

DISS. ETH NO. 18995

**MELTING OF SUBDUCTED CARBONATED PELITES FROM 5
TO 23 GPA: ALKALI-CARBONATITES, MANTLE
METASOMATISM, AND ELEMENT RECYCLING**

A dissertation submitted to

ETH ZURICH

for the degree of

Doctor of Sciences

presented by

Daniele Grassi

Dipl. Natw. ETH

ETH Zürich

born on January 19, 1978

citizen of Novazzano (TI)

Accepted on the recommendation of:

examiner Prof. Dr. M.W. Schmidt

co-examiner Prof. Dr. S. Poli

co-examiner Prof Dr. G. Brey

ETH Zürich

Università degli Studi di Milano

UNI Frankfurt

2010

Abstract

The main goal of this study is to understand what happens when carbonated sediments are deeply subducted and finally recycled into the deep mantle. In a first series of experiments at 8 and 13 GPa the melting behavior of three carbonated eclogitic pelites containing 0-1 wt% water having different X_{Ca} , Mg#, and K/Na ratios was studied at temperatures between 900 and 1850 °C to define subsolidus assemblages, conditions of melting, melt compositions, and melting reactions. Subsolidus mineralogies consist of garnet, clinopyroxene, coesite or stishovite, kyanite or corundum, phengite or potassium feldspar (kfsp), K-hollandite, a Ti-phase and carbonates. At 8 GPa, the fluid-absent and dry carbonated pelite solidi locate at 950 and 1070 °C, respectively; at 13 GPa, the H₂O-present and dry solidi locate at 1150 and 1300 °C, respectively. The pressure breakdown of phengite at ca. 9 GPa and the absence of any other hydrous mineral at higher pressure changes the melting behavior in the 1.1 wt% H₂O composition from fluid-absent at 8 GPa to fluid-present at 13 GPa. Melting reactions are controlled by carbonates (magnesite and aragonite) and the potassium and hydrous phases (phengite or kfsp, K-hollandite) present at the solidus. The first melts, the compositions of which have been determined by reverse sandwich experiments, are potassium-rich Ca-Fe-Mg-carbonate melts, with extreme K₂O/Na₂O wt-ratios of up to 41 (at 8 GPa). Na remains compatible in clinopyroxene with $D_{Na}^{cpx/carbonate\ melt}$ of 10-18 at the solidus at 8 GPa. Melt K₂O/Na₂O-ratios decrease slightly with increasing temperature and degree of melting. A strong decrease occurs from 8 to 13 GPa when K-hollandite extends its stability field to as much as 200 °C above the solidus.

Further experiments on the dry composition and on the one containing 1.1 wt% H₂O, at 5.5, 6.5 and between 16 and 23.5 GPa allowed to connect the results of this thesis to the one of Thomsen (2006) investigating the 1.1 wt% H₂O composition at lower pressure (2.5-5 GPa). On the other side this series covers the pressure range of the mantle transition zone (410-660 km depth). Subsolidus mineralogies to 16 GPa contain garnet, clinopyroxene, coesite or stishovite, kyanite or corundum, phengite or kfsp (≤ 8 GPa in the bulk with and without H₂O, respectively) and then K-hollandite, a Ti-phase and dolomite or Mg-calcite or aragonite + magnesite. The breakdown of clinopyroxene at > 16 GPa causes a Na-rich Ca-carbonate to replace aragonite, the former then coexists with magnesite and a sodium-rich fluid. Further pressure increase leads to typical transition zone minerals such as the CAS-phase and 1 or 2 perovskites which substitute garnet at the highest investigated pressures (23.5 GPa). Melting occurs 200-350 °C below the mantle geotherm, i.e. lower than in any other natural composition, and results in alkali-rich carbonate melts. This contrasts the melting behaviour at < 5 GPa where silicate melting occurs before carbonate melting (Thomsen and Schmidt, 2008b). At pressures at which cpx remains residual, the Ca-Mg-Fe-carbonate melts have extreme K₂O/Na₂O ratios, but at higher pressures, Na is repartitioned between several phases (max. 11 wt% in carbonates) and becomes as incompatible as at < 3 GPa, leading to Na-rich carbonate melts with K₂O/Na₂O ratios < 0.5 . This leaves the pressure interval of ca. 4-15 GPa for ultrapotassic metasomatism. Comparison of the solidus with typi-

cal subducting slab-surface temperatures yields two distinct depths of probable carbonated pelite melting: at 6-9 GPa between the intersection of the silicate with the carbonate melting reaction and the phengite or kfsp stability limit, the solidus has a negative Clapeyron slope. The second melting opportunity is related to possible slab stagnation at the 660-km discontinuity which leads to thermal relaxation and partial melting of the most fertile rocks, thus recycling CO₂, alkalis and other lithophile and strongly incompatible elements back into the mantle.

To investigate the metasomatic effect that carbonate melts would produce upon migration into the mantle, highly alkaline potassic carbonate melts generated through partial melting of carbonated pelites at 8 and 13 GPa have been equilibrated with a lherzolitic mantle composition. Experiments have been run at 8 and 13 GPa, at 1100 °C-1350 °C under oxidizing and under more reducing ($fO_2 = \text{NNO-1}$ and IW-0.7) conditions. Under oxidizing conditions, the lherzolite is transformed into a wehrlite made of clinopyroxene, olivine and garnet coexisting with magnetite and K-rich carbonates and melt. Under more reducing conditions garnet and carbonates are replaced by phase X, diamond, and small pockets of unquenchable highly potassic melt/fluid (absent in the more reduced experiments at $fO_2 = \text{IW-0.7}$). These experiments suggest a scenario where alkaline carbonate melts will rise into the mantle and percolate upwards as long as the mantle remains at adiabatic temperatures. In relatively cold lithospheric mantle keels of continental shields, the carbonate melts may at least partially freeze. More likely, they react with the reduced mantle to potassium-, carbonate/diamond- and incompatible element-rich metasomatized zones, which are prime candidates to constitute the source regions of ultrapotassic magmas such as group II kimberlites and many lamproites.

The reverse sandwich experiments used to determine the exact melt compositions at near solidus conditions have been doped with over 40 trace elements including LILEs, REEs and HFSEs. Mineral/liquid partition coefficients have been determined for clinopyroxene, garnet, K-hollandite, CAS-phase, FeTi-perovskite and the K₂O-rich carbonate. The K-hollandite-carbonate melt partition coefficients are all < 0.3 except for K itself increasing then with pressure. In the Ca-rich CAS phase crystallizing at $P > 20$ GPa, Pb, Th and U are highly compatible with $D_{Pb} > D_{Th} > D_U > 1.5$ and $D_{Pb}/D_U = 15$. Melting in presence of this phase in the residuum leads to fractionation of these elements and to reservoirs showing different Pb isotopic flavors. Resulting estimated bulk $D^{\text{sediment}/\text{carb. melt}}$ based on our measured partition coefficients increase with pressure for almost all elements. Fractionation between Nb and Ta is particularly effective at the lowest pressure in the presence of cpx. At 22 GPa, the fractionation of the elements having an effect on the Pb isotopic evolution is more prominent. Calculated trace element compositions for the carbonate melts show a large enrichment in incompatible elements including LILEs and LREEs and negative anomalies for Ti, Nb and Ta (at 8 and 13 GPa) and Hf and Zr (at 22 GPa). Primitive mantle normalized patterns for the carbonate melts calculated with a simple batch melting equation show good matches with many alkaline rocks including lamproites, kamafugites and group II kimberlites confirming the presence of a sedimentary component in the source region of these rocks.

Riassunto

Questo studio è focalizzato sulla subduzione e il riciclaggio finale nel mantello profondo di sedimenti pelitici contenenti carbonati. In una prima serie di esperimenti, a 8 e 13 GPa e temperature tra 900 e 1850 °C, è stata studiata la fusione di tre differenti sedimenti caratterizzati da variabili quantità di H₂O (0-1.1 wt%), X_{Ca}, Mg# e rapporti K/Na. Questi esperimenti hanno permesso di definire le paragenesi di questi sedimenti allo stato subsolidus, le condizioni e reazioni di fusione e la composizione dei liquidi prodotti. Le fasi subsolide stabili sono granato, clinopirosseno, coesite/stisciovite, cianite/corindone, fengite/felspato alcalino, K-hollandite, una fase a titanio e carbonati. Con il crescere della pressione da 8 a 13 GPa il solidus della composizione contenente 1.1 wt% di H₂O passa da 950 a 1150 °C, quello della composizione anidra invece è localizzato a 1070 °C a 8 GPa e a 1320 °C a 13 GPa. A causa della destabilizzazione della fengite al crescere della pressione (ca. 9 GPa) e dell'assenza di una fase idrata a pressioni più alte, la fusione nella composizione contenente 1.1 wt% di H₂O passa da *fluid-absent* a 8 GPa a condizioni in cui il sistema è saturo in H₂O a 13 GPa. Le reazioni di fusione sono controllate dai carbonati (magnesite e aragonite) e dalle fasi idrate e potassiche (fengite, felspato alcalino e K-hollandite) presenti allo stato subsolido. La composizione dei primi liquidi è stata determinata attraverso esperimenti "reverse-sandwich". Questi liquidi risultano essere Ca-Fe-Mg-carbonatiti estremamente ricchi di potassio il cui valore di K₂O/Na₂O (wt%) è di ca. 41 a 8 GPa. Durante la fusione il Na si comporta da incompatibile entrando nella struttura del pirosseno. Il coefficiente di partizionamento del Na tra clinopirosseno e i primi liquidi carbonatitici $D_{Na}^{cpx/carb.melt}$ varia tra 10 e 18 a 8 GPa. Il rapporto K/Na diminuisce moderatamente con il crescere della temperatura e del grado di fusione, e decresce ancor più marcatamente all'aumentare della pressione dove la K-hollandite è stabile fino a 200 °C sopra il solidus.

Ulteriori esperimenti realizzati usando due differenti composizioni, una contenente 1.1 wt% di H₂O e l'altra anidra, a 5.5, 6.5 e tra i 16 e 23.5 GPa, hanno permesso da un lato di collegare i risultati di questo studio con un precedente lavoro di dottorato (Thomsen, 2006) svolto a condizioni di pressione inferiori, e dall'altro di coprire l'intervallo di pressione definito dalla zona di transizione (400-660 km). I minerali stabili allo stato di subsolido sono granato, clinopirosseno, coesite/stisciovite, cianite/corindone, fengite/felspato alcalino (P < 8 GPa), K-hollandite (a P > 9 GPa), una fase a titanio e dolomite/Mg-calcite o aragonite + magnesite. La destabilizzazione del clinopirosseno a pressioni maggiori di 16 GPa favorisce la stabilità di un carbonato di calcio ricco in Na il quale sostituisce l'aragonite e coesiste così con magnesite e con un fluido ricco di sodio. L'ulteriore aumento di pressione porta alla cristallizzazione di minerali tipici per la zona di transizione come la fase CAS e uno o più perovskiti i quali, a P > 23, sostituiscono completamente il granato. La fusione avviene a condizioni di temperatura inferiori a qualsiasi altra composizione naturale. Tra i 200 e 350 °C al di sotto dell'adiabatica di mantello i liquidi risultanti sono carbonatiti ricche in alcali, in contrasto con la fusione a P < 5 GPa (Thomsen and Schmidt, 2008b) la quale produce magmi silicei. A condizioni di pressione dove il clinopirosseno rimane

residuale, le carbonatiti mostrano un elevato rapporto di K_2O/Na_2O . A pressioni più alte ($P > 16$ GPa) il sodio viene ripartito in quantità inferiori tra diverse fasi (massima concentrazione di 11 wt% nel carbonato), diventando, così come a pressioni inferiori a 3 GPa, altamente incompatibile. Questo causa la formazione di liquidi con un rapporto $K_2O/Na_2O < 0.5$, definendo così un intervallo per il metasomatismo ultrapotassico tra i 4 e 15 GPa. Il confronto tra la temperatura di fusione e un'ipotetica temperatura, che contraddistingue la superficie superiore dello slab, mostra due profondità alle quali, durante la subduzione, la fusione risulta essere più probabile. La prima occasione la si incontra tra i 6 e 9 GPa, nell'intervallo tra l'intersezione della linea di fusione dei carbonati con quella dei silicati a 5 GPa, e il limite superiore di stabilità della fengite a ca. 9 GPa (in questo intervallo la curva di fusione ha una pendenza di Clayperon negativa). Un'ulteriore occasione di fusione si presenta a pressioni maggiori dove lo slab stagna a 660 km. Una prolungata stagnazione causa un rilassamento delle isoterme e la fusione delle rocce più fertili favorendo così il riciclaggio nel mantello di CO_2 , alcali e altri elementi altamente incompatibili.

Volendo approfondire lo studio dell'effetto metasomatico che le carbonatiti potrebbero causare durante la migrazione nel mantello, una serie di carbonatiti altamente alcaline, prodotte dalla fusione di sedimenti pelitici a 8 e 13 GPa, è stata fatta equilibrare con una composizione lherzolite. Gli esperimenti sono stati condotti a 8 e 13 GPa, a temperature tra i 1100 e 1350 °C in condizioni ossidanti e ridotte ($fO_2=NNO-1$ e $IW-0.7$). In condizioni di redox ossidanti la lherzolite viene trasformata in una wehrilite caratterizzata da clinopirosseno, olivina, granato, magnesite, un carbonato di potassio e magnesio e da un liquido carbonatitico ricco di K e Na. A condizioni più riducenti il granato e i carbonati sono sostituiti dalla fase X, da diamanti e da minuscole tasche di liquido "unquenchable". Questi esperimenti preliminari suggeriscono uno scenario in cui, dopo la fusione di sedimenti carbonatici le carbonatiti alcaline lasciano lo slab e percolano nel mantello fintanto che il mantello è caratterizzato da temperature adiabatiche. Sotto i cratoni continentali dove la temperatura sono più basse rispetto all'adiabatica di mantello e le condizioni fO_2 più riducenti, queste carbonatiti possono venir "congelate" formando così zone metasomatiche ricche di potassio, elementi incompatibili, diamanti e carbonati. Queste zone costituiscono molto probabilmente la regione sorgente per magmi ultrapotassici come le kimberliti del gruppo II o i lamproiti.

Gli stessi esperimenti "reverse-sandwich" utilizzati per determinare con esattezza la composizione dei primi liquidi che si formano dalla fusione di sedimenti pelitici con carbonato sono stati dopati con più di 40 elementi in traccia includendo LILEs, REEs e HFSEs. I coefficienti di partizionamento tra minerali e liquidi sono stati calcolati per clinopirosseno, granato, K-hollandite, fase CAS, FeTi-perovskite e il carbonato ricco di potassio. I bassi valori dei coefficienti di partizionamento tra K-hollandite e carbonatite a 13 GPa suggeriscono un ruolo minore svolto da questa fase durante il frazionamento di fusione; d'altro canto a 22 GPa i coefficienti sono ca. un ordine di magnitudine più elevati in accordo con stime e ipotesi precedenti. Pb, Th e U sono altamente compatibili nella fase CAS (stabile a $P > 20$ GPa) con $D_{Pb} > D_{Th} > D_U > 1.5$ e $D_{Pb}/D_U = 15$. La fusione in presenza di questa fase nel residuo comporta un alto grado di frazionamento rispetto a questi elementi generando così diversi reservoir geochimici caratterizzati da variabili

valori isotopici di Pb. I valori dei coefficienti di partizionamento complessivi del sistema studiato aumentano con l'aumentare della pressione. Il frazionamento tra Nb e Ta è particolarmente efficace a pressioni più basse in presenza di clinopirosseno, mentre a 22 GPa il frazionamento di elementi che hanno una conseguenza sull'evoluzione isotopica del Pb è più evidente. La composizione chimica delle carbonatiti calcolata, per quel che concerne gli elementi di traccia, mostra un alto grado di arricchimento degli elementi più incompatibili (LILEs e LREEs) e un'anomalia negativa in Ti, Nb e Ta (a 8 e 13 GPa) e in Hf e Zr (a 22 GPa). Usando una semplice equazione di "batch melting", i liquidi carbonatitici calcolati, normalizzati al mantello primitivo, mostrano una buona corrispondenza con numerose rocce ultrapotassiche come lamproiti, kamafugiti e kimberliti di gruppo II, confermando la possibile presenza di sedimenti e CO₂ nelle regioni sorgente di queste rocce.