

DISS. ETH NO. 22083

**THE EXPERIMENTAL FORMATION AND COMPACTION OF
CHROMITE CUMULATES WITH AND WITHOUT CO-
PRECIPITATING SULFIDES AND APPLICATION TO
LAYERED MAFIC INTRUSIONS**

A thesis submitted to attain the degree of
DOCTOR OF SCIENCES of ETH ZURICH
(Dr. sc. ETH Zurich)

presented by

SHAHRZAD MANOOCHEHRI

Master of Science in Geology (Petrology)
Shahid Beheshti Univeristy, Tehran, Iran

born on 02.12.1969

citizen of Iran

accepted on the recommendation of
examiner Prof. Max W. Schmidt, ETH Zurich
co-examiner Prof. James A.D. Connolly, ETH Zurich
co-examiner Prof. James Brennan, University of Toronto

2014

Abstract

Magmatic cumulates are crystal accumulations in a framework of touching minerals that are formed during the early stage of fractional crystallization. The space between these grains is filled with the minerals that crystallized during the postcumulus period from the interstitial liquid. This characteristic texture renders these rocks suitable for studying cumulus and postcumulus processes in magma chambers, such as gravity settling and compaction. Cumulates are very prominent in Layered Mafic Intrusions (LMIs) which are characteristically stratified and interpreted to result from crystallization of large sills, huge dykes or magma chambers. Most of the LMIs and as an example the Bushveld Complex, South Africa, are of large economical interest due to the high concentrations of metals appearing as major elements in minerals and layers (e.g. chromitites) or contained in other cumulate minerals (e.g. PGE in base metal sulfides). During this PhD project, gravitational settling and density-driven compaction processes in chromite cumulates, and also segregation and percolation of sulfide melt within such layers, are studied by means of (i) centrifuge assisted experiments and (ii) the incompatible trace element evolution through a drill core from the Bushveld Complex.

In Chapter 3 of this thesis, time scales and mechanics of gravitationally driven settling and compaction of dense chromite cumulates is investigated through high temperature (1280-1500 °C) centrifuged-assisted experiments at 100-2000 g (0.5 GPa). The experimentally determined gravity settling velocities of chromite crystals are relatively fast, i.e. a matter of days or weeks. The settling velocity of a dense suspension of ~ 24 vol % chromite is calculated to be about half of the Stokes settling velocity, with a sedimentation exponent of 2.35 (3). A purely mechanical accumulation of crystals in form of an orthocumulate will lead to a porosity of 0.52. In a magma with an initial chromite content of 1 % formation time of such an orthocumulate layer is calculated to be 0.07-0.3 m/day for grain sizes of 1-2 mm. With increasing centrifugation time and acceleration, more compacted layers are formed, confirming that gravity driven pressure dissolution-precipitation is the dominant mechanism of compaction. Modelling based on an experimentally derived equation reveals that density-driven compaction of chromite cumulates may happen within years to decades, at most centuries. Chromites compact slower than olivine, nevertheless, extending the modelling to a multi-layer sequence of silicate and chromite rock types suggests even faster compaction times. Furthermore, these experiments allowed to determine the bulk viscosities of chromite and olivine cumulates to be of magnitude 10^9 Pa s, much lower than previously reported.

Gravity settling of sulfide melt droplets together with chromite suspended in a silicate magma and the feasibility of downward percolation of these droplets through a chromite cumulate pile, are investigated in Chapter 4 of this thesis. Furthermore partition coefficient of 43 elements (excluding PGE) between coexisting sulfide and silicate melts, as a function of temperature, are determined. This was achieved through two series (with and without chromite) of high temperature (1250- 1380 °C) centrifuge-assisted experiments at 1000-1600 g, 0.5 GPa. Settling of sulfide melt droplets is strongly dependent on the relative size of the droplets and chromite grains. It is predicted that in large LMIs with settling length scales on the order of at tens to hundreds of meters, a chromitite layer with little sulfide would form first and sulfide droplets would follow. The interconnectivity and percolation of sulfide droplets through the chromite cumulate pile mainly depends on the relative sizes of the droplets and chromite, and of the chromite packing density. It is predicted that in nature with larger chromites (mm size), typical sulfide droplets of ~ 50 µm should be able to percolate through a little compacted orthocumulate layer containing wider intergranular channels.

Experimentally determined Nernst partition coefficients between a sulfide and a silicate melt with a composition close to the proposed parental magma of the Bushveld Complex, span six orders of magnitude and are not strongly affected by a temperature increase between 1250 and 1380 °C. The sulfide/silicate melt partition coefficients of most lithophile elements including REE are < 0.01. Except of W all other transition metals investigated partition into the sulfide melt with D 's decreasing from ~500 to unity in the succession $Ag \approx Mo \approx Cu > Ni > Co \approx 100 > Cd > Fe \approx 10 > Cr \approx Zn > V \approx Mn \approx 1 > W$. Amphoteric elements with chalcophile affinity have partition coefficients in the order $Bi \approx 1000 > Sb \approx As \approx 100 > In \approx Pb > Sn \approx 10$. Within network formers Ge and Ga show higher partition coefficients than Si and Al, in accordance with their respectively chalcophile and moderately siderophile affinity. Partition coefficients of Bi, Ni, Cu, Mo and Ag decrease with increasing temperature (1250-1380 °C) whereas W, Ga, Ge show a positive dependence on temperature.

To evaluate the effect of compaction and interstitial melt migration, a detailed geochemical and paleoporosity profile through a part of the Upper Critical Zone of the Bushveld Complex is presented in Chapter 5. The studied section is a drill core through UG2 and UG3 chromitites and their hanging wall and footwall units. Incompatible trace elements (K, Rb, Cs, Th, Zr and partly Ba) are used to calculate trapped liquid contents which are between 0.11 and 0.20 in UG2 footwall

pyroxenites, between 0.05 and 0.23 in UG2 hanging wall pyroxenites and between 0.07 and 0.20 in UG3 hanging wall silicate layers. In chromitite layers the trapped liquid fraction (F_{TL}) calculated based on incompatible trace element contents ranges between 0.07 and 0.17 in UG2, and between 0.16 and 0.25 in UG3. Using bulk SiO_2 concentrations in chromitites for calculation of trapped liquid fractions reveals higher porosities in compare with incompatible trace elements. Local enrichments in incompatible traces are associated with pegmatoid rocks at the base of chromitite layers. Modeling the paleoporosity profiles on the base of experiments conducted in Chapter 3, reveals that observed porosity profiles can be attained by gravitationally driven chemical compaction of the cumulate pile within few decades (~50 years), after which the interstitial liquid crystallizes at least partly, effectively shutting down melt explosion. We predict that during this period, interstitial melt expelled from underlying and fast-compacting pyroxenites have been trapped below the chromitite layers which act as permeability barriers.

To constrain the effect of gravity settling and compaction, and other magmatic processes in general, an accurate determination of grain size is essential, in particular as any quantification of magmatic processes needs to contain a scaling law for grain size. On the other hand, the discrepancy between the grain sizes measured from two dimensional (2D) sections or images and their respective real three dimensional (3D) sizes is a well-known problem in several scientific areas. In Chapter 6 of this thesis a computational simulation (in Matlab) is designed to find an easy-to-use conversion factor for 2D to 3D mean grain sizes specifically for the octahedral shape of chromite crystals. Preliminary results of this simulation suggests that for a population of octahedrons with two different size distributions, i.e. a unique size and a Gaussian size distribution, conversion factors of ~ 1.290 and 1.277 (respectively) with an average of 1.284 can be used. This value was achieved by a Monte Carlo method, in which grain size, rotation angle/direction of the grain and the position of the intersection plane with the z axis were randomly varied and results of ~ 70000 runs statistically evaluated. However in the next stage of the project it is planned to refine the results with introducing shapes with higher resolutions.

Zusammenfassung

Magmatische Akkumulate sind Anhäufungen von einander berührenden Kristallen, welche sich in einer frühen Phase der Kristallisation aus einer Gesteinsschmelze gebildet haben. In den Zwischenräumen befinden sich Kristalle, welche zu einem späteren Zeitpunkt (Postkumulusphase) aus der Restschmelze (Interstitialschmelze) ausgefallen sind. Durch diesen typischen Aufbau sind die Gesteine gut für das Studium von Kumulus- und Postkumulusprozessen in Magmakammern, wie z. B. gravitatives Absinken und Kompaktion, geeignet. Akkumulate sind am häufigsten in grossen Intrusivkomplexen basischer Schmelzen (*Layered Mafic Intrusions, LMI*) zu finden. Sie weisen eine charakteristische Schichtung auf und werden dahingehend gedeutet, dass sie aus grossen Lagergängen (Sills), Gesteinsgängen oder Magmenkammern auskristallisiert sind. Die meisten der LMIs, zum Beispiel auch der Bushveld Complex in Südafrika, sind aufgrund der hohen Metallkonzentrationen von grossem wirtschaftlichen Interesse. Die Metalle kommen entweder als Hauptelemente in bestimmten Mineralien und Schichten vor (z.B. Chromit), oder in anderen kumulierten Mineralien (z. B. Platin-Gruppen-Elemente, PGE, in Metallsulfiden) enthalten. In dieser Doktorarbeit werden gravitatives Absinken und dichtegetriebene Kompaktion in Chromitakkumulaten durch (i) Zentrifugenexperimente und (ii) der Entwicklung inkompatibeler Spurenelemente in einen Bohrkern aus dem Bushveld Komplex untersucht.

In Kapitel 3 dieser Doktorarbeit werden Zeitrahmen und Mechanismus der gravitativ beeinflussten Bildung der dichten Chromitakkumulate untersucht. Dies geschah mithilfe von zentrifugenassistierten Experimenten bei hohen Temperaturen (1280-1500 °C) und Beschleunigungen von 100 bis 2000 g (bei 0.5 GPa). Die Geschwindigkeit des gravitativen Absinkens der Chromitkristalle ist relativ hoch; sie liegt bei einigen Tagen bis Wochen. Das mechanische Absinken einer dichten (~ 24 vol %) Suspension von Chromitkristallen mit einem Sedimentationsexponenten von 2.35 (3) erfolgt bei etwa der Hälfte der Geschwindigkeit eines normalen Stokes-Sinkvorganges. Eine rein mechanische Akkumulation von Chromitkristallen in Form eines Ortho-akkumulats führt zu einer Porosität von 52 %. Daher liegt die Bildungsdauer solcher Ortho-akkumulate in eine Magmakammer mit einem Anfangsgehalt von 1 % Chromit bei 0.07-0.3 m/d für Korngrössen zwischen 1 und 2 mm. Die Erhöhung der Zentrifugationsdauer und der Beschleunigung führt zu kompakteren Chromitschichten. Dies bestätigt, dass gravitations- und druckinduzierte Auflösung und Rückausfällung der dominante Mechanismus für die Kompaktion ist. Die auf einer experimentell abgeleiteten Gleichung beruhende Modellierungen zeigen, dass

die dichtegetriebene Kompaktion von Chromit-Akkumulaten innerhalb von Jahren bis Jahrzehnten, maximal innerhalb einiger Jahrhunderte, möglich ist. Chromite kompaktieren langsamer als Olivine. Die Berücksichtigung von Mehrfachsichten aus Silikat- und Chromitgesteinsarten, deutet in der Modellierung auf eine verkürzte Kompaktionsdauer hin.

Gravitatives Absinken von Sulfidtröpfchen und Chromit in einem siliziumreichen Magma und die Möglichkeit eines Durchsickerns dieser Tröpfchen durch angehäufte Chromitakkumulate wird in Kapitel 4 beschrieben. Ferner wurden in Abhängigkeit von Temperatur die Elementverteilungskoeffizienten ($D_i^{\text{sul/sil}}$) für 43 Elemente (mit Ausnahme von PGE) zwischen unmischbaren Sulfid- und Silikatschmelzen bestimmt. Diese Ergebnisse wurden in zwei Versuchsreihen (mit und ohne Chromit) mithilfe von Zentrifugenexperimenten bei hohen Temperaturen (1280-1500 °C) und 1000 bis 1600g (bei 0.5 GPa) erzielt. Das Absinken der Sulfidtröpfchen ist stark abhängig von der relativen Grösse der Tröpfchen und der Chromitkristalle. In grossen LMIs mit vertikalen Sinkdistanzen in der Grössenordnung von zehn bis hundert Metern bildet sich zuerst eine Chromitschicht mit wenig Sulfid, bevor die Sulfidtröpfchen nachfolgen. Die Kopplung und das Durchsickern der Sulfidtröpfchen durch die Chromitakkumulate ist auch abhängig von der relativen Grösse der Tröpfchen und der Chromitkristalle sowie von der Packungsdichte der Chromitakkumulate. Es kann daher angenommen werden, dass in der Natur Sulfidtröpfchen von ~ 50 µm Durchmesser durch wenig kompaktierte Orthakkumulate mit Chromitkristallen im Millimeterbereich und breiterem Intergranularraum durchsickern können.

Die experimentell bestimmten Nernst'sche Elementverteilungskoeffizienten zwischen unmischbarer Sulfid- und Silikatschmelze, deren Zusammensetzung nahe bei der des Ursprungsmagmas des Bushveld-Komplexes liegt, verteilen sich über sechs Zehnerpotenzen und zeigen keine starke Temperaturabhängigkeit zwischen 1250 und 1380 °C. Die Verteilungskoeffizienten der Sulfid-Silikatschmelze sind für die meisten lithophilen Elemente, inklusive Seltener Erden (REE), kleiner als 0.01. Ausser Wolfram partitionieren alle anderen untersuchten Übergangsmetalle in die Sulfidschmelze mit D_i 's, die von ~500 auf 1 abnehmen, in der Reihenfolge: $\text{Ag} \approx \text{Mo} \approx \text{Cu} > \text{Ni} > \text{Co} \approx 100 > \text{Cd} > \text{Fe} \approx 10 > \text{Cr} \approx \text{Zn} > \text{V} \approx \text{Mn} \approx 1 > \text{W}$. Amphotere Elemente mit chalkophiler Affinität haben D_i 's von $\text{Bi} \approx 1000 > \text{Sb} \approx \text{As} \approx 100 > \text{In} \approx \text{Pb} > \text{Sn} \approx 10$. Unter den netzwerkformenden Elementen haben Ge und Ga eine höhere Affinität für die Sulfidschmelzen gemäss ihrer jeweiligen chalkophilen bzw. mittleren

siderophilen Affinität. Die Verteilungskoeffizienten von Bi, Ni, Cu, Mo und Ag nehmen bei einer Erhöhung der Temperatur ab (1250 - 1380 °C) ab, während diejenigen von W, Ga und Ge zunehmen werden.

Im Kapitel 5 wird ein detailliertes geochemisches und Paläoporositätsprofil durch einen Teil der oberen kritischen Zone (*Upper Critical Zone*) des Bushveld-Komplexes gezeigt, um die Auswirkung von Kompaktion und der Migration der sich in den Zwischenräumen befindlichen Schmelze zu beurteilen. Das untersuchte Profil ist ein Bohrkern durch zwei Chromitschichten (UG2 und UG3) sowie die im Hangenden und Liegenden befindlichen Lagen. Inkompatible Spurenelemente (K, Rb, Cs, Th, Zr und teilweise Ba) wurden verwendet, um die Massenanteile der eingeschlossenen Schmelzen zu berechnen, welche durchschnittlich bei ~ 0.13 in UG2, ~ 0.10 in den UG2 hangenden Pyroxeniten, ~ 0.24 in UG3 und ~ 0.2 in den UG3 liegenden Pyroxeniten betragen. Die durch Modellierung auf Basis von inkompatiblen Spurenelementen abgeleiteten Ergebnisse stimmen mit den Porositäten überein, die sich aus dem SiO₂ Volumengehalt der Gesteine ergibt. Örtliche Anreicherungen von inkompatiblen Spurenelementen hängen mit pegmatoiden Gesteinen zusammen, welche sich im Liegenden der Chromitschichten befinden. Modellierung der Paleoporosität auf Basis der in Kapitel 3 beschriebenen Experimente zeigen, dass das beobachtete Porositätsprofil durch Kompaktion über einen Zeitraum von mehreren Jahrzehnten (ca. 50 Jahren) gebildet werden kann. Danach kristallisierte die interstitielle Schmelze mindestens teilweise, was eine Abwanderung der Schmelze verhinderte.

Um die Auswirkung gravitativen Absinkens, der Kompaktion und auch anderer magmatischer Prozesse besser zu verstehen und einzugrenzen, ist es äusserst wichtig, Korngrößen und damit Volumenanteile von Kristallen sorgfältig zu bestimmen. Allerdings ist es aus verschiedenen Wissenschaftszweigen hinlänglich bekannt, dass Korngrößen, gemessen auf zweidimensionalen Abbildungen, wie z.B. Dünnschliffen, mit den realen Grössen im dreidimensionalen Raum nur unzureichend korrelieren. Um eine zuverlässigere 2D zu 3D Volumenkonvertierung zu ermöglichen, wurde eine mathematische Simulation (Matlab) speziell für die oktaedrischen Chromitkristalle entwickelt (Kapitel 6 dieser Arbeit). Das Methode erlaubt eine einfache Umrechnung von durchschnittlichen Korngrößen von 2D zu 3D. Für eine Population von Oktaedern mit zwei unterschiedlichen Korngrößenverteilungen, d.h mit einer exakt definierten Grösse und einer mit Gausscher Normalverteilung, beträgt der Konvertierungsfaktor 1.290-1.277. Dieses Resultat wurde mithilfe der Monte-Carlo-Methode

erzielt, wobei Korngrösse, Rotationswinkel und -richtung des Kristallkorns sowie die Lage der Schnittfläche mit der z-Achse nach dem Zufallsprinzip ausgewählt und ca. 70000 Durchläufe statisch ausgewertet worden sind.