BOL20		470	52,351	44,558	< l.d.	< l.d.	0,498	< l.d.	< l.d.	1,691	< l.d.	0,723	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	100,094
BOL26A	C	370	53,975	45,483	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,329	< l.d.	0,411	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	100,571
BOL26A	I	370	53,801	45,547	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,592	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	100,202
BOL26A	I	370	53,437	45,425	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,168	< l.d.	0,438	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	99,733
BOL26A	I	370	53,411	45,408	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,73	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	99,958
BOL26A	I	370	53,517	45,559	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,752	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	100,159
BOL26A	I	370	53,691	45,184	< l.d.	< l.d.	0,158	< l.d.	< l.d.	0,341	< l.d.	0,547	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	100,219
BOL26A	I	370	53,348	45,274	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,505	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	99,431
BOL26A	M	370	54,507	45,228	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,526	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	100,35

Tableau d'analyses à la sonde électronique pour le gisement de Bolcana

Echantillon	Zone	Alt.	S	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ge	As	Se	Mo	Ag	Sn	Sb	Te	Au	Hg	Pb	Bi	Total
F16m230	C	360	53,57	44,851	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,597	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	99,341
F16m230	M	360	53,861	45,003	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,077	< l.d.	0,475	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,343	99,939
F16m230		360	53,42	45,119	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,437	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	99,113
F16m230		360	52,905	45,539	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,558	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	99,452
F16m230		360	53,456	45,366	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,493	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	99,685
F16m230		360	53,34	44,71	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,16	< l.d.	0,717	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	99,307
F16m592	C	-62	53,173	45,165	< l.d.	0,046	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,559	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	99,133
F16m592	C	-62	53,073	44,5	< l.d.	< l.d.	0,752	0,096	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,568	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	99,387
F16m592	C	-62	53,332	45,427	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,652	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	99,783
F16m592	C	-62	53,533	45,311	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,089	< l.d.	0,517	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	99,773
F16m592	I	-62	53,12	44,993	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,615	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	99,247
F16m592	M	-62	52,706	44,581	< l.d.	< l.d.	0,106	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,496	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	98,112
F16m592	M	-62	53,487	44,773	< l.d.	< l.d.	0,419	< l.d.	< l.d.	0,089	< l.d.	0,542	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	99,84
F16m592	M	-62	53,402	45,346	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,1	< l.d.	0,67	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	99,757
F16m592	M	-62	53,766	45,206	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,704	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	99,979
F16m592		-62	52,426	45,034	0,073	0,041	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,557	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	98,476
F26m861	C	-291	53,588	45,525	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,447	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,294	100,11
F26m861	C	-291	53,628	45,462	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,534	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	99,735
F26m861	I	-291	53,409	45,501	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,149	< l.d.	0,593	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	99,903
F26m861	M	-291	53,313	45,296	< l.d.	< l.d.	0,126	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,517	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	99,801
F26m861	M	-291	53,097	45,331	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,587	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	99,341
F26m861		-291	52,944	45,133	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,54	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	98,827
F26m861		-291	53,673	45,279	< l.d.	< l.d.	0,072	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,668	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	100,093
F26m861		-291	52,718	45,212	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,783	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	98,976
F26m861		-291	53,145	45,441	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,427	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	99,354
F26m861		-291	53,655	44,852	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,167	< l.d.	0,726	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	99,602
F26m861		-291	53,116	45,066	< l.d.	< l.d.	0,135	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,425	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	98,918

Echantillon	Min.	Alt.	S	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ge	As	Se	Mo	Ag	Sn	Sb	Te	Au	Hg	Pb	Bi	Total
B37A	sph	510	33,336	0,729	< l.d.	< l.d.	< l.d.	64,521	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,46	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	99,266
B37A	sph	510	33,345	3,617	< l.d.	< l.d.	3,958	57,048	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	98,415
B37A	sph	510	34,322	0,367	< l.d.	< l.d.	< l.d.	63,858	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	99,035
B37A	sph	510	34,115	0,615	< l.d.	< l.d.	0,123	64,247	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,419	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	99,647
BOL20	tetr	470	24,841	6,824	< l.d.	< l.d.	35,468	0,475	< l.d.	3,003	< l.d.	< l.d.	3,507	< l.d.	27,2	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	101,841
BOL20	tetr	470	25,059	5,201	< l.d.	< l.d.	35,82	2,74	< l.d.	4,518	< l.d.	< l.d.	2,706	< l.d.	26,09	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	102,796
BOL20		470	49,414	37,238	< l.d.	< l.d.	7,254	0,45	< l.d.	3,221	< l.d.	0,503	< l.d.	< l.d.	4,579	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	102,882
BOL20		470	37,185	24,708	< l.d.	< l.d.	19,832	1,501	< l.d.	1,664	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	14,869	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	100,662
BOL26A		370	26,16	1,768	< l.d.	< l.d.	54,731	2,534	< l.d.	0,464	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	10,27	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	96,279

Tableau d'analyses à la sonde électronique pour le gisement de Bolcana

Ech.	Zone	Alt.	S	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ge	As	Se	Mo	Ag	Sn	Sb	Te	Au	Hg	Pb	Bi	Total
3365B		-140	53,139	45,109	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,703	< l.d.	0,511	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	99,684
3366		-140	53,686	45	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,13	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,814	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	99,812
3366		-140	53,25	44,836	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,57	< l.d.	0,583	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	99,616
3366		-140	53,193	44,815	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,114	< l.d.	0,695	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	99,064
3366		-140	53,399	44,459	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,128	< l.d.	0,433	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	98,886
3365B	M	-140	53,275	45,385	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,564	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	99,508
3365B		-140	53,093	45,091	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,7	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	99,243
3375C		-40	53,498	45,283	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,167	< l.d.	0,667	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	99,992
3375C		-40	53,48	45,064	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,632	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	99,395
3375C		-40	53,474	45,021	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,648	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	99,451
3375C		-40	52,527	44,937	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	1,429	< l.d.	0,71	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	99,747
3375C		-40	52,839	45,045	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,092	< l.d.	0,496	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	98,67
BOL50	C		52,271	43,601	< l.d.	0,044	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,344	< l.d.	0,637	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	97,148
BOL50	C		53,044	44,137	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	1,336	< l.d.	0,474	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	99,415
BOL50	C		53,193	44,336	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,571	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	98,585
BOL50	I		53,007	44,25	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	1,823	< l.d.	0,542	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	99,866
BOL50	M		51,738	43,703	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,482	< l.d.	0,852	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	97,24
BOL50			53,16	44,592	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,637	< l.d.	0,583	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	99,36
BOL50			53,253	44,913	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,543	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	99,369
BOL60A	C		54,077	44,898	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,731	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	99,789
BOL60A	C		54,313	44,756	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,093	< l.d.	0,736	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	100,364
BOL60A	C		54,035	44,481	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,091	< l.d.	0,525	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	99,434
BOL60A	I		54,1	44,543	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,558	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	99,309
BOL60A	M		54,194	44,7	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,47	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	99,587
BOL60A	M		53,805	44,523	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,164	< l.d.	0,484	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	99,464
BOL60A	M		53,79	44,026	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,153	< l.d.	0,63	0,178	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	99,362
BOL60A			53,609	44,526	< l.d.	< l.d.	0,089	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,642	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,322	99,366
BOL60A			54,357	44,444	< l.d.	< l.d.	0,155	< l.d.	< l.d.	0,112	< l.d.	0,671	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	100,226
BOL60A			54,135	43,76	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,453	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	98,643
BOL60A			53,532	44,306	< l.d.	< l.d.	0,089	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,58	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	98,8
BOL60A			54,223	44,748	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,572	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	100,052
BOL60A			54,118	44,869	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,092	< l.d.	0,673	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	99,924
VM50A	C		53,334	44,458	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,558	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	98,705
VM50A	C		53,211	44,983	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,145	< l.d.	0,645	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	99,168
VM50A	C		53,844	44,413	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,098	< l.d.	0,432	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	99,172
VM50A	M		53,521	44,461	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,465	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	98,679
VM50A	M		52,758	44,144	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,514	< l.d.	0,577	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	98,415

Tableau d'analyses à la sonde électronique pour le gisement de Magura

Ech.	Min.	Alt.	S	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ge	As	Se	Mo	Ag	Sn	Sb	Te	Au	Hg	Pb	Bi	Total
BOL60A			25,994	0,928	< l.d.	< l.d.	36,247	6,696	< l.d.	2,968	< l.d.	< l.d.	0,388	< l.d.	26,472	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	100,298
BOL60A			25,511	2,799	< l.d.	< l.d.	33,447	4,318	< l.d.	2,246	< l.d.	< l.d.	5,196	< l.d.	26,657	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	100,736
3365B	Cpy	-140	34,742	29,367	< l.d.	< l.d.	34,291	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,511	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	99,058
3365B	Cpy	-140	34,482	29,27	< l.d.	< l.d.	34,275	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,399	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	98,824
3365B	Cpy	-140	35,541	28,049	< l.d.	< l.d.	33,743	0,248	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,522	< l.d.	< l.d.	0,428	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	98,762
3365B	Cpy	-140	35,25	28,761	< l.d.	< l.d.	33,686	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,485	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	98,533
3375C	Cpy	-40	35,009	28,843	< l.d.	< l.d.	34,327	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,501	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	98,84
3375C	Cpy	-40	34,702	29,16	< l.d.	< l.d.	34,54	0,209	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,594	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	99,476
3375C	Cpy	-40	35,099	29,251	< l.d.	< l.d.	34,413	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,326	99,712
3375C	Cpy	-40	34,707	29,198	< l.d.	< l.d.	34,076	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,601	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	98,849
BOL60A	Cpy		35,337	29,012	< l.d.	< l.d.	33,947	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,539	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	99,526
BOL60A	Cpy		35,886	28,571	< l.d.	< l.d.	33,666	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,544	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	99,037
BOL60A	Cpy		35,878	28,168	< l.d.	< l.d.	33,69	< l.d.	< l.d.	0,134	< l.d.	0,631	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	98,651
BOL60A	Cpy		35,597	28,278	< l.d.	< l.d.	33,529	< l.d.	< l.d.	0,131	< l.d.	0,408	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	98,265
BOL60A	Cpy		35,456	28,527	< l.d.	< l.d.	33,76	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,44	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	98,621
BOL60A	Cpy		35,114	27,883	< l.d.	< l.d.	33,324	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,427	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	97,122
BOL60A	Cpy		34,852	27,112	< l.d.	< l.d.	32,713	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,356	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	95,31
BOL60A	Cpy		35,528	27,786	< l.d.	< l.d.	33,119	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,427	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	97,193
3366	Gn	-140	13,706	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	84,465	< l.d.	98,634
3366	Gn	-140	13,954	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	85,319	< l.d.	100,29
3366	Gn	-140	13,765	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	87,877	< l.d.	102,141
3366	Gn	-140	13,533	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	85,644	< l.d.	99,831
3366	Gn	-140	13,822	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	86,748	< l.d.	100,858
3366	Gn	-140	13,853	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	86,083	< l.d.	100,299
3366	Gn	-140	13,737	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,247	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	86,26	< l.d.	100,854
3366	Gn	-140	13,648	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	86,515	< l.d.	100,571
3366	Gn	-140	13,533	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	86,688	< l.d.	100,632
3365B	Gn	-140	13,878	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	87,564	< l.d.	102,076
3365B	Gn	-140	14,021	0,448	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	88,723	< l.d.	103,838
3375C	Gn	-40	13,85	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	85,529	< l.d.	99,825
3375C	Gn	-40	13,76	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,319	82,221	< l.d.	96,644
3375C	Gn	-40	13,576	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,275	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	84,377	< l.d.	98,499
3375C	Gn	-40	13,862	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	84,86	< l.d.	99,059
3375C	Gn	-40	13,511	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	83,436	< l.d.	97,384

Tableau d'analyses à la sonde électronique pour le gisement de Magura

Ech.	Min.	Alt.	S	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ge	As	Se	Mo	Ag	Sn	Sb	Te	Au	Hg	Pb	Bi	Total
3365B	Mar	-140	52,897	45,692	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,705	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	99,661
3365B	Mar	-140	51,355	43,696	< l.d.	< l.d.	1,1	< l.d.	< l.d.	3,77	< l.d.	0,508	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	100,522
3365B	Mar	-140	52,743	45,617	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,174	< l.d.	0,627	0,197	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	99,786
3365B	Mar	-140	53,1	44,838	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,437	< l.d.	0,718	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	99,537
3365B	Mar	-140	52,639	45,126	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,193	< l.d.	0,818	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	98,941
3365B	Mar	-140	53,235	45,041	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,632	< l.d.	0,743	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	99,944
3365B	Mar	-140	53,074	44,938	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,173	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	98,86
3365B	Mar	-140	53,448	44,594	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,343	< l.d.	0,505	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	99,316
3365B	Mar	-140	53,236	44,718	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,478	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	99,195
3365B	Mar	-140	53,034	44,978	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,404	< l.d.	0,664	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	99,702
VM50A	Mar		52,855	44,876	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,492	< l.d.	0,658	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	99,033
3366	Sph	-140	33,719	1,455	< l.d.	< l.d.	0,901	62,885	< l.d.	0,129	< l.d.	0,652	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	99,992
3366	Sph	-140	33,291	0,931	< l.d.	< l.d.	0,296	63,659	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,561	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	98,738
3365B	Sph	-140	33,119	2,191	< l.d.	< l.d.	0,11	62,378	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,435	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	98,463
3365B	Sph	-140	33,189	1,207	< l.d.	< l.d.	< l.d.	63,992	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	99,118
3365B	Sph	-140	33,522	0,278	< l.d.	< l.d.	< l.d.	64,86	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,39	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	99,24
3375C	Sph	-40	33,689	0,682	< l.d.	< l.d.	< l.d.	64,66	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,527	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	99,928
3375C	Sph	-40	33,494	0,29	< l.d.	< l.d.	< l.d.	65,217	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,4	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	99,629
3375C	Sph	-40	33,025	1,835	< l.d.	< l.d.	< l.d.	64,113	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	99,6
3375C	Sph	-40	33,231	0,144	< l.d.	< l.d.	< l.d.	65,451	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,46	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	99,609

Tableau d'analyses à la sonde électronique pour le gisement de Magura

Ech.	Zone	Alt.	S	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ge	As	Se	Mo	Ag	Sn	Sb	Te	Au	Hg	Pb	Bi	Total
F3m150	C	440	53,021	44,504	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,43	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	98,52
F3m150	I	440	53,694	44,876	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,681	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	99,321
F3m150	M	440	53,176	45,01	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,671	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	99,151
F3m150	M	440	53,132	44,65	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,587	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	98,511
F3m150		440	53,112	45,368	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,63	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,205	< l.d.	< l.d.	99,781
F3m150		440	53,099	45,149	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,107	< l.d.	0,717	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	99,288
F3m150		440	52,389	44,745	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,624	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	98,015
F3m150		440	53,2	45,39	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,445	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	99,464
F3m150		440	50,593	42,811	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,617	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	94,278

Tableau d'analyses à la sonde électronique pour l'ophiolite

Ech.	Zone	Alt.	S	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ge	As	Se	Mo	Ag	Sn	Sb	Te	Au	Hg	Pb	Bi	Total
3514		210	53,485	45,021	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,574	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	99,407
3514		210	53,217	45,008	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,496	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	98,91
3514		210	53,796	45,12	< l.d.	< l.d.	0,094	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,682	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,323	100,119
BOL1a	C	370	53,454	44,77	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,507	< l.d.	0,571	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	99,644
BOL1a	C	370	53,248	45,516	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,46	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	99,452
BOL1a	I	370	53,644	44,702	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,112	< l.d.	0,778	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	99,332
BOL1a	M	370	53,784	44,712	< l.d.	< l.d.	0,066	< l.d.	< l.d.	0,231	< l.d.	0,426	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	99,447
BOL1a	M	370	52,92	44,057	< l.d.	< l.d.	0,081	< l.d.	< l.d.	1,686	< l.d.	0,437	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	99,461
BOL1a	M	370	53,741	45,25	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,559	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	99,74
BOL1a		370	53,663	44,368	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,691	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	99,272
BOL1a		370	53,41	44,963	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,419	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	99,209
BOL1a		370	53,699	44,692	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,287	< l.d.	0,542	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	99,437
BOL1a		370	52,99	44,775	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,605	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	98,79
BOL1a		370	53,598	44,631	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,399	< l.d.	0,397	< l.d.	< l.d.	0,465	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	99,931
BOL1a		370	52,799	45,162	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,538	< l.d.	0,475	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	99,254
BOL1a		370	53,196	44,97	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,277	< l.d.	0,495	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	98,979
BOL1a		370	53,326	45,12	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,18	< l.d.	0,622	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	99,497
BOL1a		370	52,247	43,684	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,262	< l.d.	0,877	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	97,411
BOL1a		370	52,772	44,543	< l.d.	< l.d.	0,117	< l.d.	< l.d.	1,44	< l.d.	0,612	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	99,669
BOL23A	C	370	53,458	44,57	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,498	< l.d.	0,563	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	99,469
BOL23A	C	370	53,217	45,33	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,615	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	99,311
BOL23A	C	370	53,188	45,109	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,528	< l.d.	0,754	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	99,69
BOL23A	C	370	51,843	44,657	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	1,917	< l.d.	0,598	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	99,522
BOL23A	I	370	53,176	45,163	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,468	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	99,011
BOL23A	M	370	52,506	44,827	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,125	< l.d.	0,737	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	98,411
BOL23A	M	370	52,855	45,266	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	98,623
BOL23A		370	52,949	44,859	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,513	< l.d.	0,605	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	99,151
BOL23A		370	52,727	44,753	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,67	< l.d.	0,689	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	99,345
BOL23c	C	370	53,185	44,646	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,739	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	98,852
BOL23c		370	52,948	44,536	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,384	< l.d.	0,504	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	98,64
BOL23c		370	53,798	44,505	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	1,165	< l.d.	0,655	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	100,585
BOL23c		370	53,175	44,439	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,664	< l.d.	0,573	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	99,07
BOL23c		370	53,118	44,527	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	1,141	< l.d.	0,623	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	99,755
BOL24	C	370	53,692	45,491	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,54	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	99,87
BOL24	C	370	53,68	44,569	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,561	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	99,034
BOL24	C	370	54,123	44,812	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,128	< l.d.	0,589	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	100,067
BOL24	I	370	53,485	45,373	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,717	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	99,844
BOL24	M	370	53,564	44,956	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,084	< l.d.	0,69	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	99,714
BOL9		370	53,58	43,857	< l.d.	< l.d.	0,1	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,645	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	98,572
BOL9		370	52,387	44,388	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,684	< l.d.	0,599	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	98,372
BOL9		370	53,543	45,149	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,437	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,599	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	99,831
BOL9		370	53,754	45,239	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,101	< l.d.	0,822	< l.d.	0,642	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	100,753
BOL9		370	53,831	44,738	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,55	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	99,284
BOL9		370	53,72	44,163	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	1,041	< l.d.	0,662	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	99,842

Tableau d'analyses à la sonde électronique pour le gisement de Troita

Ech.	Min.	Alt.	S	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ge	As	Se	Mo	Ag	Sn	Sb	Te	Au	Hg	Pb	Bi	Total
3514	Sph	210	33,69	0,396	< l.d.	< l.d.	< l.d.	64,587	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	99,176
3514	Sph	210	33,418	0,4	< l.d.	< l.d.	< l.d.	64,225	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,551	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	98,691
3514	Sph	210	33,474	2,743	< l.d.	< l.d.	0,12	62,422	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	99,653
3514	Sph	210	33,431	1,503	< l.d.	< l.d.	< l.d.	63,709	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	99,2
BOL1a	Sph	370	32,734	0,565	< l.d.	< l.d.	< l.d.	62,287	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,535	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	96,64
BOL1a	Sph	370	32,563	1,537	< l.d.	< l.d.	0,727	59,844	< l.d.	0,156	< l.d.	0,398	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	95,273
BOL23A	Sph	370	32,953	0,534	< l.d.	< l.d.	0,214	61,762	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,484	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	96,139
BOL23A	Sph	370	33,432	0,362	< l.d.	< l.d.	0,288	62,087	< l.d.	0,115	< l.d.	0,564	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	96,936
BOL23c	Sph	370	32,849	0,435	< l.d.	< l.d.	< l.d.	65,218	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,381	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	99,17
BOL23c	Sph	370	32,916	0,529	< l.d.	< l.d.	0,412	64,484	< l.d.	0,496	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	99,3
BOL9	Sph	370	33,079	0,164	< l.d.	< l.d.	< l.d.	64,133	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	98,024
BOL9	Sph	370	33,311	0,168	< l.d.	< l.d.	< l.d.	64,412	< l.d.	0,502	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	98,905
BOL9	Sph	370	32,899	0,153	< l.d.	< l.d.	< l.d.	64,382	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,569	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	98,114
BOL9	Sph	370	32,664	0,76	< l.d.	< l.d.	0,504	62,478	< l.d.	1,298	< l.d.	0,438	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	98,28
BOL9	Sph	370	33,237	0,076	< l.d.	< l.d.	< l.d.	64,426	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	98,254
BOL9	Sph	370	33,138	0,332	< l.d.	< l.d.	< l.d.	63,817	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,441	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	97,885
BOL9	Sph	370	32,943	0,303	< l.d.	< l.d.	< l.d.	63,931	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,503	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	98,034
BOL9	Sph	370	32,966	0,425	< l.d.	< l.d.	0,176	64,113	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,479	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	98,182
BOL9	Sph	370	32,868	0,107	< l.d.	< l.d.	< l.d.	63,427	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,614	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	97,122
BOL9	Tetr	370	24,904	1,07	< l.d.	< l.d.	34,635	6,248	< l.d.	4,28	< l.d.	0,357	4,412	< l.d.	25,053	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	101,126
BOL9	Tetr	370	24,371	0,918	< l.d.	< l.d.	34,415	6,434	< l.d.	2,947	< l.d.	0,384	4,409	< l.d.	25,589	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	99,567
BOL1a	Tetr	370	26,446	1,807	< l.d.	< l.d.	39,151	6,987	< l.d.	8,581	< l.d.	0,466	< l.d.	< l.d.	20,306	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	104,107
3514		210	24,096	2,175	< l.d.	< l.d.	27,261	4,981	< l.d.	2,666	< l.d.	< l.d.	15,038	< l.d.	25,4	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	102,403
BOL24	Brn	370	18,942	< l.d.	< l.d.	< l.d.	11,707	< l.d.	< l.d.	1,517	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	23,061	< l.d.	< l.d.	< l.d.	40,746	< l.d.	96,818
BOL24	Brn	370	18,255	< l.d.	< l.d.	< l.d.	11,449	< l.d.	< l.d.	1,082	< l.d.	0,381	< l.d.	< l.d.	22,69	< l.d.	< l.d.	< l.d.	39,864	< l.d.	94,253
BOL9	Brn	370	19,633	< l.d.	< l.d.	< l.d.	12,847	< l.d.	< l.d.	1,378	< l.d.	0,421	< l.d.	< l.d.	24,394	< l.d.	< l.d.	< l.d.	41,82	< l.d.	100,641
BOL9	Brn	370	20,31	< l.d.	< l.d.	< l.d.	12,84	0,224	< l.d.	1,772	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	23,741	< l.d.	< l.d.	< l.d.	41,825	< l.d.	101,311
3514	Cpy	210	35,424	29,133	< l.d.	< l.d.	34,012	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	98,829
BOL1a	Cpy	370	34,778	28,976	< l.d.	< l.d.	33,474	< l.d.	< l.d.	0,633	< l.d.	0,416	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	98,423
BOL1a	Cpy	370	35,765	28,88	< l.d.	< l.d.	33,629	< l.d.	< l.d.	0,952	< l.d.	0,404	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	99,895
BOL1a	Cpy	370	34,844	29,179	< l.d.	< l.d.	33,925	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,758	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	98,893
BOL1a	Cpy	370	34,932	29,045	< l.d.	< l.d.	34,046	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,35	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	98,629
3514	Gn	210	13,966	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	82,979	< l.d.	97,462
3514	Gn	210	13,72	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,306	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	83,918	< l.d.	98,107
3514	Gn	210	13,894	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	84,601	< l.d.	98,781
3514	Gn	210	13,636	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	84,234	< l.d.	98,783
BOL1a	Gn	370	13,657	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,38	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	86,021	< l.d.	100,476
BOL1a	Gn	370	13,807	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	86,419	< l.d.	100,648
BOL1a	Gn	370	13,642	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	85,528	< l.d.	99,74
BOL1a	Gn	370	13,562	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,424	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	86,173	< l.d.	100,509
BOL23A	Gn	370	13,831	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,73	< l.d.	0,371	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	87,404	< l.d.	102,727
BOL23A	Gn	370	13,515	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	85,466	< l.d.	99,558
BOL23A	Gn	370	13,661	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,181	< l.d.	0,395	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	86,517	< l.d.	100,99
BOL23A	Gn	370	13,548	0,23	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	86,164	< l.d.	100,543
BOL23A	Gn	370	13,536	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,118	< l.d.	0,322	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	86,215	< l.d.	100,314
BOL23c	Gn	370	13,663	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,115	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	85,787	< l.d.	99,836
BOL23c	Gn	370	13,709	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	1,163	< l.d.	0,334	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	87,016	< l.d.	102,834
BOL9	Gn	370	13,515	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	86,641	< l.d.	100,803
BOL9	Gn	370	13,531	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,209	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	87,951	< l.d.	102,163
BOL9	Gn	370	13,364	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,851	0,145	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	85,546	< l.d.	100,361
BOL9	Gn	370	13,713	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,301	85,965	< l.d.	100,229

Tableau d'analyses à la sonde électronique pour le gisement de Magura

Echantillon	Minéral	c/s ^{206}Pb	$^{206}Pb/^{204}Pb$	Error	$^{207}Pb/^{204}Pb$	Error	$^{208}Pb/^{204}Pb$	Error	$^{207}Pb/^{206}Pb$	error	$^{208}Pb/^{206}Pb$	error
F16/575	Pyrite	120309	**18,6181**	0,6321	**14,9031**	0,703	**39,5682**	2,4999	**0,7461**	1,87E-02	**2,0171**	9,65E-02
F16/575	Pyrite	53442	**18,7721**	8,06E-02	**13,4612**	6,75E-02	**39,3063**	0,2129	**0,7172**	2,35E-03	**2,1032**	1,13E-02
F16/592	Pyrite	37979	**18,356**	9,35E-02	**14,2474**	9,64E-02	**37,5441**	0,2378	**0,7745**	3,78E-03	**2,0615**	1,30E-02
F16/690	Pyrite	5423	**17,8604**	0,3707	**14,2893**	0,386	**37,0751**	0,9829	**0,7625**	1,64E-02	**2,0828**	5,44E-02
F16/230	Pyrite	1329	**18,4211**	0,309	**14,2805**	0,2598	**37,8261**	0,756	**0,7755**	1,01E-02	**2,0582**	4,10E-02
Bol 20	Pyrite	58042	**18,4617**	0,2584	**15,4963**	0,2553	**38,4535**	0,6198	**0,8358**	1,06E-02	**2,0536**	3,54E-02
Bol 20	Pyrite	38368	**18,7042**	6,77E-02	**15,6377**	6,90E-02	**38,4322**	0,1903	**0,835**	2,99E-03	**2,0457**	9,34E-03
3355	Pyrite	7165	**18,6134**	0,1661	**15,4825**	0,17	**38,6121**	0,4903	**0,8351**	4,77E-03	**2,0584**	1,95E-02
F26/792	Pyrite	6392	**19,852**	1,0012	**17,7597**	1,5423	**42,1987**	3,1564	**0,8243**	3,99E-02	**2,0657**	0,1322
Bol 13	Pyrite	3437	**18,266**	0,175	**15,6044**	0,1998	**38,4837**	0,4513	**0,8477**	7,24E-03	**2,0928**	2,43E-02
Bol 13	Pyrite	2843	**18,5871**	0,2085	**15,6451**	0,2006	**38,2275**	0,4645	**0,838**	6,26E-03	**2,0707**	2,22E-02
F26/792	Pyrite	2585	**18,4498**	0,2333	**15,454**	0,2363	**38,621**	0,6255	**0,8336**	6,75E-03	**2,0648**	2,38E-02
F17/540	Pyrite	1370	**18,0648**	0,1573	**15,2794**	0,1672	**37,1786**	0,4593	**0,8368**	5,77E-03	**2,0697**	1,66E-02
Bol 16	Pyrite	409	**18,3571**	0,4555	**14,5764**	0,5131	**35,9042**	1,49	**0,7918**	1,80E-02	**1,9607**	6,26E-02
F11/309,5	Pyrite	321	**18,1958**	0,2423	**15,3928**	0,2176	**38,5327**	0,7103	**0,8524**	7,49E-03	**2,1085**	1,97E-02

Tableau d'analyses Pb/Pb à la microsonde ionique pour le gisement de Bolcana

Echantillon	Minéral	c/s ^{206}Pb	$^{206}Pb/^{204}Pb$	Error	$^{207}Pb/^{204}Pb$	Error	$^{208}Pb/^{204}Pb$	Error	$^{207}Pb/^{206}Pb$	error	$^{208}Pb/^{206}Pb$	error
Bol 9	Galène	222698	**19,0946**	2,10E-02	**15,9692**	2,07E-02	**40,7817**	6,37E-02	**0,8367**	8,62E-04	**2,1382**	3,06E-03
Bol 1	Galène	175127	**18,5002**	1,26E-02	**15,4933**	1,25E-02			**0,8376**	3,05E-04	**2,0666**	9,92E-04
Bol 9	Galène	174350	**18,6023**	2,78E-02	**15,5014**	2,89E-02	**38,1773**	5,77E-02	**0,8335**	9,31E-04	**2,0531**	3,66E-03
Bol 1	Galène	136988	**18,512**	1,43E-02	**15,5002**	1,25E-02			**0,8367**	3,34E-04	**2,0646**	8,47E-04
Bol 9	Galène	121438	**19,1455**	1,51E-02	**16,014**	1,28E-02	**40,8198**	4,73E-02	**0,8358**	4,04E-04	**2,1286**	1,46E-03
Bol 23	Galène	186509	**18,5496**	1,15E-02	**15,4797**	1,22E-02	**38,1599**	2,91E-02	**0,8341**	6,43E-04	**2,0569**	1,55E-03
Bol 23	Galène	186380	**18,5795**	1,49E-02	**15,5183**	1,18E-02	**38,2204**	2,83E-02	**0,8347**	5,20E-04	**2,057**	1,50E-03
3514A	Galène	162825	**18,5334**	1,13E-02	**15,4774**	1,06E-02	**38,1238**	3,34E-02	**0,8348**	4,36E-04	**2,0564**	1,11E-03
3514A	Galène	156512	**18,5219**	1,96E-02	**15,4416**	1,11E-02	**38,071**	2,97E-02	**0,8347**	5,05E-04	**2,0576**	1,44E-03
Bol 2A	Pyrite	127068	**18,4989**	7,83E-02	**15,4292**	8,01E-02	**38,086**	0,1836	**0,8341**	2,50E-03	**2,0558**	9,47E-03
Bol 1	Pyrite	89806	**18,4835**	0,1275	**15,5031**	0,1407	**38,356**	0,4218	**0,8308**	5,89E-03	**2,0679**	1,97E-02
Bol 2A	Pyrite	76134	**18,7437**	0,1064	**15,6047**	0,1219	**38,170**	0,33	**0,834**	5,68E-03	**2,028**	1,65E-02
Bol 9	Pyrite	19379	**18,5182**	4,14E-02	**15,4117**	3,01E-02	**38,0671**	9,50E-02	**0,8311**	1,43E-03	**2,0513**	5,25E-03
Bol 2A	Pyrite	9943	**19,1434**	0,3876	**15,9892**	0,4023	**38,339**	1,2791	**0,859**	2,05E-02	**2,0121**	4,91E-02
Bol 23	Pyrite	26947	**18,646**	6,11E-02	**15,5101**	6,58E-02	**38,3457**	0,1908	**0,8331**	1,84E-03	**2,055**	7,29E-03
3514A	Pyrite	11649	**18,3754**	0,1943	**15,5984**	0,1971	**37,7688**	0,5529	**0,8494**	8,69E-03	**2,0798**	2,72E-02
Bol 23	Pyrite	8603	**18,4387**	6,31E-02	**15,3904**	6,94E-02	**37,6553**	0,1803	**0,8342**	2,03E-03	**2,0482**	6,46E-03
Bol 24	Pyrite	5185	**18,4535**	0,3623	**15,4752**	0,2723	**36,4895**	0,6963	**0,8239**	1,16E-02	**1,8918**	5,14E-02
Bol 9	Pyrite	2475	**18,4299**	0,2117	**15,6686**	0,179	**38,7367**	0,4127	**0,84**	7,37E-03	**2,0874**	2,07E-02
Bol 24	Pyrite	2086	**17,6326**	0,2168	**14,8704**	0,2209	**36,8414**	0,5914	**0,8381**	8,13E-03	**2,0751**	2,09E-02
Bol 24	Pyrite	1410	**19,5276**	0,7759	**15,2408**	0,6677	**35,5684**	1,2764	**0,781**	1,57E-02	**1,8837**	5,56E-02

Tableau d'analyses Pb/Pb à la microsonde ionique pour le gisement de Troita

Echantillon	Minéral	c/s ^{206}Pb	$^{206}Pb/^{204}Pb$	Error	$^{207}Pb/^{204}Pb$	Error	$^{208}Pb/^{204}Pb$	Error	$^{207}Pb/^{206}Pb$	error	$^{208}Pb/^{206}Pb$	error
Bol 65	Galène	364324	**18,4864**	2,43E-02	**15,4206**	1,67E-02	**38,0677**	4,35E-02	**0,8356**	8,04E-04	**2,0585**	2,68E-03
Bol 65	Galène	323603	**18,5527**	1,83E-02	**15,4914**	1,53E-02	**38,1906**	4,06E-02	**0,836**	8,87E-04	**2,058**	2,64E-03
3365B	Galène	177086	**18,456**	2,23E-02	**15,3752**	1,67E-02	**37,7782**	5,58E-02	**0,8347**	5,96E-04	**2,0531**	2,52E-03
Bol 56	Galène	170694	**18,494**	1,45E-02	**15,4471**	1,28E-02	**38,0172**	4,25E-02	**0,8344**	5,03E-04	**2,0554**	2,23E-03
Bol 56	Galène	139692	**18,4581**	1,88E-02	**15,4348**	2,28E-02	**38,0726**	5,70E-02	**0,8365**	7,61E-04	**2,0643**	2,12E-03
Bol 65	Pyrite	16339	**18,4785**	0,1692	**15,2459**	0,1408	**38,096**	0,4077	**0,8292**	6,72E-03	**2,047**	2,14E-02
Bol 56	Pyrite	16142	**18,2994**	0,1699	**15,3597**	0,1413	**38,0516**	0,421	**0,8442**	6,11E-03	**2,0653**	1,92E-02
3365B	Pyrite	10104	**18,5967**	0,5399	**15,5157**	0,4903	**36,7114**	1,3045	**0,857**	1,71E-02	**2,0798**	6,78E-02
Bol 56	Pyrite	5100	**18,2573**	0,1561	**15,2245**	0,1446	**37,9475**	0,5451	**0,8344**	3,91E-03	**2,0847**	1,42E-02
3365B	Pyrite	393	**18,7553**	0,3801	**15,1668**	0,4129	**36,7683**	0,987	**0,8044**	1,33E-02	**1,9434**	3,28E-02

Tableau d'analyses Pb/Pb à la microsonde ionique pour le gisement de Magura

Porphyre	Type de minéral	$^{206}Pb/^{204}Pb$	$^{207}Pb/^{204}Pb$	$^{208}Pb/^{204}Pb$
Rosia Poieni	Polymetallic sulphides	18,668	15,628	38,557
Rosia Poieni	Polymetallic sulphides	18,672	15,635	38,583
Rosia Poieni	Polymetallic sulphides	18,658	15,638	38,53
Rosia Poieni	Galena	18,683	15, 637	38, 589
Valea Morii	Galena	18,678	15,645	38,641
Valea Morii	Galena	18,692	15,656	38,679
Valea Morii	Galena	18,685	15,649	38,657

VHMS	Type de minéral	$^{206}Pb/^{204}Pb$	$^{207}Pb/^{204}Pb$	$^{208}Pb/^{204}Pb$
Vorta	Galena	18,507	15,643	38,573
Dealul Mare	Galena	18,497	15,639	38,536

Epithermaux	Type de minéral	$^{206}Pb/^{204}Pb$	$^{207}Pb/^{204}Pb$	$^{208}Pb/^{204}Pb$
Baia de Aries	Galena	18,574	15,655	38,747
Coranda-breccia	Galena	18,74	15,659	38,709
Rosia Montana	Galena	18,62	15,649	38,715
Baita Craciunesti	Galena	18,698	15,634	38,597
Sacarimb	Nagyagite	18,686	15,613	38,484
Sacarimb	Galena	18,686	15,61	38,476
Larga	Galena	18,68	15,655	38,754
Coranda-R.sed	Galena	18,651	15,649	38,706
Bocsa	Galena	18,709	15,631	38,613
Trestia	Galena	18,697	15,631	38,571
Stanija	Altaite	18,648	15,655	38,714
Magura	Galena	18,703	15,638	38,605

Pannonien 8-10 Ma		$^{206}Pb/^{204}Pb$	$^{207}Pb/^{204}Pb$	$^{208}Pb/^{204}Pb$
andesite	Pietrei (Rosia Poieni)	18,99	15,599	38,378
amphibole andesite	Cirnic	18,988	15,599	38,38
amphibole andesite	Valea Hondol	18,707	15,594	38,25
quartz andesite	Piriul lui Avram	19,008	15,633	38,536

Sarmatien 11 Ma		$^{206}Pb/^{204}Pb$	$^{207}Pb/^{204}Pb$	$^{208}Pb/^{204}Pb$
Andésite-diorite	Valea Morii	18,75	15,61	38,335
andesite	Valea Arsului	19,074	15,69	38,818
andesite	Criscior	19,067	15,667	38,751
quartz andesite	Virsi (Rosia Poieni)	18,996	15,612	38,423
quartz andesite	Valea Ciinel	19,04	15,655	38,743
quartz andesite	Valea Piriul Mare	19,01	15,64	38,643

Badenien 14-16 Ma		$^{206}Pb/^{204}Pb$	$^{207}Pb/^{204}Pb$	$^{208}Pb/^{204}Pb$
dacite	Rosia Montana	18,635	15,672	38,8
dacite	La Brazi	19,02	15,64	38,657

Tableau de résultats Pb/Pb des gisements VHMS, porphyres et épithermaux ainsi que des roches encaissantes des Monts Apuseni (Marcoux et al. 2002).

Résumé

La région des monts Apuseni, au pied de la chaîne des Carpathes en Roumanie, comporte de nombreux gisements de type porphyre (Cu-Au) et épithermal neutre (Pb-Zn et Au ± Ag) liés à un volcanisme andésitique néogène. Afin de comprendre les relations existant entre les gisements de type porphyre et épithermal neutre, le porphyre de Bolcana a été étudié car il possède la particularité d'être bordé par un ensemble de filons épithermaux low-sulfidation minéralisés à Pb-Zn ± Au exploités au niveau des mines de Troita et de Magura.

Une étude structurale et une modélisation en 3D de ces différents gisements montrent que la géométrie et l'orientation des fractures et des veines minéralisées sont compatibles avec les directions d'extension régionale et la progression du NW vers le SE des différentes intrusions andésitiques de la région.

Dans le but d'établir de manière précise les relations temporelles entre les différents gisements du secteur, un développement méthodologique a permis de réaliser des datations, par l'utilisation du système isotopique Re-Os, directement sur la minéralisation sulfurée la plus ubiquiste du système : la pyrite. L'application de cette méthodologie sur les pyrites des minéralisations a ainsi permis d'obtenir un âge de 10,9 ± 1,9 Ma pour le porphyre. Les âges obtenus dans les systèmes épithermaux restent approximatifs car des perturbations du système isotopique Re-Os sont observées dans ces environnements plus superficiels.

Un fractionnement du rhénium avec un enrichissement important au niveau de la zone apicale du porphyre a été mis en évidence, et qui doit être sûrement relié à une zone d'ébullition maximale. Une répartition similaire des teneurs en arsenic des pyrites a pu y être observée.

Une caractérisation des sources des métaux a été réalisée à l'échelle du district en utilisant de manière croisée, sur pyrite et galène, deux systèmes isotopiques (Re-Os et Pb-Pb). L'osmium montre que le gisement de Troita possède une signature similaire au porphyre de Bolcana alors que les résultats obtenus pour le gisement de Magura indiquent que le système a subi des perturbations, interprétées comme liées à un lessivage des ophiolites encaissantes et une incorporation partielle de leur signature. Le plomb commun confirme ces données d'osmium avec une signature isotopique plus mantellique que celui de Troita.

Mots-clés: Re-Os, datation, source, système isotopique, gisement, métaux, sulfure, pyrite, porphyre, épithermal.

Abstract

Many porphyry-type (Cu-Au) and neutral epithermal (Pb-Zn and Au ± Ag) ore deposits are encountered in the region of the Apuseni Mountains, located at the foot of the Carpathian chain in the Western Romania. These deposits are related to a neogene andesitic volcanism. In order to demonstrate possible genetic relationships between the porphyry-type and neutral epithermal deposits, the Bolcana porphyry has been investigated since it is surrounded by a number of epithermal low-sulfidation veins with a Pb-Zn ± Au mineralisation. These veins are currently mined at the Troita and Magura sites.

A structural analysis and a 3D modelling pf these deposits indicate that the geometry and orientation of fractures and mineralized vein are consitent both with direction of regional extension and with a NW-Se pregression of the different andesitic intrusions.

In order to establish precisely the temporal relationship between the different ore deposits, a Re-Os dating method has been developped and applied on pyrite wich is ubiquitous in all of the deposits. This method enabled us to assign an age of 10.9 ± 1.9 Ma for the porphyry-hosted mineralization. The ages obtained for the epithermal systems are somewhat approximative as perturbations of the Re-Os system are observed for these environements.

A fractionation of rhenium responsible for a significant enrichment in this element for the apical zone of the porphyry has been demonstrated. This enrichment is most probably related to a maximum boiling event , which may also explain a similar enrichment in arsenic for the pyrite in the same zone.

The sources for the metals have been characterized at the district scale by combining two isotopic systems (Re-Os and Pb-Pb) on both pyrite and galena. The osmium data indicate that the Troita deposti has compostion which is similar to that of the Bolcana porphyry. In constrast the results obtained for the Magura deposits indicate the Re-OS system has in this case been perturbed due to a weathering of nearby ophiolites which probably contributed some osmium to the pyrite at Magura. Additional results obtained for common lead seem to confirm the osmium data, with an osmium isotopic composition which has a more important mantle-derived component than at Troita.

Key words: Re-Os, age, source, isotopic system, mineralization, metal, sulfide, pyrite, porphyry, epithermal.