

Doctoral Thesis ETH Nr. 16720

**BUILDING LOST CITY: SERPENTINIZATION, MASS TRANSFER, AND
FLUID FLOW IN AN OCEANIC CORE COMPLEX**

A dissertation submitted to the
SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY, ZURICH

for the degree of
Doctor of Sciences

presented by

Chiara Boschi

Laurea in Scienze Geologiche, University of Pisa, Italy

born 05.11.1974

citizen of Italy

Accepted on the recommendation of

PD Dr. G. L. Bernasconi-Green, examiner

Prof. Dr. A. B. Thompson, co-examiner

Prof. Dr. D. S. Kelley, external examiner

Prof. Dr O. Müntener, external examiner

2006

Summary

This thesis presents integrated field, petrological and geochemical investigations of serpentinitized peridotites and gabbros from the Atlantis Massif oceanic core complex (OCC), located at 30°N near the intersection of the Mid-Atlantic Ridges and the Atlantis Fracture Zone. The southern wall of this relatively young (1.5 My) OCC consists of serpentinites with lesser gabbroic and pyroxenitic lenses and hosts the low-temperature Lost City Hydrothermal Field (LCHF), serendipitously discovered in 2000. A low-angle detachment shear zone, localized along the crest of the massif, crosscuts the serpentinitized ultramafic complex. The Lost City system is distinct from other hydrothermal systems and consists of numerous active and inactive carbonate-brucite towers, up to 60m in height, which emit diffuse, high pH, low temperature, low metal and silica fluids enriched in H₂ and CH₄. The Atlantis Massif, thus, provides a natural laboratory for studying the magmatic and tectonic history of an OCC, serpentinitization processes, and the temporal evolution of an ultramafic-hosted hydrothermal system for conditions ranging from near or on-axis to off-axis.

Our project focuses on samples from the southern wall of the Atlantis Massif and is part of a multidisciplinary investigation aimed at better understanding the interactive physical, chemical and biological processes that occur within the Lost City peridotite-hosted hydrothermal system and the chemical and biological impacts of such off-axis systems on the oceans. The goal of this thesis is to: (1) investigate the magmatic, tectonic and alteration history of the Atlantis Massif; (2) quantify the mineralogical and chemical changes associated with serpentinitization and metasomatism; and (3) to determine the physical and chemical controls on fluid flow and fluid compositions. This thesis has been written in view of intended publication in peer-reviewed journals and consists of five self-contained manuscripts that have been published or submitted in international journals. Additional chapters provide supplementary information to complete the study.

Detailed petrological and geochemical studies presented here show that the serpentinitized harzburgites represent a young shallow mantle section formed in a magma-poor spreading environment, where depleted mantle material was tectonically uplifted, intruded by discrete, short-lived magma pockets and infiltrated by LREE-enriched small volume melts during diffuse porous flow. Intense seawater-dominated, relatively high temperature (150-250°C) alteration led to pervasive serpentinitization (70-100% in the studied samples). Our studies show that serpentinites are an important sink for B and U and are source of Cr, Ni and Ca for hydrothermal fluids. The serpentinites are characterized by high fluid-rock ratios, seawater-like Sr isotopic signature (0.7089-0.7091), low values of $\delta^{18}\text{O}$ and δD and distinctly heavier $\delta^{11}\text{B}$ compositions ($11.38\text{‰} < \delta^{11}\text{B} < 16.21\text{‰}$) than the talc- and amphibole-rich fault rocks. Positive correlations in B and $\delta^{11}\text{B}$ suggest that transient pH conditions (from 6 to 8; alkaline considering neutral pH ≈ 5.5 at 150-250°C) govern the progressive hydration of peridotites in oceanic settings, with increasing pH producing the highest B and $\delta^{11}\text{B}$ values.

Metasomatic fault rocks are key elements of the detachment shear zone. They consist of varying proportions of talc, amphibole and chlorite with mafic/ultramafic protolith and show varying degrees of ductile to cataclastic deformation under greenschist-facies conditions (300-400°C). Talc-amphibole-chlorite assemblages occur in ultramafic protoliths and show a marked enrichment in SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, CaO, Na₂O,

and REE and depletion in MnO, MgO, Cr, Co, Ni, U and B. The mafic rocks are dominated by amphibole associated with different generations of chlorite and show a distinct Al₂O₃ and CaO depletion together with MgO, SiO₂, Cr, Ni, V and local Zr, Y, Hf enrichment. The $\delta^{18}\text{O}$ and δD values of the talc-amphibole fault rocks show relatively low values together with $\delta^{11}\text{B}$ of about 9-10 ‰, and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ranging from 0.7073 to 0.7085 and from 0.7043 to 0.7054 for the talc-rich fault rocks (ultramafic protoliths) and amphibole-rich fault rocks (mafic protoliths), respectively.

Geochemical and isotopic analyses indicate a complex mutual interaction between gabbroic and ultramafic rocks during metasomatism, which together with microstructures, are interpreted as evidence for local circulation of oxidizing, Si-Al-Ca-rich fluids with low water/rock ratios and limited mass transfer that appears to be restricted to high strain deformation zones and results in talc- and/or amphibole schist formation. In less deformed serpentinite domains, metasomatism is controlled by cataclastic microfracturing and is associated with a dominantly static and/or incipient Si-rich metasomatism, leading to a consistent *gain* in SiO₂, Al₂O₃ and TiO₂ and a *loss* of Cr, Ni, and MgO.

Our studies include analyses of boron concentrations and boron isotope compositions of nine representative samples of the Lost City hydrothermal fluids and six selected carbonate chimney samples. B-contents of active vent fluids are low (0.4-0.6 ppm) and calculated end-member concentration is 0.34 ppm. Depletion in boron contrasts greatly with relatively high concentrations in fluids from mafic-hosted oceanic hydrothermal systems (ranging from seawater values of 4.5 ppm to higher values). A depletion in boron can be attributed to the effective removal of boron by early brucite deposition in the serpentinite substratum as indicated by the high boron contents measured in brucite-aragonite fissure infilling collected in serpentinites at the base of vents. A quantitative, multi-step model is presented, which has important implications for the (paleo)hydrology of the Lost City system and the role of early precipitates in controlling the chemical and isotopic composition of the venting fluids. In particular, our studies provide important constraints for understanding the fate of Mg in peridotite-hosted hydrothermal systems. Our results show that Mg is coupled with B uptake and point to brucite as a significant sink for both elements.

Our study highlights how multiple phases of magmatic and hydrothermal activity have affected the behavior of major and trace elements in the serpentinitized harzburgites and resulted in distinct chemical exchange during the evolution of the Atlantis Massif. The common association of serpentinitization and talc metasomatism suggests an intimate relationship between the alteration of ultramafic material and the presence of gabbroic rocks in peridotite-dominated sections of the oceanic lithosphere. This relationship further suggests that a "plum-pudding", discontinuous magmatic crust model for oceanic crust architecture is particularly valid for many slow- and ultra-slow spreading environments. The close proximity of peridotite-dominated lithosphere at the southern Atlantis Massif and relatively extensive, primitive gabbroic intrusions drilled by IODP ~5 km to the north in the central dome of the massif further emphasizes the possibilities for major variations in magma supply and small-scale lithological heterogeneities and at slow spreading ridges.

Riassunto

Questa tesi presenta uno studio integrato - geologico, geochimico e petrologico - delle serpentiniti e dei gabbri affioranti all' "Atlantis Massif", un *oceanic core complex (OCC)* situato a 30°N vicino all'intersezione tra la dorsale medio-atlantica e la zona di Frattura Atlantis. La parete meridionale di questo giovane OCC (1.5 m.a.) è costituita da serpentiniti intercalate a lenti di gabbri o pirosseniti ed ospita lo straordinario campo idrotermale "Lost City" (*Lost City Hydrothermal Field; LCHF*), scoperto nel 2000. Una *detachment shear zone* taglia, vicino la cresta del massiccio, il complesso ultramafico serpentiniizzato. Il sistema idrotermale Lost City si distingue dagli altri sistemi idrotermali conosciuti fino ad oggi e consiste di numerose torri - attive ed inattive - ricche in carbonato e brucite ed alte fino a 60 metri, che emettono fluidi ad alto pH, bassa temperatura, ricchi in H₂ e CH₄ e impoveriti in metalli e silice.

L'Atlantis Massif è quindi un laboratorio naturale per studiare la storia tettonica e magmatica di un OCC, i processi di serpentinnizzazione e l'evoluzione temporale - per condizioni da *on-axis* ad *off-axis* - di un sistema idrotermale ospitato in un complesso peridotitico.

Il presente studio si è concentrato sullo studio dei campioni provenienti dalla parete meridionale dell'Atlantis Massif ed è parte di un progetto multidisciplinare finalizzato alla comprensione dei processi chimici, fisici e biologici connessi al campo idrotermale Lost City e alle conseguenze chimiche e biologiche di questi sistemi *off-axis* negli oceani. Lo scopo di questa tesi è: (1) studiare la storia magmatica, tettonica e idrotermale dell'Atlantis Massif; (2) quantificare i cambiamenti mineralogici e chimici strettamente connessi alla serpentinnizzazione e al metasomatismo; e (3) determinare i parametri chimico-fisici dei fluidi idrotermali e la composizione dei fluidi. Questa tesi è stata scritta in vista di future pubblicazioni scientifiche ed è costituita da cinque manoscritti che sono stati già pubblicati o inviati a riviste internazionali. Inoltre, ulteriori capitoli completano questo studio con informazioni supplementari.

Studi petrologici e geochimici qui presentati mostrano che le harzburgiti serpentinnizzate dell'Atlantis Massif rappresentano una sezione di mantello giovane e superficiale che si è formata in un ambiente estenzionale povero di magma, dove il materiale mantellico impoverito è stato tettonicamente sollevato, intruso da tasche discrete di magma ed infiltrato da piccoli volumi di fuso ricchi in LREE. In uno stadio successivo, un'alterazione idrotermale di relativamente alta temperatura (150-250 °C) dominata da acqua di mare, ha prodotto un'intensa serpentinnizzazione (70-100%) delle harzburgiti. I nostri studi mostrano che le serpentiniti si arricchiscono in B e U mentre si impoveriscono in Cr, Ni e Ca rispetto alle originarie peridotiti. Inoltre le serpentiniti sono caratterizzate da alti rapporti acqua/roccia, bassi valori di $\delta^{18}\text{O}$ e δD e valori positivi di $\delta^{11}\text{B}$ ($11.38\text{‰} < \delta^{11}\text{B} < 16.21\text{‰}$) rispetto alle rocce di faglia ricche in anfibolo e talco. La correlazione positiva di B e $\delta^{11}\text{B}$ indica che condizioni transienti di pH (da 6 a 8; condizioni alcaline considerando che il pH neutro ≈ 5.5 a 150-250°C) governano la progressiva idratazione di peridotiti in contesti oceanici, dove l'aumento di pH produce i valori più alti di B e $\delta^{11}\text{B}$.

Le rocce metasomatiche di faglia sono elementi chiave della *detachment shear zone*. Esse sono costituite da talco, anfibolo e clorite con protolite mafico/ultramafico e mostrano una deformazione variabile da duttile a cataclastica in condizioni di scisti verdi (300-

400°C). I protoliti ultramafici si alterano in talco ± anfibolo ± clorite mostrando arricchimenti in SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, CaO, Na₂O, e REE ed impoverimenti in MnO, MgO, Cr, Co, Ni, U e B. Le rocce mafiche sono alterate prevalentemente in anfibolo insieme a differenti generazioni di clorite; esse mostrano distinti impoverimenti in Al₂O₃ e CaO e arricchimenti in MgO, SiO₂, Cr, Ni, V e, localmente, in Zr, Y, Hf. I valori di δ¹⁸O e δD delle rocce di faglia ricche in anfibolo e talco sono relativamente bassi; δ¹¹B ha valori di 9-10 ‰, e ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr varia tra 0.7073 e 0.7085 e tra 0.7043 e 0.7054 per rocce di faglia ricche di talco (con protolite ultramafico) e rocce di faglia ricche di anfibolo (con protolite mafico), rispettivamente.

Le analisi geochemiche ed isotopiche indicano una complessa e reciproca interazione tra rocce ultramafiche e mafiche durante il metasomatismo. Queste, insieme ad osservazioni microstrutturali, suggeriscono una circolazione idrotermale di fluidi ossidanti ricchi in Si, Al e Ca, con bassi rapporti acqua/roccia, localizzata a zone di deformazione ad alto *strain* che porta alla formazione di scisti a talco e/o anfibolo.

In domini serpentinitici meno deformati, il metasomatismo a silice è prevalentemente statico, è controllato da una microfratturazione cataclastica, e produce un consistente arricchimento in SiO₂, Al₂O₃ and TiO₂ ed ad una perdita di Cr, Ni, e MgO.

La tesi presenta, inoltre, analisi di concentrazioni e di composizione isotopica di boro di nove campioni rappresentativi del campo idrotermale Lost City e di sei campioni dei camini carbonatici. Il contenuto di boro dei fluidi delle sorgenti attive è basso (0.4-0.6 ppm) e la concentrazione calcolata dell'*end-member* è 0.34 ppm. L'impoverimento in boro è in contrasto con le alte concentrazioni dei fluidi che provengono da sistemi idrotermali ospitati in complessi mafici (che variano da valori dell'acqua di mare di 4.5 ppm a valori più alti). Questo impoverimento può essere attribuito ad un'estrazione di boro durante la deposizione iniziale di brucite nel substrato serpentinitico, come indicato dall'alto contenuto di boro misurato in fessure riempite da aragonite e brucite campionate in serpentiniti alla base delle sorgenti. Sulla base di questi risultati abbiamo proposto un modello quantitativo *multi-step* che ha importanti applicazioni per la (paleo)idrologia del sistema Lost City e fa vedere come la precipitazione di fasi minerali chiave, nelle prime fasi di sviluppo di un sistema idrotermale, può modificare la composizione del fluido uscente. In particolare, il comportamento del Mg, in sistemi idrotermali ospitati in complessi peridotitici, può essere associato a quello del B dal momento che la brucite ospita entrambi gli elementi.

In conclusione, questo studio mette in luce come le numerose fasi di attività magmatica e idrotermale hanno modificato la concentrazione degli elementi maggiori ed in traccia nelle harzburgiti serpentinite e hanno prodotto un significativo scambio chimico durante l'evoluzione dell'Atlantis Massif. La comune associazione di serpentinite e metasomatismo a talco suggerisce un'intima relazione tra l'alterazione di materiale ultramafico e la presenza di rocce gabbroiche in una sezione di litosfera oceanica dominata da peridotiti. Questa relazione indica che un modello di crosta magmatica discontinua è un valido modello per l'architettura della crosta oceanica particolarmente in molti ambienti di *slow* e *ultra-slow spreading*. La stretta vicinanza di litosfera dominata da peridotiti nell'Atlantis Massif meridionale e l'intrusione di gabbri primitivi 5 km a nord, perforata durante lo IODP nella parte centrale del massiccio, enfatizza la possibilità di una variazione dell'apporto di magma e di un'eterogeneità litosferica anche a piccola scala che caratterizza gli *slow-spreading ridges*.