

DISS. ETH NO. 26943

THE BEHAVIOUR OF LITHIUM IN SILICIC MAGMATIC SYSTEMS

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

presented by
Julia Neukampf
Master of Science (MSc) in Geological Science
Freie Universität Berlin, Germany

born on 18.02.1989
citizen of Germany

accepted on the recommendation of
Prof. Dr. Olivier Bachmann
Dr. Ben Ellis
Dr. Oscar Laurent
Prof. Dr. Colin Macpherson

2020

Summary

The interest in lithium (Li) and its two stable isotopes (^6Li and ^7Li) has increased over the last two decades due to the economic importance of lithium-ion batteries in different electronic devices, e.g., hybrid vehicles. Because of major analytical advances over the past 30 years, it has now become easier to analyse lithium isotopes not only by multi-collector-inductively-coupled-plasma mass spectrometry (MC-ICP-MS) but also *in situ* by secondary ion mass spectrometry (SIMS) or femtosecond laser coupled to a multi-collector ICP-MS (fs-LA-MC-ICP-MS). Previous studies have focused on geological processes related to the subduction cycle or basaltic systems, but studies focusing on more evolved systems are scarce even though the economical demand of lithium has increased and lithium is mined from lithium-rich deposits, e.g., pegmatites, brines, and to a lesser degree from weathered rhyolitic rocks.

In this thesis, I provide the first systematic insight into lithium distribution and concentration and lithium isotopic composition of minerals in dry, rhyolitic systems and how they are affected by processes such as degassing. Additionally, I consider and discuss the potential of lithium isotopes fractionation at high temperatures.

I here present the lithium concentrations and isotopic compositions ($\delta^7\text{Li}$) of all major minerals (quartz, sanidine, plagioclase, clinopyroxene, fayalite, and orthopyroxene) and groundmass glass from non-welded samples of Mesa Falls Tuff (the smallest eruption of the Yellowstone caldera system; 1.3 Ma). These samples were selected to avoid alteration by post-eruptive processes. The groundmass glass of the sample has no microlite growth, verifying that the glass was rapidly quenched and was not modified post-eruption. The $\delta^7\text{Li}$ of all minerals was determined using a MC-ICP-MS and trace element compositions were analysed by LA-ICP-MS. The lithium concentrations in the analysed minerals was low compared to the groundmass glass, where lithium concentrations range from 36 to 52 ppm. Quartz has the highest lithium concentration of all mineral phases (13 to 25 ppm), followed in descending order by plagioclase (5 to 29 ppm), fayalite (14 to 19 ppm), clinopyroxene (10 to 14 ppm), orthopyroxene (8 to 9 ppm), and sanidine (1 to 12 ppm). Lithium concentrations found in quartz-hosted crystallised melt inclusions ranged between 70 and 397 ppm. The $\delta^7\text{Li}$ composition of the different phases varies by $\sim 10\text{‰}$ with the groundmass glass being the heaviest (+6.5 to +7.5‰), and decreasing from quartz (+6.7 to +7.2‰), fayalite (+3.1‰), clinopyroxene (-0.1 to -0.1‰), sanidine (-0.1 to -0.6‰), plagioclase (-1.4 to -2.4‰) to orthopyroxene (-2 to -2.1‰). Furthermore, I calculated apparent partition coefficients between the groundmass glass and the co-existing mineral phases for Mesa Falls Tuff and for 15 other ignimbrites from the Yellowstone-Snake River Plain province. The apparent partition coefficients showed that lithium is more compatible in quartz and the least compatible in sanidine. Additionally, I identified lithium concentration profiles in plagioclase and sanidine, where I observed lithium decreasing towards their rims, suggesting the potential of kinetic isotopic fractionation being preserved.

To verify this potentially preserved kinetic isotopic fractionation I analysed plagioclase crystals *in situ* by fs-LA-MC-ICP-MS to determine their $\delta^7\text{Li}$ composition from rim to core, and by LA-ICP-MS to determine trace element compositions associated with the $\delta^7\text{Li}$ profiles. This revealed large systematic isotopic differences across grain profiles, with rims ranging from -3.8 to +5.9‰ and cores

ranging from -11 to $+2\%$. With these findings I show that there is a negative correlation between the concentration and isotopic composition of these crystals and that this correlation is independent of any other major or trace element. I interpreted the formation of these isotopically heavy rims as kinetic isotopic fractionation due to the disequilibrium between the plagioclase crystals and their surrounding melt. The concentration and $\delta^7\text{Li}$ gradients formed as ^6Li fractionated into the vapour phase during vesiculation, depleting the melt in ^6Li . This led to a flux of ^6Li from the rims of feldspars into the melt enriching the rims in ^7Li . Diffusion modelling was applied to the lithium concentration and $\delta^7\text{Li}$ profiles to quantify the time scales in which they formed. The results show that the gradients formed within tens of minutes before eruption, making lithium and its isotopes a powerful tool to quantify late-stage processes in a magmatic system.

This finding indicates that there should be significant $\delta^7\text{Li}$ fractionation between the melt and the erupted, degassed groundmass glass. This is supported by the difference in lithium concentration in the crystallised melt inclusions compared to the groundmass glass. Therefore, the $\delta^7\text{Li}$ composition of different quartz-hosted melt inclusions and groundmass glass was analysed *in situ* by SIMS and trace elements were determined by LA-ICP-MS. Their H_2O and CO_2 concentrations were determined by Fourier transform infrared (FTIR) spectrometer measurements and only glassy inclusions with ~ 3 to 4 wt.% H_2O were used for further analyses. Lithium concentrations between the two populations of host-quartz vary by more than a factor of 2. The quartz population with crystallised inclusions has increasing lithium concentration towards their rims, indicating a diffusional exchange between melt and quartz. Diffusion modelling shows that these gradients formed in less than three hours. The $\delta^7\text{Li}$ composition of the groundmass glass and glassy melt inclusions verified a large isotopic fractionation of up to 25% . Glassy melt inclusions have a lower lithium concentration compared to the groundmass glass, which hints at a diffusional exchange between melt inclusions and host-quartz.

In this thesis, I show that lithium in mineral phases in evolved magmatic systems can vary significantly and that their isotopic composition is strongly influenced by high-temperature fractionation. This can have implications for studies focusing on the subduction cycle or basaltic systems as the measured lithium isotopes compositions might reflect late-stage processes and not represent mantle values. It highlights that Li and its isotopes combined with *in situ* measurements are a robust proxy to understand late-stage magmatic processes, such as time scales of degassing.

Zusammenfassung

Das Interesse an Lithium (Li) und seinen zwei stabilen Isotopen (^6Li und ^7Li) hat in den letzten zwei Jahrzehnten aufgrund der wirtschaftlichen Bedeutung von Lithium-Ionen-Batterien in verschiedenen elektronischen Geräten, z. B. Hybridfahrzeugen, zugenommen. Aufgrund der großen analytischen Fortschritte in den letzten 30 Jahren ist es jetzt einfacher geworden, Lithiumisotope nicht nur mit Hilfe von Multikollektor-induktiv gekoppelter Plasma-Massenspektrometrie (MC-ICP-MS) zu analysieren, sondern auch *in situ* mit Hilfe von Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS) oder eines Femtosekundenlasers, welcher an eine Multikollektor-ICP-MS (fs-LA-MC-ICP-MS) gekoppelt ist. Frühere Studien haben sich auf geologische Prozesse im Zusammenhang mit dem Subduktionszyklus oder basaltischen Zusammensetzungen konzentriert. Studien, die sich mit felsische Zusammensetzungen befassen, sind selten, obwohl der wirtschaftliche Bedarf an Lithium gestiegen ist und Lithium aus lithiumreichen Lagerstätten abgebaut wird, z. B. Pegmatiten, Solen, und in geringerem Maße aus verwitterten rhyolitischen Gesteinen.

In dieser Arbeit gebe ich den ersten systematischen Einblick in die Lithiumverteilung und -konzentration sowie die Lithiumisotopenzusammensetzung von Mineralen in trockenen, rhyolitischen Gesteinen und wie sie durch Prozesse wie Magmenausgasung beeinflusst werden. Zusätzlich betrachte und diskutiere ich das Potenzial der Lithiumisotopenfraktionierung bei hohen Temperaturen.

Ich präsentiere die Lithiumkonzentrationen und Isotopenzusammensetzungen ($\delta^7\text{Li}$) aller wichtigen Minerale (Quarz, Sanidin, Plagioklas, Klinopyroxen, Fayalit und Orthopyroxen) und der glasigen Grundmasse aus nicht gefrittetten Proben vom Mesa Falls Tuff (der kleinsten Eruption des Yellowstone-Caldera-Systems; 1,3 Ma). Diese Proben wurden ausgewählt, um eine Veränderung durch posteruptive Prozesse ausschließen zu können. Die glasige Grundmasse der Probe weist kein Mikrolitwachstum auf, was bestätigt, dass das Glas schnell abgeschreckt und nach dem Ausbruch nicht modifiziert wurde. Das $\delta^7\text{Li}$ aller Minerale wurde mit einem MC-ICP-MS bestimmt und die Spurenelementzusammensetzungen mit dem LA-ICP-MS analysiert. Die Lithiumkonzentrationen in den gemessenen Mineralen waren im Vergleich zur glasigen Grundmasse, wo die Lithiumkonzentrationen zwischen 36 und 52 ppm liegen, niedrig. Quarz hat die höchste Lithiumkonzentration aller Mineralphasen (13 bis 25 ppm), gefolgt von Plagioklas (5 bis 29 ppm), Fayalit (14 bis 19 ppm), Klinopyroxen (10 bis 14 ppm) und Orthopyroxen (8 bis 25 ppm) 9 ppm) bis Sanidin (1 bis 12 ppm).

Die Lithiumkonzentrationen von kristallisierten Schmelzeinschlüssen, die sich in Quarz befinden, lagen zwischen 70 und 397 ppm. Die $\delta^7\text{Li}$ -Zusammensetzung der verschiedenen Phasen variiert um $\sim 10\text{‰}$, wobei die glasige Grundmasse am schwersten ist (+6,5 bis +7,5‰) und von Quarz (+6,7 bis +7,2‰) über Fayalit (+3,1‰), Klinopyroxen (−0,1 bis +1‰), Sanidin (−0,1 bis −0,6‰), Plagioklas (−1,4 bis −2,4‰) bis Orthopyroxen (−2 bis −2,1‰) abnimmt. Außerdem habe ich scheinbare Verteilungskoeffizienten zwischen der glasigen Grundmasse und den Mineralphasen des Mesa Falls Tuff und für 15 weitere Ignimbrite aus der Provinz Yellowstone-Snake River Plain, berechnet. Die scheinbaren Verteilungskoeffizienten zeigten, dass Lithium in Quarz am kompatibelsten ist und in Sanidin am wenigsten kompatibel ist. Zusätzlich habe ich Lithiumkonzentrationsprofile in Plagioklas und Sanidin identifiziert. Dort habe ich beobachtet, dass Lithium zu ihren Rändern hin abnahm, was darauf hindeutet, dass einer kinetischen Isotopenfraktionierung möglicherweise erhalten geblieben ist.

Um diese potenziell erhaltene kinetische Isotopenfraktionierung zu verifizieren, habe ich Plagioklaskristalle *in situ* mit Hilfe eines fs-LA-MC-ICP-MS analysiert, um ihre $\delta^7\text{Li}$ -Zusammensetzung vom Rand bis zum Kern zu bestimmen. Zusätzlich habe ich die Spurenelementzusammensetzungen mit Hilfe des LA-ICP-MS entlang der $\delta^7\text{Li}$ Profile gemessen. Dies ergab große systematische Isotopenunterschiede innerhalb der Profile mit Rändern von $-3,8$ bis $+5,9\%$ und Kernen von -11 bis $+2\%$. Mit diesen Ergebnissen zeige ich, dass es eine negative Korrelation zwischen der Konzentration und der Isotopenzusammensetzung dieser Kristalle gibt und dass diese Korrelation unabhängig ist von anderen Haupt- oder Spurenelementen. Die Bildung dieser isotopisch schweren Ränder wird als kinetische Isotopenfraktionierung interpretiert, welche sich aufgrund eines Ungleichgewichts zwischen den Plagioklaskristallen und ihrer umgebenden Schmelze bildete. Die Konzentrations- und $\delta^7\text{Li}$ -Gradienten, bildeten sich dadurch, dass ^6Li während der Vesikulation in die Gasphase fraktionierte, wodurch die Schmelze in ^6Li abgereichert wurde. Dies führte zu einer Diffusion von ^6Li aus den Feldspaträndern in die Schmelze, wodurch die Ränder in ^7Li angereichert wurden. Diffusionsmodellierung wurde auf die Lithiumkonzentrations- und $\delta^7\text{Li}$ -Profile angewendet, um die Zeitskalen zu quantifizieren, in denen sie sich bildeten. Die Ergebnisse zeigen, dass sich die Gradienten innerhalb von zehner Minuten vor dem Ausbruch gebildet haben. Dies macht Lithium und seine Isotope zu einem guten Hilfsmittel um Prozesse, die im späten Stadium des magmatischen Systems stattfinden, zu quantifizieren.

Dieses Ergebnis weist darauf hin, dass zwischen der Schmelze und der abgelagerten, entgasen glasigen Grundmasse eine signifikante $\delta^7\text{Li}$ -Fraktionierung bestehen sollte. Dies wird durch den Unterschied in der Lithiumkonzentration in den kristallisierten Schmelzeinschlüssen im Vergleich zur glasigen Grundmasse unterstützt. Daher wurde die $\delta^7\text{Li}$ -Zusammensetzung verschiedener Schmelzeinschlüsse, welche sich in Quarz befinden, und der glasigen Grundmasse *in situ* mit Hilfe der SIMS gemessen und die Spurenelemente wurden per LA-ICP-MS bestimmt. Ihre H_2O - und CO_2 -Konzentrationen wurden durch Fourier-Transformations-Infrarot (FTIR)-Spektrometer-Messungen ermittelt und nur glasige Einschlüsse mit rund 3 bis 4 Gew.% H_2O wurden für weitere Analysen verwendet. Die Lithiumkonzentrationen zwischen den beiden Quarzpopulationen variieren um mehr als den Faktor 2. Die Quarzpopulation mit kristallisierten Einschlüssen weist eine zunehmende Lithiumkonzentration in Richtung ihrer Ränder auf, was auf einen Diffusionsaustausch zwischen Schmelze und Quarz hinweist. Die Diffusionsmodellierung zeigte, dass sich diese Gradienten in weniger als drei Stunden bildeten. Die $\delta^7\text{Li}$ -Zusammensetzung der glasigen Grundmasse und der glasigen Schmelzeinschlüsse bestätigte eine große Isotopenfraktionierung von bis zu 25%. Glasige Schmelzeinschlüsse weisen im Vergleich zur glasigen Grundmasse eine geringere Lithiumkonzentration auf, was auf einen Diffusionsaustausch zwischen Schmelzeinschlüssen und Quarz hindeutet.

In dieser Arbeit zeige ich, dass Lithium in Mineralen aus felsischen Schmelzen stark variieren kann und dass deren Isotopenzusammensetzung stark durch Fraktionierung bei hohen Temperaturen beeinflusst wird. Dies kann Auswirkungen auf Studien haben, die sich auf den Subduktionszyklus oder basaltische Zusammensetzungen konzentrieren, da die gemessenen Lithiumisotopenzusammensetzungen möglicherweise Prozesse im Spätstadium widerspiegeln und keine Mantelwerte darstellen. Ich hebe hervor, dass Li und seine Isotope in Kombination mit *in situ* Messungen eine robuste Methode sind, um magmatischer Prozesse zu verstehen, die im späten Stadium des magmatischen Systems stattfinden, z. B. Zeitskalen der Ausgasung von Magma.