



## Doctoral Thesis

# **Peridotite-hosted hydrothermal systems past and present: serpentinitization, metasomatism and carbonate precipitation in modern and jurassic ultramafic seafloor**

**Author(s):**

Vogel, Monica Pia

**Publication Date:**

2016

**Permanent Link:**

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-010679089> →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

DISS. ETH No. 22993

**PERIDOTITE-HOSTED HYDROTHERMAL SYSTEMS PAST  
AND PRESENT: SERPENTINIZATION, METASOMATISM AND  
CARBONATE PRECIPITATION IN MODERN AND JURASSIC  
ULTRAMAFIC SEAFLOOR**

Thesis submitted to attain the degree of  
DOCTOR of SCIENCES of ETH ZÜRICH  
(Dr. sc. ETH Zürich)

presented by  
MONICA PIA VOGEL

Master of Science in Earth Science, ETH Zürich

Born on 09.09.1985

Citizen of Zürich and Häggenschwil (Switzerland)

Accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Gretchen Bernasconi-Green, examiner	ETH Zürich, Switzerland
Dr. Chiara Boschi, co-examiner	CNR Pisa, Italy
Prof. Dr. Derek Vance, co-examiner	ETH Zürich, Switzerland
Prof. Dr. Othmar Müntener, external examiner	University of Lausanne, Switzerland

2016

## SUMMARY

Many of the Jurassic ophiolites found in the Northern Apennines (NW Italy) are now recognized as relicts of oceanic lithosphere formed at slow- or ultraslow-spreading ridge environments during the development of the Piemonte-Ligurian oceanic basin. The ophiolitic bodies are considered to be “atypical” and comprise serpentinized peridotite and gabbroic intrusions exposed onto the seafloor by detachment faults and overlain by volcano-sedimentary sequences. There is no evidence that a sheeted dyke complex or a continuous thick basaltic layer ever developed. The studied Bracco-Levanto ophiolitic complex is considered to be a fragment of heterogeneous Jurassic lithosphere that records tectono-magmatic and alteration histories similar to those documented along the Mid-Atlantic Ridge (MAR), such as the Atlantis Massif (30°N, MAR). Various ophicalcite bodies developed on top of the serpentinite basement, which are characterized by an extensive network of multiple generations of calcite veins and are considered to be paleo-stockworks of former low temperature peridotite-hosted hydrothermal systems, similar to the active Lost City hydrothermal field (LCHF) exposed on the Atlantis Massif (AM). The LCHF is dominated by white chimneys that are venting relatively cool ( $T < 91^{\circ}\text{C}$ ) and alkaline fluids (pH ~ 10-11) leading to precipitation of carbonates and Mg-hydroxides upon mixing with seawater and forming up to 60 m high vent structures composed mostly of calcite, aragonite and brucite.

This thesis investigates fluid-rock interaction processes and fluid-flow paths that led to serpentinization, metasomatism and carbonate precipitation in the studied units and compare these to modern oceanic hydrothermal systems hosted in ultramafic bodies, such as the Lost City Hydrothermal Field (LCHF). Particular emphasis has been placed on the ophicalcites and the basement serpentinites that host them. The petrology, bulk rock major and trace element compositions,  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta\text{D}$  and  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  systematics of the serpentinites and ophicalcites of the Bracco-Levanto Unit are described. Additionally,  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta^{13}\text{C}$  and  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  signatures of carbonate veins in the ophicalcites and carbonate material (carbonate veins in the basement, active/inactive carbonate-brucite chimneys) from the LCHF are investigated.

The peridotites from the Bracco Unit have been subdivided in three categories according to their alteration state: the basement serpentinites, the green and the red ophicalcites. The major differences between the three categories are the amount of calcite veining, oxidation and the presence of talc and amphibole in the groundmass, which increases from the basement serpentinites (completely serpentinized harzburgites, but devoid of carbonate, talc and amphibole) to the green and red ophicalcites. The latter exhibit the most extreme alteration, characterized by a prominent red color (due to hematite) and are crosscut by a myriad of different generations of calcite veins with variable amounts of talc and amphibole in the groundmass. A comparison between the carbonate veins in the Ligurian ophicalcites

and the Lost City carbonate deposits reveals that the chimneys have highly heterogeneous compositions and are higher in Mg, Al, Sr, lower in Fe and similar in Si concentrations. Precipitation temperatures and crosscutting relationships of the Ligurian carbonate veins illustrate a complex history of cooling, from  $<100^{\circ}\text{C}$  in early stage veins to  $\sim 40^{\circ}\text{C}$  in the youngest veins.  $\delta^{13}\text{C}$  and  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  values for these veins reflect carbonate precipitation from seawater upon mixing with a hydrothermal fluid originating from a mafic/ultramafic source. We argue that the formation of calcite veins in the opicalcites is directly associated with serpentinization processes, which generates alkaline fluids. Dissolved  $\text{CO}_2$  and bicarbonate are unstable in high pH fluids and Ca can be released from the pyroxenes at depth, thus, dissolved carbonate cannot be transported long-distance and is deposited in the basement. The LCHF carbonate chimneys are characterized by highly heterogeneous  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  values that reflect varying degrees of mixing of hydrothermal fluids with seawater and kinetic effects upon precipitation. The LCHF low temperature carbonate veins ( $T\sim 21^{\circ}\text{C}$ ) associated with the serpentinites record a distinct seawater signature indicating areas of down-welling ambient seawater. The LCHF high temperature veins ( $T\sim 136^{\circ}\text{C}$ ) are depleted in  $^{13}\text{C}$  suggesting the incorporation of CO or  $\text{CO}_2$  mantle carbon, or of carbon provided through the oxidation of methane and indicate areas of up-welling seawater-altered fluids.

In case of the Bracco peridotites, seawater-derived fluids were responsible for extensive serpentinization at relatively low water-rock ratios ( $<1$ ) and temperatures below  $250^{\circ}\text{C}$ . Geochemically, the opicalcites have higher  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and CaO concentrations and lower MgO than the underlying serpentinite basement rocks. A multiphase history of alteration processes is recorded that ultimately led to the formation of the opicalcites: (1) localized Si-(Al, Ca) - metasomatism during progressive serpentinization that controls the formation of talc and amphiboles; (2) multiple phases of veining and carbonate precipitation; and (3) the formation of talc druses in late stage calcite veins. Based on hydrogen, oxygen, strontium and rare-earth-element (REE) compositions, we argue that Si-rich fluids developed at depth through the alteration of pyroxene and the interaction with gabbros and then were channelled upwards, leading to Si-metasomatism in the opicalcites. A particular enrichment in bulk rock light REE compared to the serpentine minerals may also suggest the presence of a undetected light REE phase formed by the interaction with light REE-rich fluids, probably generated by the interaction with gabbros or formed by a “cryptic” melt-impregnation generated by light REE-rich small-volume melts percolating through the peridotite. The interaction with gabbroic rocks at depth is also confirmed by  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  composition and a distinct enrichment in Sr in the opicalcites. Remarkably, the  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  signatures of the serpentinites from the basement are higher than the signatures from the Jurassic seawater, indicating a less prominent gabbroic influence than in the opicalcites and a  $^{87}\text{Sr}$  source of unknown origin – probably sedimentary. Low water-rock ratios prevailed during serpentinization and the formation of

opicalcites, suggesting that extensive metasomatic alteration is possible at low fluid fluxes but in the presence of isotopically altered and chemically distinct fluids.

Comparison with serpentinites from the Atlantis Massif indicates a similar degree of Si-enrichment in the modern seafloor and suggests that Si-metasomatism may be a fundamental process associated with serpentinization at slow-spreading ridge environments.

## RIASSUNTO

I corpi ofiolitici dell'Appennino settentrionale sono considerati relitti di una litosfera oceanica che si sviluppò in una zona di dorsale oceanica a lenta/lentissima estensione durante la formazione del bacino Giurassico Ligure-Piemontese. Questi complessi ofiolitici sono considerati "atipici" poiché non si osservano filoni stratificati e sequenze continue di colate basaltiche. Le unità ofiolitiche sono composte unicamente da peridotite serpentinizzata e gabbri intrusivi che furono esposti sul fondale oceanico mediante faglie di distacco e coperti da una successione vulcano-sedimentaria.

L'unità ofiolitica del Bracco-Levanto (Appennino settentrionale, NE Italia) è definita come un frammento eterogeneo di litosfera giurassica che preserva l'evoluzione tettonica-magmatica e di alterazione simile alle sezioni documentate oggi lungo la dorsale medio atlantica, come per esempio nel massiccio dell'Atlantis a 30°N. La parte superiore di alcuni complessi serpentinitici dell'unità del Bracco è intensamente fratturata e forma un complesso sistema di vene di calcite di diverse generazioni. Le oficalci sono considerate zone basali di impulsi idrotermali a bassa temperatura simili alla area idrotermale di Lost City presente nel massiccio dell'Atlantis. Lost City è costituita da numerosi pinnacoli composte da calcite, aragonite e brucite alti fino a 60 m, da cui fuoriescono fluidi basici (pH ~10) a basse temperature ( $T < 91^\circ\text{C}$ ).

Lo scopo di questo studio è di definire i processi d'interazione tra rocce e fluidi idrotermali e marini, il metasomatismo che causò la serpentinizzazione, la successione della precipitazione della calcite e in modo particolare stabilire l'evoluzione delle oficalci. I risultati ottenuti sono paragonati ai sistemi idrotermali dei complessi peridotitici di Lost City. Sono descritti in dettaglio la petrologia, la composizione chimica e i rapporti tra gli isotopi ( $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta\text{D}$ ,  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ) nelle serpentiniti, nelle oficalci e le rispettive vene di carbonato dell'unità del Bracco-Levanto e nel materiale carbonatico di Lost City.

Le peridotiti dell'unità del Bracco sono state suddivise in tre gruppi: le serpentiniti basali, le oficalci verdi e le oficalci rosse. Le principali differenze tra le tre categorie sono la densità di vene di calcite presente, l'ossidazione della roccia e la presenza di talco e anfibolo di calcio nella matrice. Osserviamo infatti che la serpentinite basale è composta da harzburgiti completamente serpentinizzati ed è totalmente priva di vene di calcite, di talco e di anfibolo. Mentre si riscontra un aumento di queste caratteristiche nelle oficalci verdi e una presenza dominante nelle oficalci rosse. Difatti le oficalci rosse sono più intensamente alterate e sono caratterizzate da una forte colorazione rossa dovuta alla presenza di ematite, e da una moltitudine di vene di calcite di diverse generazioni. Un paragone tra la calcite del Bracco di Lost City rivela che i pinnacoli idrotermali di quest'ultima hanno una composizione chimica molto eterogenea, sono più ricchi in Mg, Al, Sr, più poveri in Fe e simili concentrazioni di Si.

Le temperature di precipitazione della calcite nelle vene del Bracco suggeriscono un'evoluzione di raffreddamento complessa iniziata a  $<100^{\circ}\text{C}$ , fino a raggiungere  $\sim 40^{\circ}\text{C}$  durante lo stadio finale. Il contenuto di  $\delta^{13}\text{C}$  e  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  in queste vene rispecchia una composizione caratteristica per carbonati precipitati da fluidi marini che interagirono con rocce mafiche/ultramafiche. Il  $\text{Ca}^{2+}$  necessario per la formazione delle vene di calcite nelle oficalci è quindi probabilmente di origine marina. I pinnacoli di Lost City a loro volta rivelano composizioni di  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^{13}\text{C}$  molto variabili indicando un mescolamento di fluidi idrotermali con acqua marina ed effetti cinetici molto variabili. Le vene di calcite a bassa temperatura ( $\sim 21^{\circ}\text{C}$ ) analizzate nelle peridotiti di Lost City documentano un notevole segnale marino caratteristico delle zone di 'downwelling'. Al contrario le vene ad alta temperatura ( $\sim 136^{\circ}\text{C}$ ) sono impoverite in  $^{13}\text{C}$ , implicando l'incorporazione di carbonio dal mantello o da carbonio liberatosi durante la genesi del metano tipico nelle zone di 'upwelling' di fluidi alterati da processi idrotermali.

L'interazione tra acqua marina e le peridotiti nell'unità del Bracco fu responsabile dell'estensiva serpentinnizzazione con un indice di *water/rock* basso ( $<1$ ) e temperature sotto i  $250^{\circ}\text{C}$ . Paragonando la composizione geochimica delle serpentiniti basali e le oficalci, si denota che queste ultime sono più ricche in  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{CaO}$  e povere in  $\text{MgO}$ . Basandoci sulle analisi geochimiche ed isotopiche, la formazione delle oficalci è caratterizzata da una complessa evoluzione di alterazione che può essere riassunta in tre fasi: (1) Formazione localizzata di talco e anfibolo durante il Si-, metasomatismo e serpentinnizzazione progressiva delle oficalci (2) fasi multiple di formazione di vene di calcite; e (3) genesi di sacche di talco nelle vene di calcite più tardive. Le composizioni degli isotopi dell'idrogeno, dell'ossigeno e dello stronzio e le concentrazioni delle terre rare (REE) suggeriscono che i fluidi metasomatici, ricchi in silicio, derivano dall'iterazione dei pirosseni e dei corpi gabbroici con l'acqua marina. Questi fluidi ricchi di silicio furono a loro volta canalizzati verso unità più elevate, dove interagirono con acqua marina inalterata formando le oficalci. Le serpentiniti sono arricchite in terre rare leggere (LREE) di cui la composizione si distanzia notevolmente composizioni del serpentino (minerale) stesso. Tale arricchimento suggerisce la presenza di una fase non rilevata ricca di LREE, che probabilmente si formò dall'interazione di fluidi con i gabbri o dall'infiltrazione di volumi minimi di fuso (*melt*) ricchi LREE. L'influsso dei gabbri è anche dimostrato dalla composizione di  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  e dall'arricchimento di Sr e Rb nelle oficalci. L'indice  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  nelle serpentiniti basali è eccezionalmente alto rispetto alla composizione  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  dell'acqua marina nel periodo Giurassico. Questo implica un influsso di sedimenti ignoti o una fonte di  $^{87}\text{Sr}$  tuttora sconosciuta. basso indice di interazione *water-rock* durante la serpentinnizzazione e la formazione delle oficalci suggerisce che una metasomatizzazione estensiva delle rocce è possibile anche attraverso bassi *fluid-fluxes* con fluidi tuttavia caratterizzati da segnali isotopici alterati e chimicamente distinti. Le serpentiniti

del massiccio dell'Atlantis indicano un arricchimento in silicio simile all'unità del Bracco. Questo implica che il metasomatismo da silice è un processo fondamentale associato alla serpentinizzazione di peridotiti nelle zone di dorsale oceanica a lenta/lentissima estensione.