Inclusions fluides et isotopes du soufre du gisement Cu–Au de Valea Morii (monts Apuseni, Roumanie) : un télescope porphyre–épithermal neutre ?

Fluid inclusions and sulphur isotopes of the Valea Morii ore deposit (Apuseni mountains, Romania): telescoping between porphyry and low-sulfidation epithermal ore deposits?

Anne-Sylvie André-Mayer^a, Jacques L. Leroy^a, Éric Marcoux^b and Catherine Lerouge^c

^a UMR G2R, université Henri-Poincaré, BP 239, 54506 Vandœuvre-lès-Nancy cedex, France

^b ISTO, université d'Orléans, 8, rue Léonard-de-Vinci, 45072 Orléans cedex 2, France

^c BRGM, REM/MESY, BP 6009, 45060 Orléans cedex 2, France

Résumé

Le gisement Cu–Au de Valea Morii (monts Apuseni, Roumanie) montre la superposition d'un gisement de type porphyre (Cu±Au) et d'un gisement épithermal neutre (Au). Les données microthermométriques et isotopiques du soufre, obtenues dans les deux types de veines minéralisées, traduisent un télescope entre ces deux minéralisations, qui peut être expliqué, soit par un phénomène d'érosion durant l'activité hydrothermale, soit par un effondrement de la partie supérieure du système hydrothermal.

Abstract

The Valea Morii Cu–Au ore deposit (Apuseni mountains, Romania) is characterised by a spatial association of a porphyry copper (Cu±Au) with a low-sulfidation epithermal deposit (Au). Microthermometric and sulphur isotopic data, obtained on both porphyry and epithermal veins, express a telescoping between these two types of mineralization, which can be explained either by an erosion phenomenon during the hydrothermal activity or by a collapse of the upper part of the hydrothermal system.

Mots-clé: Apuseni mountains; Romania; epithermal; porphyry copper; deposit; fluids; telescoping

Mots-clé: monts Apuseni; Roumanie; épithermal; porphyre cuprifère; gisement; fluides; télescope

Abridged version

1. Introduction

The Valea Morii ore deposit (Apuseni mountains, Romania) is characterised by a spatial association between a porphyry copper (Cu±Au) and a low-sulfidation epithermal mineralization (Au) [3 and 18]. This type of association [23] is uncommon in comparison to those between porphyry copper and high-sulfidation epithermal deposits [1, 21, 31, 32 and 37]. Microthermometric fluid characterisation and sulphur isotopes have been realised on both porphyry and epithermal veins, in order to discuss the genetic relations between these two mineralized events.

2. Geologic setting

The southern part of the Apuseni mountains (western Romania) shows a variety of mineral occurrences [4, 6, 18 and 36] related to the Neogene volcanic activity [30]. The Valea Morii ore deposit belongs to the Brad–Sacarimb district (*figure 1*) and is located near the andesitic neck of Barza. The top of the porphyry copper system is crosscut by low-sulfidation epithermal veins. Epithermal and porphyry veins are thus geographically superposed (*figure 2*): barren centimetric quartz veins, millimetric quartz veins hosting the Cu (± Au) porphyry copper mineralization and quartz–calcite veins associated with the low-sulfidation epithermal mineralization. Paragenetic sequence of sulphides and gangue minerals are summarised in *figure 3*.

Figure 1. **A.** Localisation des monts Apuseni dans l'arc interne formé par les Carpathes en Roumanie. **B et C.** Localisation du gisement de Valea Morii (VM, étoile noire) dans les Monts métallifères (Sud des Monts Apuseni, partie grisée) avec les districts métallogéniques de (1) Brad–Sacarimb, (2) Zlatna–Stanija, (3) Rosia Montana–Bucium–Baia de Aries et (4) Deva.

A. Localisation of the Apuseni mountains in the internal arc of the Carpathians in Romania. **B and C.** Localisation of the Valea Morii ore deposit (VM; black star) in the Metalliferous mountains (southern part of the Apuseni mountains, grey area) with the metallogenic district of (1) Brad–Sacarimb, (2) Zlatna–Stanija, (3) Rosia Montana–Bucium–Baia de Aries, and (4) Deva.

Figure 2. **A.** Veines millimétriques de quartz portant la majorité de la minéralisation à Cu ($\pm$ Au) de type porphyre, recoupées par les veines à quartz–calcite intensément argilisées et associées à la minéralisation à Au de type épithermal neutre. **B.** Photo macroscopique d'une veine épithermale.

A. Millimetric quartz veins hosting the Cu-porphyry mineralization crosscut by highly argillized quartz–calcite veins linked to the Au-low sulfidation epithermal stage. **B.** Macroscopic photo of an epithermal vein.

Figure 3. Séquence paragénétique du gisement de Valea Morii (d'après [3]). Paragenetic sequence of the Valea Morii deposit (from [3]).

3. Fluid inclusion results

Three types of fluids have been observed in the porphyry and epithermal mineralized veins.

3.1. High salinity fluid inclusions (Lw-s)

They are present in the veins related to the porphyry copper mineralization. Primary or secondary inclusions contain several daughter minerals such as halite, sylvite, chalcopryrite, hematite, chlorides (iron, potassium and manganiferous) and sulphates (gypsum, anhydrite and glauberite) (*figure 4*). These high salinity inclusions (43 to 60 % wt eq. NaCl) [35] show global homogenization temperatures (T_h) ranging from 310 to 500 °C, with a majority between 385 to 500 °C (*figure 5*).

Figure 4. Minéraux présents dans les inclusions de type Lw-s avec S_1 : halite, S_2 : hématite, S_3 : chalcopryrite, S_4 : mélange de sulfates de calcium, S_5 : chlorures de fer et potassium non identifiés, S_6 : minéral opaque non identifié, V : vapeur. Images MEB. **A.** Coalescence de petits cubes (chlorure de sodium et potassium). **B.** Sulfates et silicates de calcium. **C.** Chalcopryrite.

Minerals present in the Lw-s inclusions with S_1 : halite, S_2 : hematite, S_3 : chalcopryrite, S_4 : mixing of calcium sulphates, S_5 : unidentified iron and potassium chloride, S_6 : unidentified opaque mineral, V: vapour. MEB images: **A.** Coalescence of cubes (sodium and potassium chlorides). **B.** Calcium sulphates and silicates. **C.** Chalcopryrite.

Figure 5. **A.** Diagramme salinité- T_h des fluides de type Lw-c, Lw-s et Vw-c rencontrés dans les veines associées aux minéralisations de type porphyre épithermal. Les isobares ont été repositionnées selon les données de

Sourirajan et Kennedy [34] et Potter et Brown [25]. **B.** Immiscibilité dans le système H_2O – NaCl à 800, 600 et 400 °C en fonction de la pression. Les profondeurs approximatives indiquées sont fonction d'une pression de type lithostatique (modifiée d'après [16]).

A. Diagram of salinity = $f(T_h)$ for Lw-c, Lw-s and Vw-c fluids associated with the porphyry and epithermal mineralizations. Isobars are repositioned according to the data of Sourirajan and Kennedy [34] and Potter and Brown [25]. **B.** Immiscibility in the H_2O – NaCl system at 800, 600 and 400 °C as a function of pressure. Indicative approximate depths are function of lithostatic pressure (modified from Hedenquist and Lowenstern [16]).

3.2. Aquo-carbonic vapour rich fluid inclusions (Vw-c)

They occur in both porphyry and epithermal veins. They commonly show more than 80 vol. % vapour phase and always homogenise to vapour phase upon heating. Microthermometric investigations of these inclusions were hindered by the small volume of the liquid phase. In the porphyry veins, the rare melting temperature of ice (T_{mice}) obtained (<-1.2 °C) indicate low salinity (<2 wt % NaCl), which can be over-estimated because of the presence of CO_2 gases in the inclusions [8, 15 and 26]. T_h values range from 400 to 475 °C (*figure 5*) and the melting temperature of clathrate (T_{mc}) from -6 to $+6$ °C. Raman analyses show the presence of CO_2 (70.5 to 100 mol. %), N_2 (4.3 to 29.5 mol. %) and H_2S (2.3 to 2.9 mol. %). In epithermal veins, the T_{fg} range from 0 to -1 °C (0 to 1.7 wt % NaCl) with T_h from 240 to 300 °C. Raman microprobe analyses equally show the presence of CO_2 (87.1 to 97.3 mol. %), and H_2S (2.7 to 12.9 mol. %), but in slight different proportions compared to those observed for the porphyry fluids.

3.3. Aqueous fluid inclusions (Lw-c)

They occur as primary and secondary inclusions in epithermal veins. These inclusions present commonly 10 to 30 % vapour phase and always homogenise to liquid phase upon heating. Fluids observed in sphalerite display salinity ranging from 2.6 to 5.0 wt % NaCl and T_h from 258 to 290 °C. Primary inclusions in quartz show equivalent ranges of T_h (255 to 285 °C) but lower salinity (0.9 to 2.6 wt % NaCl). Secondary inclusions in quartz are characterised by more spread T_h values (202 to 278 °C), with very low salinity (0.5 to 1.4 wt % NaCl) (*figure 5*).

4. Discussion

In the porphyry veins, the convergence of the T_h of Lw-s and Vw-c respectively in liquid and vapour phase in the same temperature range (*figure 5*) seems to indicate that those fluids result from a demixion phenomenon. The system temperature is thus about 400–450 °C and pressure conditions, estimated by data from Sourirajan and Kennedy [34] and from Potter and Brown [25], are comprised between 200 to 400 bars (*figure 5*). Porphyry mineralization should also result from the destruction of chloride complex, which transport copper and gold in these P – T conditions [17 and 40], involved by a liquid–vapour phase separation.

Low-salinity fluids observed in epithermal veins are similar to those generally described for Au-low sulfidation epithermal deposit [15]. Fluid evidences as well as presence of adularia [5 and 9] indicate a boiling event. P – T homogenization conditions reflect thus real trapping conditions and give, for the primary inclusions in quartz, temperatures from 250 to 290 °C and pressures from 55 to 95 bar (*figure 5*) [13].

The $\delta^{34}\text{S}$ sulphur values, obtained on sulphurs of the two mineralization types, are homogeneous and are respectively +0.2 to +2.6 ‰ for sulphurs associated to the porphyry mineralization +0.6 to +3.3 ‰ for those linked to the epithermal one (*table*). This range of values is usual for this type of mineralization and expresses a magmatic source [11 and 24]. Isotopic composition of sulphur in the hydrothermal fluids has been estimated with the Ohmoto and Rye [24] equations, taking into account temperatures given by microthermometry and a hydrothermal fluid dominated by H_2S (*table*).

Tableau. Valeurs de $\delta^{34}\text{S}$ obtenues sur différents sulfures associés aux minéralisations porphyrique et épithermale ainsi que les $\delta^{34}\text{S}$ estimés pour des fluides hydrothermaux en équilibre.

Échantillon		$\delta^{34}\text{S}$ des sulfures (‰)				$\delta^{34}\text{S}$ des fluides (‰)			<i>T</i> (°C)
		Pyrite	Sphalérite	Galène	Bornite	Py- H_2S	gn- H_2S	bn- H_2S	
Porphyre	VM 5	2,6	2,3	–	–	1,7	–	–	400
	VM 1	–	–	–	0,2	–	–	0,7	
Épithermal	VM 98-25	3,3	2,6	0,6	–	1,0 à 1,8	2,9 à 5,1	–	250
	VM 98-33	2,5	–	–	–				
	VM 98-44	3,0	3,2	2,8	–				

$\delta^{34}\text{S}$ values of sulphides associated to porphyry and epithermal mineralization, and derived $\delta^{34}\text{S}$ values for related hydrothermal fluids.

Even if the isotopic signatures of sulphur are similar for the two types of mineralizations (*table*), the fluid data express two different *P–T* domains, with the formation of the porphyry type mineralization in a deeper structural level than the low-sulfidation epithermal one. At the regional scale, these two types of mineralizations are geographically separated [6, 18 and 36] and the spatial association of them at Valea Morii implies either a telescoping, or a superimposition phenomenon. The more probable hypothesis is a telescoping event that can be linked by an erosion phenomenon during hydrothermal activity or due to collapse [33] of the upper part of the system.

Even if the temporal relation cannot be proved, the spatial relation is undeniable. The porphyry could have taken a predominant part in epithermal mineralization by bringing the metal stock and favouring the meteoric fluid migration by the fracturation and/or brecciation developed. A K/Ar dating on hydrothermal minerals associated with these two mineralization should show their contemporaneity and validate the telescoping assumption.

1. Introduction

Le gisement Cu–Au de Valea Morii (monts Apuseni, Roumanie), exploité à ciel ouvert, est d'un type très particulier, car il montre une superposition entre un gisement de type porphyre (Cu±Au) et un gisement épithermal neutre (Au) [3 and 18]. En effet, si les associations spatiales entre porphyres et gisements épithermaux acides sont assez courantes [1, 21, 31, 32 and 37], elles le sont beaucoup moins entre porphyres et gisements épithermaux neutres [23]. La structure du gisement de Valea Morii se compose d'un système porphyrique classique [20], auquel se superpose, dans sa partie supérieure, un gisement épithermal neutre [14, 22, 38 and 39]. Une caractérisation des fluides et des isotopes du soufre a été effectuée sur ce gisement dans les veines minéralisées dépendantes du porphyre et du gisement épithermal, afin de discuter des liens génétiques entre ces deux types de minéralisation.

2. Contexte géologique régional

Les monts Apuseni (Roumanie) forment morphologiquement un pont entre l'Est et le Sud des Carpathes (*figure 1*). Le Sud de ces monts Apuseni, également appelés Monts métallifères, possède, comme son nom l'indique, de nombreux gisements et indices minéralisés [4, 6, 18 and 36] en étroite relation avec le volcanisme néogène, d'âge Badénien–Pliocène [30], qui représente le stade final du magmatisme alpin et montre un caractère andésitique prédominant. Une importante métallogenèse est ainsi connue dans les districts de Brad–Sacarimb, Zlatna–Stanija, Rosia Montana–Buccium–Baia de Aries (*figure 1*), et ces minéralisations sont communément associées avec les racines des structures volcaniques (cheminées, corps subvolcaniques, *breccia pipes*) et des systèmes de fractures NW–SE.

3. Le gisement de Valea Morii

Le porphyre cuprifère de Valea Morii, situé à côté du *neck* andésitique de Barza, appartient au district métallogénique de Brad–Sacarimb (*figure 1*). Il est associé à un corps subvolcanique de composition andésitique à dioritique-quartzique, qui traverse les formations ophiolitiques, les dépôts sédimentaires et les dépôts volcano-sédimentaires d'âge Badénien–Sarmatien. La partie supérieure du système porphyrique est recoupée par des veines épithermales de type neutre à adulaire. Les teneurs en cuivre et en or dans les zones télescopées les plus riches sont respectivement de 0,26 % et 0,49 g·t⁻¹. Plusieurs types de veines se superposent géographiquement (*figure 2*), avec, par ordre chronologique : (1) des veines de quartz centimétriques non minéralisées, (2) des veines de quartz millimétriques appartenant à l'épisode de minéralisation Cu (± Au) de type porphyre, et (3) des veines à quartz–calcite, associées au phénomène épithermal. La succession paragénétique des minéraux des minéralisations porphyrique et épithermale est présentée sur la *figure 3*.

4. Caractéristiques physico-chimiques des fluides

En raison de la rareté du quartz dans la roche encaissante, les études microthermométriques ont porté sur les veines minéralisées des systèmes porphyrique et épithermal. Les fluides ont ainsi été étudiés dans les quartz constitutifs des veines épithermales et porphyriques, mais également dans des sphalérites des veines épithermales, suffisamment transparentes pour permettre une étude microthermométrique. Trois grands types d'inclusion fluide, notés Lw-s,

Vw-c et Lw-c selon la notation de Boiron et al. [2], ont été déterminés à partir de leurs caractéristiques pétrographiques et microthermométries.

4.1. Dans les veines de type porphyre

4.1.1. Fluides Lw-s

Ces inclusions, présentes sous formes primaire et secondaire, sont caractérisées par la présence de nombreux minéraux (*figure 4*). Leur analyse au MEB et à la microsonde Raman a révélé la présence de halite, de sylvite, de chalcoppyrite, d'hématite, de chlorures indéterminés à fer, potassium et manganèse, ainsi que de phases minérales présentant, à la microsonde Raman, à la fois les caractéristiques du gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$), de l'anhydrite (CaSO_4) et de la glauberite ($\text{Na}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2$) [10 and 19]. Les températures d'homogénéisation globale de ces inclusions sont comprises entre 310 et 500 °C, avec une majorité entre 385 et 500 °C. Les températures de fusion du cube de sel entre 360 et 505 °C indiquent des salinités très élevées (43 à 60 % pds éq. NaCl) [35].

4.1.2. Fluides Vw-c

Dans ces fluides aquo-carboniques à vapeur dominante (>80 %), toute observation de changement de phase par microthermométrie s'est avérée très délicate. Les quelques mesures de T_{fg} (<-1,2 °C) indiquent des salinités faibles, inférieures à 2 % pds éq. NaCl, et qui doivent probablement être surestimées, du fait de la présence de CO_2 dans ces inclusions [8, 15 and 26]. Les températures de fusion des clathrates sont comprises entre -6 et +6 °C. Quelques valeurs de températures d'homogénéisation ont été obtenues entre 400 et 475 °C en phase vapeur. Les analyses Raman effectuées sur ces inclusions montrent la présence de CO_2 (70,5 à 100 mol. %), N_2 (4,3 à 29,5 mol. %) et H_2S (2,3 à 2,9 mol. %).

4.2. Dans les veines épithermales

4.2.1. Fluides Lw-c

Ces inclusions aquo-carboniques présentent communément 10 à 30 % de phase vapeur. Leur homogénéisation globale s'effectue en phase liquide aqueuse. Elles sont présentes en inclusions primaires et secondaires dans les veines épithermales. Leur taille varie de 5 à 40 μm , avec une grande majorité comprise entre 10 et 20 μm . Les fluides étudiés dans les sphalérites et dans les quartz présentent les caractéristiques suivantes (*figure 5*) :

- les inclusions fluides secondaires observées dans les sphalérites présentent des T_{fg} de -1,5 à -3,0 °C (2,6 à 5,0 % pds éq. NaCl) pour des T_h allant de 258 à 290 °C ;
- les inclusions fluides primaires présentes dans les quartz associés sont caractérisées par des salinités un peu plus faibles (0,9 à 2,6 % pds éq. NaCl) pour des T_h groupées de 255 à 285 °C
- les inclusions fluides secondaires dans ces mêmes quartz sont encore moins salées (0,5 à 1,4 % pds éq. NaCl) pour des T_h un peu plus étalées, de 202 à 278 °C.

Une diminution de la salinité est ainsi observée, des inclusions présentes dans les sphalérites jusqu'aux inclusions secondaires présentes dans les quartz (*figure 5*).

4.2.2. Fluides Vw-c

Ce type de fluide se retrouve également sous forme d'inclusions primaires ou secondaires dans ces veines épithermales. La prédominance de la phase vapeur (>80 %) a également rendu difficile les études microthermométriques. Les T_{fg} observées sont comprises entre 0 et -1°C , indiquant des salinités faibles, entre 0 et 1,7 % pds éq. NaCl. Les températures d'homogénéisation sont dans la même gamme que celles observées pour les inclusions de type Lw-c dans ces veines épithermales, et vont de 240 à 300 $^{\circ}\text{C}$. Elles s'effectuent toutes en phase vapeur. Les analyses Raman ont mis en évidence la présence de CO_2 (87,1 à 97,3 mol. %) et H_2S (2,7 à 12,9 mol. %) dans la phase vapeur.

4.3. Données isotopiques du soufre

Les valeurs de $\delta^{34}\text{S}$ obtenues sur les sulfures présents dans les deux types de minéralisation sont homogènes et varient respectivement de +0,2 à +2,6 ‰, pour les sulfures associés à la minéralisation porphyrique, et de +0,6 à +3,3 ‰, pour ceux associés à la venue épithermale (*tableau*). Cette gamme de valeur, classiquement rencontrée dans ce type de minéralisation, est traditionnellement considérée comme traduisant une source magmatique [11 and 24]. La composition isotopique du soufre dans les fluides hydrothermaux a été estimée à partir des équations de Ohmoto et Rye [11], en tenant compte des températures obtenues par microthermométrie pour les deux types de minéralisation et en considérant un fluide hydrothermal dominé par H_2S (*tableau*).

5. Discussion et conclusion

L'association classiquement décrite dans les porphyres entre saumures denses et fluides de faibles densité et salinité par de nombreux auteurs [7, 12, 16, 27, 28 and 29] est présente à Valea Morii dans les veines associées à la minéralisation Cu de type porphyre. L'interprétation commune qui est faite sur cette coexistence de fluides est qu'un fluide aqueux de salinité indéterminée s'exsout d'un magma et se sépare par un processus d'immiscibilité entre une saumure de forte densité et un fluide de faible densité (*figure 5*). La convergence des températures d'homogénéisation de ces deux types de fluide, à la fois en phase vapeur et liquide dans la même gamme de températures de 400–450 $^{\circ}\text{C}$ (*figure 5*) semble indiquer que ces fluides résultent du piégeage d'un liquide en démixtion, pour une température du système de l'ordre de 400–450 $^{\circ}\text{C}$. Les conditions de pression, estimées par le positionnement de sections isobares dans le système H_2O –NaCl à partir des données de Sourirajan et Kennedy [34] et de Potter et Brown [25], sont ainsi de l'ordre de 200 à 400 bars (*figure 5*). La minéralisation de type porphyre pourrait donc résulter de la déstabilisation des complexes chlorurés qui transportent l'or et le cuivre dans cette gamme de température (400–450 $^{\circ}\text{C}$) et pression (200–400 bars) [17 and 40], en liaison avec un phénomène de démixtion.

Les fluides de faible salinité observés dans les veines épithermales sont comparables à ceux classiquement décrits pour des minéralisations de type épithermal neutre [15]. Des évidences fluides ainsi que la présence d'adulaire [5 and 9] indiquent la présence d'un phénomène d'ébullition. Les conditions P – T à l'homogénéisation reflètent ainsi les conditions réelles de piégeage des fluides, donnant, pour les inclusions primaires du quartz, des températures de 250 à 290 $^{\circ}\text{C}$, pour des pressions de l'ordre de 55 à 95 bars (*figure 5*) [13].

Même si les signatures isotopiques données par les sulfures dans les deux types de minéralisation sont similaires, les données fluides traduisent, quant à elles, deux domaines de P - T différents, avec la formation de la minéralisation de type porphyre dans un niveau structural plus profond que la minéralisation épithermale. La superposition spatiale de ces deux types de minéralisation à Valea Morii contraste par rapport à l'ensemble du district, pour lequel ces deux types de minéralisation sont généralement séparés géographiquement [6, 18 and 36] et implique, soit un phénomène de télescopage, soit un phénomène de surimposition. L'hypothèse retenue, qui nous semble la plus probable, serait un processus de télescopage, pouvant s'expliquer, soit par un phénomène d'érosion durant l'activité hydrothermale, soit par un effondrement de la partie supérieure du système hydrothermal (phénomène de *collapse* [33]).

Ainsi, même si aucun lien temporel étroit ne peut être prouvé entre ces deux minéralisations, la relation spatiale est indéniable. Le porphyre peut ainsi avoir joué un rôle dans la minéralisation épithermale, en apportant un stock métal à cette dernière et en favorisant les migrations de fluides météoriques par la fracturation et/ou bréchification qu'il a développée(s). Une datation K/Ar sur les minéraux hydrothermaux contemporains des deux événements hydrothermaux pourrait renseigner sur la contemporanéité des processus hydrothermaux à l'origine de ces deux types de minéralisation et confirmer, de ce fait, l'hypothèse du télescopage.

Remerciements

Ce travail a été réalisé dans le cadre du Groupement de recherche «Métallogénie », thème or. Il a bénéficié de la collaboration du BRGM Orléans (REM/MESY) et du soutien logistique de l'IGR (Bucarest). Merci à M. Lupulescu (université de Bucarest) pour son aide sur le terrain et à la «Regia Autonoma de Cupru » pour l'autorisation d'accès et de prélèvement d'échantillons. Merci également à M. Moelo pour ses commentaires constructifs.

Bibliographie

1. A. Arribas , Characteristics of high-sulfidation epithermal deposits, and their relation to magmatic fluid. In: J.F.H. Thompson, Editor, *Magma, Fluids and Ore Deposits Short Course*, Mineral. Assoc. Canada, Victoria, British Columbia (1995), pp. 419–454.
2. M.C. Boiron, S. Essaraj, E. Sellier, M. Cathelineau, M. Lespinasse and B. Poty , Identification of fluid inclusions in relation to their host microstructural domains in quartz by cathodoluminescence. *Geochim. Cosmochim. Acta* **56** (1992), pp. 175–185.
3. M. Borcos, I. Berbeleac, I. Gheorgita, I. Bratosin, E. Colios, E. Zamirca, S. Anastase, G. Verdes and I. Stanescu , Geochemical remarks on the Valea Morii-porphyry copper deposit (The Metaliferi Mountains). *Dari de seama ale sedintelor* **LXIV** (1977), pp. 17–36.
4. M. Borcos, H.G. Kräutner, G. Udubasa, M. Sandulescu, S. Nastaseanu and C. Bitoianu *Map of Mineral Resources of Romania*, Inst. Geol. Geophys, Bucharest (1983/1984).
5. P.R.L. Browne and A.J. Ellis , The Ohaki-Broadlands hydrothermal area, New Zealand: Mineralogy and related geochemistry. *Amer. J. Sci.* **269** (1970), pp. 97–131.

6. G. Cioflica, H. Savu, M. Borcos, A. Stefan and G. Istrate , Alpine volcanism and metallogenesis in the Apuseni Mountains, Symposium volcanism and metallogenesis. In: *Guide Books*, Geol. Inst. Bucharest, Bucharest (1973), p. 71.
7. J.S. Cline and D.A. Vanko , Magmatically generated saline brines related to molybdenum at Questa, New Mexico, USA. In: J.F.H. Thompson, Editor, *Magma, Fluids and Ore Deposits*, Miner. Assoc. Canada, Victoria, British Columbia (1995), pp. 153–174.
8. P.L.F. Collins , Gas hydrates in CO₂-bearing fluid inclusions and the use of freezing data for estimation of salinity. *Econ. Geol.* **74** (1979), pp. 1435–1444.
9. G. Dong and G.W. Morrison , Adularia in epithermal veins, Queensland: morphology, structural state and origin. *Miner. Deposita* **30** (1995), pp. 11–19.
10. J. Dubessy, D. Geisler, C. Kosztolanyi and M. Vernet , The determination of sulphate in fluid inclusions using the M.O.L.E. Raman microprobe. Application to a Keuper halite and geochemical consequences. *Geochim. Cosmochim. Acta* **47** (1983), pp. 1–10.
11. C.W. Field and R.H. Fifarek , Light stable-isotope systematics in the epithermal environment. *Rev. Econ. Geol.* **2** (1985), pp. 99–128.
12. L.B. Gustafson and J.G. Quiroga , Patterns of mineralization and alteration below the porphyry copper orebody at El Salvador. *Chile Econ. Geol.* **90** (1975), pp. 2–16.
13. J.L. Haas , The effect of salinity on the maximum thermal gradient of a hydrothermal system at hydrostatic pressure. *Econ. Geol.* **66** (1971), pp. 940–946.
14. P. Heald, N.K. Foley and D.O. Hayba , Comparative anatomy of volcanic-hosted epithermal deposits: acid-sulfate and adularia-sericite types. *Econ. Geol.* **82** (1987), pp. 1–26.
15. J.W. Hedenquist and R.W. Henley , The importance of CO₂ on freezing point measurements of fluid inclusions: evidence from active geothermal systems and implications for epithermal ore deposition. *Econ. Geol.* **80** (1985), pp. 1379–1406.
16. J.W. Hedenquist and J.B. Lowenstern , The role of magmas in the formation of hydrothermal ore deposits. *Nature* **370** (1994), pp. 519–527.
17. J.J. Hemley, G.L. Cygan, J.B. Fein, G.R. Robinson and W.M. D'Angelo , Hydrothermal ore-forming processes in the light of studies in rock-buffered systems. I. Iron–copper–zinc–lead sulfide solubility relations. *Econ. Geol.* **87** (1992), pp. 1–22.
18. V. Ianovici, S. Vlad, M. Borcos and S. Bostinescu , Alpine porphyry copper mineralization of West Romania. *Mineral. Deposita* **12** (1977), pp. 307–317.
19. C. Kosztolanyi, J. Mullis and M. Weidmann , Measurements of the phase transformation temperature of gypsum–anhydrite, included in quartz, by microthermometry and Raman microprobe techniques. *Chem. Geol.* **61** (1987), pp. 19–28.
20. J.D. Lowell and J.M. Guilbert , Lateral and vertical alteration-mineralization zoning in porphyry ore deposits. *Econ. Geol.* **65** (1970), pp. 373–408.

21. E. Marcoux , Gold and volcanoes: epithermal gold deposits, a review. *C. R. Acad. Sci. Paris, série IIa* **321** (1995), pp. 723–735.
22. E. Marcoux and J. Milési , Epithermal gold deposits in West Java, Indonesia: geology, age and crustal source. In: T.M. van Leeuwen, J.W. Hedenquist, L.P. James and J.A.S. Dow, Editors, *Indonesian Mineral Deposits-Discoveries of the past 25 Years* *J. Geochem. Expl.* **50** (1994), pp. 393–408.
23. A.J. Moyle, B.J. Doyle, H. Hoogvliet and A.R. Ware , Ladolam gold deposit, Lihir Island. In: F.E. Hughes, Editor, *Geology of the Mineral Deposits of Australia and Papua New Guinea*, Australian Institute of Mining and Metallurgy Monograph (1990), pp. 1793–1805.
24. H. Ohmoto and R.O. Rye , Isotopes of sulfur and carbon. In: H.L. Barnes, Editor, *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits*, John Wiley & Sons, New York (1979), pp. 509–567.
25. R.W. Potter and D.L. Brown , The volumetric properties of aqueous sodium chloride solution from 0 to 500 °C at pressures up to 2 000 bars based on a regression of available data in the literature. *Geol. Surv. Bull.* (1977), p. 1421C.
26. C. Ramboz , Problèmes posés par la détermination de la composition des fluides carboniques complexes, à l'aide des techniques microthermométriques. *C. R. Acad. Sci. Paris, série II* (1980), p. 290.
27. T.J. Reynolds and R.E. Beane , Evolution of Hydrothermal Fluid Characteristics at the Santa Rita, New Mexico. *Porphyry Copper Deposit, Econ. Geol.* **80** (1985), pp. 1328–1347.
28. E. Roedder, Editor, *Metastability in Fluid Inclusions* (1971).
29. E. Roedder *Fluid inclusions*, *Rev. Mineral.* **12**, Mineral. Soc. Amer (1984).
30. E. Rosu, Z. Pecskay, A. Stefan, G. Popescu, C. Panaiotu and C.E Panaiotu , The evolution of the Neogene volcanism in the Apuseni Mountains (Romania): constraints from new K–Ar data. *Geologica Carpathica* **48** (1997), pp. 353–359.
31. R.H. Sillitoe , Enargite-bearing massive sulfide deposits high in porphyry copper systems. *Econ. Geol.* **78** (1983), pp. 348–352.
32. R.H. Sillitoe , Gold deposits in the western Pacific Island arcs: The magmatic connection. *Econ. Geol. Monogr.* **6** (1989), pp. 274–291.
33. R.H. Sillitoe , Erosion and collapse of volcanoes: causes of telescoping in intrusion-centered ore deposits. *Geology* **22** (1994), pp. 945–948.
34. S. Sourirajan and G.C. Kennedy , The system H₂O–NaCl at elevated temperatures and pressures. *Am. J. Sci.* **260** (1962), pp. 115–141.
35. S.M. Sterner, D.L. Hall and R.J. Bodnar , Synthetic fluid inclusions. V. Solubility relations in the system NaCl–KCl–H₂O under vapor-saturated conditions. *Geochim. Cosmochim. Acta* **52** (1988), pp. 989–1005.

36. G. Udubasa, R. Strusievicz, E. Dafin and G. Verdes , Mineral occurrences in the Metaliferi Mountains, Romania. *Rom. J. Mineral.* **75** (1992), p. 35.
37. T. Vila, R.H. Sillitoe, J. Betzhold and E. Viteri , The porphyry deposit at Marte, Northern Chile. *Econ. Geol.* **86** (1991), pp. 1271–1286.
38. N.C. White and J.W. Hedenquist , Epithermal environments and styles of mineralization: variations and their causes, and guidelines for exploration. *J. Geochem. Expl.* **36** (1990), pp. 360–393.
39. N.C. White and J.W. Hedenquist , Epithermal gold deposits: styles, characteristics and exploration. *Soc. Econ. Geol. Newslett.* **23** (1995), pp. 8–13.
40. T.J. Williams, P.A. Candela and P.M. Piccoli , The partitioning of copper between silicate melts and two-phase aqueous fluids: an experimental investigation at 1 kbar, 800 °C and 0.5 kbar, 850 °C. *Contrib. Mineral. Petrol.* (1995).