

DISS. ETH NO. 23246

**MELTING OF FE-RICH CARBONATES AND APPLICATION TO
SUBDUCTED BANDED IRON-FORMATIONS (BIFS)**

A thesis submitted to attain the degree of
DOCTOR OF SCIENCES of ETH ZURICH

(Dr. sc. ETH Zurich)

presented by

NATHAN KANG

Dipl.-Geol., University of Heidelberg

born on 11.07.1982

citizen of Germany

accepted on the recommendation of:

Prof. Dr. M.W. Schmidt	ETH Zurich	Examiner
Prof. Dr. J.A.D. Connolly	ETH Zurich	Co-Examiner
Prof. Dr. S. Poli	Universita' degli Studi di Milano	Co-Examiner
Prof. Dr. R. Dasgupta	Rice University Houston	Co-Examiner

2016

Abstract

This study aims at understanding what happens to deeply subducted banded iron formations (BIFs) and how they finally recycle into the mantle. First, siderite stability is investigated via 21 multi anvil experiments performed at 6-20 GPa, 1300-1870 °C under C-saturation. Below ~6.8 GPa, ~1440 °C siderite decomposes through an auto redox dissociation to magnetite, a carbon polymorph and CO₂. At higher pressure the experiments define a melting curve with a Clapeyron slope steepening from 45 to 18 °C/GPa (10-20 GPa) without backbend at upper mantle conditions, siderite remaining denser than FeCO₃-melt (FeCO₃L). The melting curve fits $T_m = 1037(44) + 70.0(88) * P - 1.43(37) * P^2$ (5-20 GPa) where pressure is in GPa and temperature in °C. Siderite melting is not stoichiometric, minor quench magnetite is interpreted to result from dissolved Fe³⁺ in the carbonate melt. The siderite melting curve allowed calculation of standard state thermodynamic properties of the FeCO₃L end-member. Siderite has the lowest melting temperature of the ternary Ca-Mg-Fe carbonates, its melting curve should cross the mantle geotherm at transition zone pressures. Model calculations in P - T - fO_2 space in a Fe-C-O₂ system show that siderite or FeCO₃L maximum stability is always reached at ~CCO. Our experimental and thermodynamic data constitute a cornerstone to model carbonate melting in the deep Earth and hence the deep carbon cycle.

The thermodynamics and melting relations of the FeCO₃-MgCO₃ system were constrained by 27 piston cylinder experiments at 3.5 GPa and 1170-1575 °C. Fe-rich compositions were further investigated with 13 multi anvil experiments at 10, 13.6 and 20 GPa, 1500-1890 °C. Up to an X_{Mg} (=Mg/(Mg+Fe²⁺)) of ~0.35 (3.5 GPa), Fe-Mg carbonates decompose to either magnetite-magnesioferrite solid solution, graphite and CO₂ or to magnesiowustite + CO₂ at lower fO_2 ; this effect decreases with increasing pressures. Similar reactions occur in the resulting melts indicating a ferric component within the melt phase. Consequently FeCO₃-MgCO₃ constitutes a pseudo-binary including CO₂ and a Fe³⁺ component in the melt. The melting loop is asymmetrical with a thermal minimum at X_{Mg} ~0.2 at 3.5 GPa. Over the pressure range of 3.5-20 GPa, this minimum is 20-35 °C lower than the (at 3.5 GPa metastable) siderite melting temperature. Based on previous melting data on magnesite we calculated standard thermodynamic properties of magnesite melt. By merging the standard thermodynamic data of the solid and liquid end-members with the experimental data of our study, we established a regular solution model on Fe-Mg carbonate melts with an interaction parameter of -7600 J/mol. Calculations including Fe-Mg-spinel and magnesiowustite solid solutions suggest that small

variations in fO_2 just below CCO would have a large effect on the magnesiowustite and carbonate liquid compositions, but small effects on Fe-Mg spinel.

To understand the fate of carbonated BIFs, their melting relations and melt compositions were determined in the Fe-Ca-(Mg)-Si-C-O₂ system. 55 multi-anvil experiments were performed at 950-1450 °C, 6 and 10 GPa under oxidizing (~HM) and moderately reducing (~CCO) conditions. Experimental results on carbonate-bearing BIFs at fO_2 ~HM indicate solidus temperatures of ~950 to 1025 °C at 6 to 10 GPa. Quite unexpected, minimum melting temperatures at fO_2 of ~CCO, as would be characteristic for BIF interlayered with anoxic shales, are ~250-175 °C higher at 6-10 GPa. Apparently, the combination of Fe³⁺ and carbonate leads to a strong depression of the melting point. The solidus curves are relatively steep, ~20 °C/GPa under reducing and oxidizing conditions, respectively. The solidus phase assemblages at 6 GPa, HM, are hematite + magnetite + coesite + garnet + ankerite + melt and at ~CCO diamond(graphite) + magnetite-fayalite_{ss} + garnet + pyroxene + ankerite + melt. Solidus melts are ferro-carbonatites with ~21-23 wt.% FeO_{tot} and 1-5 wt.% SiO₂ at fO_2 ~HM and ~49 wt.% FeO_{tot} and 19-25 wt.% SiO₂ at fO_2 ~CCO at 6-10 GPa. CO₂ contents by difference to 100 wt.% are ~47-48 wt.% at fO_2 ~HM and ~19-22 wt.% at fO_2 ~CCO. Compared to carbonated MORB or peridotite, the C-bearing BIF solidus at fO_2 ~HM is ~150 °C lower (6 GPa) and similar to hydrous alkali-rich carbonated pelites. At elevated subduction geotherms, as likely for the Archean, C-bearing BIFs would melt out all carbonate at 10 GPa. The Fe-rich melts would rise into the mantle and stagnate in these until the percolating carbonate melt would adjust its fO_2 and X_{Mg} to the ambient mantle. Both effects will lead to partial crystallization, further descent and subsequent rise into the mantle. Redox freezing of the carbon in the BIF derived melt would lead to Fe- and C-rich domains, nevertheless, Fe is expected to diffusively re-equilibrate over Ga time scales. We speculate that some of the oldest subduction derived C-rich mantle domains stem from BIF subduction.

A few melting experiments on carbonated BIF+pelite mixtures have been conducted at 10 GPa, 1050-1100 °C at ~HM and ~CCO buffers. At near-solidus conditions we observed melt fractions of 4-23 wt.% at ~HM and 7-30 wt.% at ~CCO. Solidus assemblages were saturated in garnet, clinopyroxene, carbonate, minor kyanite, stishovite, corundum and a potassium silicate depending on bulk composition. BIF+pelite mixtures appear to have a slightly lower melting temperature than wet carbonated pelite systems at 10 GPa, suggesting that all carbon subducted with BIFs has been transferred from these sediments to the mantle. BIF+pelite derived melts will rise, percolate and react with the reduced mantle forming diamond, potassium and iron-rich metasomatic zones.

Zusammenfassung

Das Hauptziel dieser Arbeit richtet sich auf das Verständnis, was mit karbonatischen Bändereisenerzen (BIFs) passiert, wenn sie einmal subduziert und anschliessend im Mantel recycelt werden. Die Siderit Stabilität wurde anhand von 21 multi-anvil Experimenten bei 6-20 GPa, 1300-1870 °C, unter C-Sättigung untersucht. Unterhalb ~6.8 GPa, 1440 °C zersetzt sich Siderit über eine Auto-Redox Reaktion zu Magnetit, einem Kohlenstoff-Polymorph und CO₂. Die Experimente bei höheren Drücken definieren die Schmelzkurve, welche eine steile positive Clausius-Clapeyron Steigung von 45-18 °C/GPa (10-20 GPa) hat, d.h. Siderit bleibt im oberen Mantel dichter als seine Schmelze (FeCO₃L). Die Schmelzkurve wird durch $T_m = 1037(44) + 70.0(88) * P - 1.43(37) * P^2$ beschrieben (Druck in GPa, Temperatur in °C, gültig von 5 bis 20 GPa). Schmelzen von Siderit ist nicht stöchiometrisch, etwas Magnetit-Quench war immer zu beobachten, dieser wird als Ergebnis der partiellen Redox-Dissoziation von FeCO₃L interpretiert, welche zu gelöstem Fe³⁺ und CO₂ in der Schmelze führt. Anhand der Sideritschmelzkurve wurden die thermodynamischen Daten der Sideritschmelze bei Standardbedingungen berechnet. Von allen ternären Ca-Mg-Fe Karbonaten hat Siderit die geringste Schmelztemperatur, seine Schmelzkurve sollte den Mantelgeotherm bei Übergangszonen-Drücken schneiden. Modellrechnungen im System Fe-C-O₂ zeigen, dass die maximale Temperaturstabilität von Siderit oder FeCO₃L im P - T - fO_2 Raum immer an der Reaktion des CCO-Puffers auftritt. Unsere experimentellen und thermodynamischen Daten bilden einen Grundstein für die Modellierung von Karbonataufschmelzung in der tiefen Erde, welches notwendig für das Verständnis des tiefen Kohlenstoffkreislaufes ist.

Die Thermodynamik und Schmelzbeziehungen im FeCO₃-MgCO₃ System wurden mit 27 Stempelzylinder Experimenten bei 3.5 GPa, 1170-1575 °C untersucht. Fe-reiche Zusammensetzungen wurden auch mit 13 multi-anvil Experimenten bei 10, 13.6 und 20 GPa, 1500-1890 °C erforscht. Bis zu einem $X_{Mg} \leq 0.35$ zersetzen die Fe-Mg Karbonate zu entweder Magnetit-Magnesioferrit Mischkristallen, Graphit und CO₂ oder zu Magnesiowürst und CO₂ bei geringem fO_2 (bei 3.5 GPa), wobei der Effekt mit zunehmendem Druck abnimmt. Die resultierenden Schmelzen weisen eine Fe³⁺-Komponenten auf. Dieses System ist also ein pseudo-binäre, da es sowohl CO₂ als auch Fe³⁺ in der Schmelze produziert. Die Schmelzschleife ist asymmetrisch mit einem Minimum bei $X_{Mg} \sim 0.2$, 3.5 GPa. Über einem Druckbereich 3.5-20 GPa ist das Minimum 20-35 °C niedriger als die (bei 3.5 GPa metastabile) Schmelztemperatur von Siderit. Zusammen mit existierenden experimentellen und thermodynamischen Daten von

Fe-Mg Karbonaten und Karbonatschmelz-Endgliedern konnte ein thermodynamisches Schmelzmodell erstellt werden, das einen Fe-Mg Interaktionsparameter von -7600 J/mol beinhaltet. Die Berechnungen deuten darauf hin, dass geringe Variationen in fO_2 um CCO herum einen großen Einfluss auf die Zusammensetzungen von Magnesiowüstit und der Karbonatschmelze haben.

Für das Verständnis von subduzierten karbonatischen BIFs bezüglich ihrer Schmelzbedingungen und -zusammensetzungen in Fe-Ca-(Mg)-Si-C-O₂ wurden 55 multi-anvil Experimente bei 950-1450 °C, 6-10 GPa unter stark oxidierten (~HM) und leicht reduzierten (~CCO) Bedingungen durchgeführt. Die Resultate bei fO_2 ~HM ergeben Solidus Temperaturen von ~950-1025 °C (6-10 GPa). Recht unerwartet sind die Schmelztemperaturen bei ~CCO, charakteristisch für Mischungen mit anoxischen Tonsteinen, die ca. 250-175 °C höher (6-10 GPa) als bei ~HM sind. Anscheinend führt die Kombination aus Fe³⁺ mit CO₂ in der Schmelze zu einer starken Herabsetzung des Schmelzpunktes. Soliduskurven sind steil, d.h. ~20 °C/GPa bei reduzierten und oxidierten Bedingungen. Die Phasenvergesellschaftung am Solidus bei 6 GPa, ~HM, besteht aus Hämatit + Magnetit + Coesit + Granat + Ankerit + Schmelze und aus Diamant + Magnetit-Fayalit_{ss} + Granat + Pyroxen + Ankerit + Schmelze bei ~CCO. Solidus Schmelzen sind Ferro-Karbonatite mit 21-23 Gew.% FeO_{tot}, 1-5 Gew.% SiO₂ bei fO_2 ~HM; und ~49 Gew.% FeO_{tot}, 19-25 Gew.% SiO₂ bei fO_2 ~CCO, 6-10 GPa. Aus Analysentotalen gerechnete CO₂ Anteile in den Solidusschmelzen betragen ~47-48 Gew.% bei fO_2 ~HM und ~19-22 Gew.% bei fO_2 ~CCO. Der Solidus von oxidierten C-führenden BIFs ist im Vergleich zu karbonatitischen MORB oder Peridotiten ca. 150 °C niedriger (bei 6 GPa) und ähnlich zu wasserführenden Alkali-Karbonat-Peliten. Bei den erhöhten geothermischen Gradienten des Archaikums würden die C-führenden BIFs all ihre Karbonate herauschmelzen und somit den Kohlenstoff über die Schmelze in den Mantel recyceln. Eisenreiche Schmelzen würden aufgrund ihrer Dichte vom Slab aufsteigen, stagnieren und mit dem reduzierten Mantel zu Fe- und C-reichen Domänen reagieren.

Erste Untersuchungen an karbonatitischen BIF+Pelit Zusammensetzungen bei 10 GPa, 1050-1100 °C, zeigen Schmelzanteile von 4-23 Gew.% bei ~HM und 7-30 Gew.% bei ~CCO. Die geringen Schmelzanteile weisen auf einen Solidus leicht unterhalb von 1050 °C hin, wobei die reduzierten Schmelzen möglicherweise eine geringere Schmelztemperatur besitzen. Die Phasenvergesellschaftungen bestehen aus Granat, Klinopyroxen, Karbonat, Kyanit, Stishovit, Korund und einem Kaliumsilikat. Durch den recht hohen Mantelgeotherm des Archaikums kann man die Rückführung von Kohlenstoff aus den BIF+Pelit-Schmelzen in den Mantel erwarten, was zu Alkali-C- und Fe-reichen Metasomatosezonen führen dürfte.