

DISS. ETH NO. 21411

**EVOLUTION OF HYDROUS MANTLE-DERIVED
CALC-ALKALINE LIQUIDS BY FRACTIONAL CRYSTALLIZATION
AT 0.7 AND 0.4 GPa – AN EXPERIMENTAL STUDY**

A dissertation submitted to

ETH Zurich

for the degree of

Doctor of Sciences

presented by

ROHIT H. NANDEDKAR

Master of Science in Earth Sciences

ETH Zurich

born 1st of November 1980

citizen of Wohlen b. Bern (BE)

accepted on the recommendation of

supervisor	Prof. Dr. P. Ulmer	ETH Zurich
co-supervisor	Prof. Dr. O. Müntener	University of Lausanne
examiner	Dr. T. W. Sisson	US Geological Survey
examiner	Prof. Dr. O. Bachmann	ETH Zurich

2014

Summary

This PhD thesis investigates the evolution of mantle-derived, hydrous basaltic magmas at intermediate to upper crustal levels in subduction-related arc systems. Near perfect fractional crystallization has been simulated in a set of experiments conducted at 0.4 and 0.7 GPa using an end loaded piston cylinder apparatus to constrain the liquid evolution of a cooling magma (liquid line of descent), the responsible phase equilibria, compositions and modes of all phases. Experiments have been carried-out in steps of 30-50 °C employing the chemical equivalent of the liquid composition of the previous experiment as starting composition in the subsequent, lower temperature experiment. The initial starting composition corresponds to a near-primary olivine tholeiitic dike from the Adamello batholith (Northern Italy), that is potentially parental to the large volume plutonic rocks forming the bulk of the batholith. The starting compositions were mixed from oxides, hydroxides, silicates, phosphates and contained, in addition, 2 wt% of a diopside glass comprising 28 elements (REE, HFSE, LILE, LLE, transition metals and actinides) providing 40 µg/g trace elements to facilitate the determination of trace element partitioning between solid and liquid phases. The oxygen fugacity was constrained close to the Ni-NiO buffer equilibrium (NNO), conditions typically inferred for subduction-related magmas crystallizing in crustal magma reservoirs, by adjusting the ferric to ferrous iron ratio in the starting material. Phases have been analyzed using electron probe micro-analyzer (EPMA) and laser-ablation induced coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS). Micro-Raman spectroscopy was employed to confirm anticipated H₂O contents in the liquid phase after the experiment. The results of this study provide a coherent data set that is further used to interpret crystallization-driven differentiation of sub-crustal magmas at intermediate to upper crustal levels.

The liquid line of descent at 0.7 GPa follows a calc-alkaline differentiation trend (strong silica enrichment combined with low iron concentrations) that is primarily controlled by the extensive crystallization of clinopyroxene, amphibole, anorthite-rich plagioclase and Fe-Ti-oxide differentiating to peraluminous derivative liquid compositions (aluminum saturation index ASI>1). The generation of peraluminous granitoids has often been associated with extensive crustal assimilation of pelitic country rocks and/or partial melting of amphibolitic to pelitic crustal lithologies. The findings of this thesis, however, provide an alternative explanation via direct fractional crystallization from precursor basaltic, sub-crustal magmas for the origin of peraluminous granitoid plutonic (and volcanic) rocks, which often constitute a significant volume of arc-related batholithic complexes (e.g. Adamello batholith (Italy) or Chelan Complex, Washington (U.S.A.)).

Partition coefficients between amphiboles and coexisting melts have been determined and subsequently used to conduct trace element modeling to reconcile trace element patterns obtained from natural rocks representing either cumulate or derivative liquid compositions. Amphibole/liquid partition coefficients reveal a strong increase with decreasing temperature except for potassium, which behaves oppositely. The increase of the partition coefficients of amphiboles is attributed to (1) the increasing polymerization of the coexisting melt and (2) an increase in the cummingtonite component with increasing differentiation.

Experimentally determined solid and liquid fractions revealed a strongly non-linear behavior along the liquid line of descent with moderate crystallization of olivine and increasing amount of clinopyroxene close to the liquidus (1160-1070 °C, 20 % of the original mass), followed by a narrow temper-

ature interval (1070-1010 °C) where >40 % of the original magma mass crystallizes to clinopyroxene, An-rich plagioclase, Al-rich spinel and amphibole (starting at 1020 °C) driving the remaining liquid composition from basaltic to andesitic. This is followed by a large temperature interval (1010-720 °C) where amphibole-plagioclase-magnetite crystallizes (solidifying 50 % of the remaining magma, which is equal to 20 % of the original magma mass). This strongly non-linear crystallization behavior has considerable consequences for magma rheology. The large solid fraction produced during the temperature interval characterized by massive crystallization potentially results in a crystal mush containing less than 50 % liquid that, in turn, increases the probability that the liquid could be separated from its solid fraction, leaving dense clinopyroxene-dominated cumulates behind. This might actually represent the prime reason that andesite/tonalite compositions dominate shallow level igneous as well as volcanic complexes at convergent plate margins. If correct, the often inferred compositional gap between basaltic and andesitic composition would be rheologically and not phase equilibria controlled; the experiments generate a continuous spectrum of liquid compositions. At lower temperature, the crystallization from an andesitic to a high-silica rhyolite composition is very gentle and smooth; the amphibole-plagioclase-magnetite assemblage coexists over the entire andesite – rhyolite evolution and magmas will only achieve 50 % crystallinity (if solids are not immediately extracted) close to the granite minimum. Thus, the magmas exist as dilute to concentrated suspensions, allowing them to ascent and/ or form long-living, dynamic, convecting magma reservoirs. Such conditions may promote open system processes such as assimilation, replenishment and mixing/mingling in high-level magma reservoirs.

The liquid line of descent determined at 0.4 GPa follows a “mainly” calc-alkaline differentiation trend and crystallizes olivine-clinopyroxene-plagioclase (-ilmenites) over the entire temperature range (1100–920 °C) investigated in this study. The liquid composition evolves from basaltic to dacitic compositions, but remains metaluminous, even after 80 % solidification of the original magma mass. The crystallization – temperature relationship is more linear at 0.4 GPa than at 0.7 GPa over the investigated temperature range.

In these experimental studies, the H₂O-content of the initial magma were fixed to 3.0 wt%; thus the effect of varying initial H₂O-contents on phase equilibria, compositions and modes was not evaluated. However, the effect of water on the course of the magmatic differentiation is well known and is clearly inferred by comparison with similar experiments conducted under anhydrous conditions: a calc-alkaline differentiation trend is not achieved at low water contents and the derivative liquids are characterized by iron-enrichment at low silica concentration resulting in a tholeiitic trend. H₂O suppresses plagioclase saturation relative to less polymerized Fe-Mg silicates and stabilizes Fe-Ti oxides under comparable fO₂ conditions. In the present experimental study, continuous crystallization increases the H₂O-content in the derivative liquids until volatile saturation occurs. H₂O is additionally responsible for the stabilization of hydrous minerals, most importantly amphibole that significantly contributes to increasing silica-contents of derivative liquids characterizing the calc-alkaline differentiation trend.

The effect of pressure on the liquid line of descent is most evidently expressed by different mineral assemblages stabilizing in the differentiating magmas: At deepest crustal levels (>1.0 GPa), clinopyroxene and garnet fractionation control the differentiation of the magma, whereas at intermediate crustal levels (0.7–1.0 GPa) clinopyroxene, amphibole and, with decreasing pressure more prominently, An-rich plagioclase fractionation dominate the differentiation towards peraluminous high

silica liquids. At upper crustal levels (0.4 GPa), the stability of olivine is considerably increased and An-rich plagioclase dominates the differentiation.

The experimentally constrained compositions of cumulates at 0.4 and 0.7 GPa favorably compare with ultramafic to mafic cumulate rocks of the Adamello batholith and the Chelan Complex. More differentiated intermediate to acidic rock compositions, however, are compositionally closer to the experimentally-derived liquids. Trace element modeling using experimentally constrained partition coefficients and modal proportions of crystallizing phases further supports the importance of crystallization-driven differentiation for the generation of intermediate to acidic supra-subduction magmas in many cases. Deviations from the experimentally-derived liquid line of descent and/or mismatch between calculated and observed trace element patterns potentially provide evidence and assist quantification of open-system processes such as FARM (Fractionation-Assimilation-Replenishment-Mixing; Baker et al., 1991) and MASH (Melting-Assimilation-Storage-Homogenization; Hildreth and Moorbath, 1988) clearly operating in addition to crystallization-driven differentiation in igneous systems at convergent-plate margins.

References

- Baker, M.B., Grove, T.L., Kinzler, R.J., Donnellynolan, J.M., and Wandless, G.A., 1991, Origin of compositional zonation (high-alumina basalt to basaltic andesite) in the Giant Crater Lava Field, Medicine Lake Volcano, northern California: *Journal of Geophysical Research-Solid Earth*, v. 96, p. 21819-21842.
- Hildreth, W., and Moorbath, S., 1988, Crustal contributions to arc magmatism in the Andes of Central Chile: *Contributions to Mineralogy and Petrology*, v. 98, p. 455-489.

Zusammenfassung

Diese Dissertation untersucht die Entwicklung von wasserhaltigen basaltischen Magmen aus dem Erdmantel in mittleren und flachen Tiefen der Erdkruste oberhalb von Subduktionszonen. Die Entwicklung der Schmelze mit sinkender Temperatur (liquid line of descent) und der dazugehörigen Mineralphasen wurde untersucht, indem fraktionierte Kristallisationsexperimente bei 0.4 und 0.7 GPa unter Zuhilfenahme einer Druckstempelpresse durchgeführt wurden. Fraktionierte Kristallisation wurde in den Experimenten simuliert, indem die Schmelzzusammensetzung des jeweils vorangegangenen Experiments bei 30-50 °C höherer Temperatur als Startzusammensetzung des folgenden Experiments diente. Die ursprünglichste Ausgangszusammensetzung der Experimentreihe stammt von einem Olivin-tholeiitischen Ganggestein, welches sich wahrscheinlich parental zu den benachbarten plutonischen Gesteinen der grossen Adamello Intrusion (in Norditalien) verhält. Die jeweiligen Startzusammensetzungen wurden durch Oxide, Hydroxide, Silikate, Phosphate und 2 Gew.-% eines diopsidischen Spurenelementträgerglases gemischt. Dieses besteht aus 28 Elementen, welche Seltene Erden, verschiedene Spurenelemente, Übergangsmetalle sowie Aktinide beinhalten. Die Spurenelemente wurden benötigt, um das Verhalten der Elemente – bevorzugter Einbau in eine Mineralphase oder Anreicherung in der Schmelze - zu bestimmen. Daher wurde ihre Konzentration im Ausgangsmaterial auf konstant 40 µg/g festgesetzt. Die Redoxbedingungen der Experimente wurden, analog der angenommenen Redoxverhältnisse für diese geotektonische Situation, entsprechend der Gleichgewichtspufferung von Ni zu NiO bestimmt und durch das Verhältnis von Eisen(III) zu Eisen(II) im Experiment festgelegt. Die chemische Zusammensetzung aller Phasen wurden mit Hilfe der Elektrodenstrahlmikrosonde (electron probe micro-analyzer (EPMA)) und durch Laserablation gekoppelt an einen Massenspektrometer (laser-ablation induced coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS)) untersucht. Wassergehalte wurden an der abgeschreckten Schmelze (Glas) nach den durchgeführten Experimenten durch Ramanspektroskopie bestimmt. Die Resultate dieser Doktorarbeit liefern einen kohärenten Datensatz, der die kristallisationsbedingte Differentiation von subkrustalen Magmen in intermediären bis flachen Tiefen der Erdkruste beschreibt.

Die Entwicklung der Schmelze mit sinkender Temperatur (liquid line of descent) bei 0.7 GPa folgt dem kalk-alkalinen Differentiationstrend (Silikat Anreicherung bei tiefen Fe Konzentrationen) und ist stark bestimmt durch die Kristallisation von Klinopyroxen, Amphibol, Anorthit-reichem Plagioklas und Fe-Ti Oxiden welche peralumine Schmelzzusammensetzung produzieren (Aluminium Saturierungsindex ASI>1). Die Bildung peraluminer Granitoide wurde oft mit extensiver Krustenassimilation von pelitischem Gesteinsmaterial und/oder mit partiellem Aufschmelzen amphibolitischer bis pelitischer Lithologien in Zusammenhang gebracht. Die Schlussfolgerungen dieser Doktorarbeit bieten dazu eine Alternative, indem peralumine granitische intrusiv (und auch extrusiv) Gesteine durch fraktionierte Kristallisation von einem basaltischem Ausgangsmagma direkt gebildet werden und so signifikante Volumen von Intrusiva oberhalb von Subduktionszonen ausmachen (wie z. B. die Adamello Intrusion (Italien) oder der Chelan Complex im Staat Washington (U.S.A.)).

Verteilungskoeffizienten von Amphibolkristallen und koexistierender Schmelze wurden bestimmt und benützt um das Spurenelementmuster natürlicher Gesteine, welche entweder Kumulate oder Schmelzzusammensetzungen repräsentieren, durch Modellierungen nachzuvollziehen. Amphibol/Schmelz Verteilungskoeffizienten sind durch steigende Werte mit sinkender Temperatur gekenn-

zeichnet mit Ausnahme von Kalium, welches ein umgekehrtes Verhalten aufweist. Das Ansteigen der Verteilungskoeffizienten von Amphibolen wird (1) auf die steigende Polymerisierung der Schmelze sowie auf (2) den Anstieg der Cummingtonit-Komponente mit zunehmender Differentiation zurückgeführt.

Der Anteil von Kristallen und Schmelzen zeigt ein starkes nicht-lineares Verhalten entlang der Entwicklung der Schmelze mit sinkender Temperatur (liquid line of descent). So ist die Kristallisationsmenge für Olivin gering, steigt aber mit der Kristallisation von Klinopyroxen stark an, wobei sich über einen Temperaturbereich von 1160-1070 °C 20 % der Originalmagmenmasse verfestigt. Das folgende kurze Temperaturintervall (1070-1010 °C) kristallisiert >40 % der Originalmasse, wobei sich Klinopyroxen, Anorthit-reicher Plagioklas, Al-reicher Spinel und Amphibol (ab 1020 °C) bilden und sich damit die Zusammensetzung der Schmelze von basaltisch zu andesitisch ändert. Das darauffolgende grosse Temperaturintervall (1010-720 °C) kristallisiert fortwährend Amphibol-Plagioklas-Magnetit. Dabei wird 50 % der Restschmelze, was 20 % der Originalmagmenmasse darstellt, verfestigt. Dieses starke nicht-lineare Kristallisationsverhalten hat bedeutende Auswirkungen auf die Rheologie des Magmas. Die grosse Kristallisationsmenge des kurzen Temperaturintervalls führt zu einem Kristallisationsbrei, der weniger als 50 % Schmelze enthält. Dabei erhöht sich die Wahrscheinlichkeit, dass sich die Schmelze von der Kristallfraktion trennt, wobei Klinopyroxen dominierte Kumulate zurückbleiben. Dies könnte sogar der Hauptgrund sein, dass andesitische/tonalitische Zusammensetzungen die flachen Intrusiva sowie die Extrusiva an konvergierenden Plattengrenzen dominieren. Unter dieser Annahme könnte die Zusammensetzungslücke zwischen basaltischen und andesitischen Zusammensetzungen rheologisch und nicht etwa durch Phasenbeziehungen bedingt sein, da die Schmelzen in den Experimenten ein zusammenhängendes chemisches Spektrum aufweisen. Bei tiefen Temperaturen ist die Kristallisation von Andesiten zu Silikat-reichen Rhyoliten ruhiger und sanfter; die Vergesellschaftung Amphibol-Plagioklas-Magnetit koexistiert über die Entwicklung der Magmen von andesitischen zu rhyolitischen Zusammensetzungen. Dabei wird 50 % der restlichen Schmelze (solange die Kristalle nicht von der Schmelze getrennt werden) bis zum Granit Eutektikum verfestigt. Daher existieren diese Magmen als verdünnte bis konzentrierte Suspensionen, was ihnen erlaubt aufzusteigen und/oder langlebige, dynamisch konvektierende Magmenkammern zu bilden. Solche Zustände können offene Systemprozesse wie Assimilation, Nachschub neuer Magma, Mischen und Umlagern der Magmen in Magmenkammern begünstigen.

Die Entwicklung der Schmelzen bei 0.4 GPa und sinkender Temperatur (liquid line of descent) folgt mehrheitlich dem kalk-alkalinen Differentiationstrend und kristallisiert Olivin-Klinopyroxen-Plagioklas (-Ilmenit) über den untersuchten Temperaturbereich (1100-920 °C) dieser Studie. Dabei ändert sich die Schmelzzusammensetzung von basaltisch zu dazitisch, bleibt dabei aber metalumin, selbst nach 80 % Kristallisation der ursprünglichen Magmamasse. Das Verhältnis von Kristallisationsmenge und Temperatur ist bei 0.4 GPa aber mehr linear über den untersuchten Temperaturbereich, im Gegensatz zur Studie bei 0.7 GPa.

In den zuvor beschriebenen Studien wurde der H₂O-Gehalt des Ausgangsmagmas auf 3.0 Gew.-% festgelegt; daher konnten die Effekte verschiedener Wassergehalte auf Phasengleichgewichte, Zusammensetzungen und Proportionen nicht evaluiert werden. Jedoch ist der Effekt auf die magmatische Differentierung gut bekannt und ist mit Vergleichen ähnlicher Experimente unter wasserfreien Bedingungen ableitbar: Ein kalk-alkaliner Differentierungstrend wird unter geringen Wassergehalten nicht erreicht, stattdessen zeichnen sich die Schmelzen durch Eisenanreicherung bei niedrigen Sili-

katgehalten aus und resultieren in einen tholeiitischen Differentierungstrend. H₂O unterdrückt die Plagioklassättigung relativ zu den weniger polymerisierten Fe-Mg Silikaten und stabilisiert im Gegenzug Fe-Ti Oxide unter vergleichbaren fO₂ Bedingungen. In den vorliegenden experimentellen Studien steigt durch kontinuierliche Kristallisation der H₂O Gehalt in der Schmelze an, bis sich eine volatile Phase bildet. H₂O ist zusätzlich noch für die Stabilisierung wasserhaltiger Mineralien verantwortlich. Am wichtigsten dabei ist Amphibol, welches wesentlich zur Anreicherung des Silikatgehaltes in den abgeleiteten Schmelzen und somit zur Ausbildung des kalk-alkalinen Differentiationstrends beiträgt.

Der Druckeffekt auf die Entwicklung der Schmelze bei sinkender Temperatur (liquid line of descent) ist am deutlichsten sichtbar an den verschiedenen Mineralvergesellschaftungen: In der Unterkruste (>1.0 GPa) kontrolliert die Klinopyroxen- und Granat-Fraktionierung die Differentierung des Magmas, wohingegen im mittleren Bereich der Kruste (0.7-1.0 GPa) Klinopyroxen, Amphibol und, mit abnehmendem Druck stärker, auch noch Anorthit-reicher Plagioklas die Differentierung des Magmas zu peraluminen silikat-reichen Schmelzen kontrolliert. Im flachen Krustenniveau (0.4 GPa) ist das Stabilitätsfeld von Olivin deutlich erweitert und Anorthit-reicher Plagioklas dominiert die Differentierung.

Die experimentell bestimmten Zusammensetzungen der Kumulatgesteine bei 0.4 und 0.7 GPa sind vergleichbar mit den ultramafischen und mafischen Kumulatgesteinen der Adamello Intrusion und des Chelan Complexes. Höher differenzierte, intermediäre bis saure Gesteinszusammensetzungen hingegen sind vergleichbar mit den Zusammensetzungen der experimentellen Schmelzen. Spurenelementmodellierungen basierend auf den experimentell bestimmten Verteilungskoeffizienten und Phasenproportionen unterstreichen, in vielen Fällen, weiterhin die Bedeutung der kristallisationsbestimmten Differentiation zur Bildung von intermediären bis sauren Magmen oberhalb von Subduktionszonen. Abweichungen von den experimentell bestimmten Entwicklungen der Schmelze mit sinkender Temperatur (liquid line of descent) und Abweichungen zwischen berechneten und gemessenen Spurenelementkonzentrationen können die Existenz und die Quantifizierung von offenen Systemprozessen wie Fraktionierung-Assimilation-Auffüllung-Mischen (FARM: Fractionation-Assimilation-Replenishment-Mixing; Baker et al., 1991) und Schmelzen-Assimilierung-Aufbewahrung-Homogenisierung (MASH: Melting-Assimilation-Storage-Homogenization; Hildreth and Moorbath, 1988) aufzeigen und stehen als alternative Prozesse zur kristallisationsbedingten Differentierung in magmatischen Systemen an konvergierenden Plattengrenzen zur Verfügung.

Referenzen

- Baker, M.B., Grove, T.L., Kinzler, R.J., Donnellynolan, J.M., and Wandless, G.A., 1991, Origin of compositional zonation (high-alumina basalt to basaltic andesite) in the Giant Crater Lava Field, Medicine Lake Volcano, northern California: *Journal of Geophysical Research-Solid Earth*, v. 96, p. 21819-21842.
- Hildreth, W., and Moorbath, S., 1988, Crustal contributions to arc magmatism in the Andes of Central Chile: *Contributions to Mineralogy and Petrology*, v. 98, p. 455-489.

Riassunto

Il tema di questa tesi di dottorato è lo studio dell'evoluzione dei magmi basaltici idrati, derivanti dal mantello terrestre, al livello intermedio e superiore della crosta in sistemi magmatici relazionati alle zone di subduzione. La cristallizzazione frazionata di questi magmi è stata simulata a 0.4 e 0.7 GPa mediante una serie di esperimenti con un „end loaded piston cylinder“, per poter descrivere l'evoluzione dei magmi durante il raffreddamento (liquid line of descent), le fasi presenti in equilibrio, il rapporto modale tra le fasi e la composizione di queste fasi. Gli esperimenti di cristallizzazione frazionata sono stati svolti ad intervalli di 30-50 °C, dove ad ogni nuovo intervallo la composizione chimica del liquido presente nell'intervallo precedente alla fine dell'esperimento è stata usata come nuovo materiale di partenza. La composizione del materiale di partenza iniziale corrisponde ai dike tholeiitici contenenti olivina primaria presenti nel batolite dell'Adamello in Nord Italia (Adamello batholith). Questi dike tholeiitici con ogni probabilità relazionati alle rocce plutoniche che formano il corpo principale del batolite stesso. La composizione del materiale di partenza iniziale è stata ottenuta mescolando ossidi, silicati, fosfati, e 2 wt% di un vetro di diopside contenente 28 elementi (REE, HFSE, LILE, LLE, metalli di transizione, e attinoidi), in modo da fornire 40 µg/g di elementi di traccia per determinare i coefficienti di partizione tra fasi solide e liquide. La fugacità dell'ossigeno corrispondente all'equilibrio Ni-NiO (NNO buffer equilibrium) è stata controllata tramite la relazione tra il ferro ferrico e il ferro ferroso presenti nel materiale di partenza. Questa fugacità dell'ossigeno è tipica per i magmi legati alle zone di subduzione che cristallizzano al livello della crosta terrestre. Le fasi presenti negli esperimenti sono state analizzate con una microsonda elettronica (electron probe micro-analyzer, EPMA) e l'ablazione mediante laser (laser-ablation induced coupled plasma mass spectrometry, LA-ICP-MS). La spettroscopia Raman è stata utilizzata per confermare la presenza di H₂O nella fase liquida presente alla fine degli esperimenti. I risultati di questo studio forniscono un dataset coerente che è stato successivamente usato per descrivere e interpretare la differenziazione legata alla cristallizzazione frazionata dei magmi sub-crustali ai livelli intermedi e superiori della crosta terrestre.

L'evoluzione del magma durante il raffreddamento (liquid line of descent) a 0.7 GPa segue il trend descritto dai magmi calc-alcinali (arricchimento marcato di silicio associato e basse concentrazioni di ferro). Questo trend è controllato principalmente dalla cristallizzazione del clinopirosseno, dell'anfibolo, del plagioclasio ricco in componente anortitica e degli ossidi ricchi in Fe e Ti. I magmi calc-alcinali si differenziano perciò in liquidi peralluminosi (aluminium saturation index ASI >1). La formazione di granitoidi peralluminosi è stata spesso associata all'assimilazione di vaste porzioni di roccia pelitica incassante, e/o allo scioglimento parziale di litologie anfibolitiche e pelitiche della crosta. I risultati di questa tesi di dottorato però, forniscono una spiegazione alternativa alla presenza di granitoidi peralluminosi, suggerendo un'origine legata direttamente alla cristallizzazione frazionata dei magmi basaltici nella crosta terrestre. Queste rocce granitoidiche peralluminose (in forma di plutoniti o vulcaniti) costituiscono spesso una porzione volumetrica importante nei batoliti legati alle zone di subduzione (per esempio, batolite dell'Adamello in Nord Italia, e Chelan Complex nello Stato di Washington).

I coefficienti di partizione tra anfiboli e liquido coesistenti sono stati determinati e usati per modellare l'evoluzione degli elementi di traccia in questi sistemi magmatici. I risultati di questo studio sono poi stati successivamente utilizzati per determinare l'origine (cumulato o derivato da un liquido) di

alcuni campioni di roccia naturale. I coefficienti di partizione anfibolo/liquido aumentano quando la temperatura decresce, ad eccezione del potassio, che si comporta in modo opposto. La crescita dei coefficienti di partizione per l'anfibolo è attribuita a: (1) l'aumentata polimerizzazione del fuso coesistente con l'anfibolo, (2) un aumento della componente cummingtonitica durante la differenziazione del magma.

Le frazioni di solidi e liquidi determinate sperimentalmente in questo studio rivelano un comportamento non-ideale lungo la liquid line of descent. In prossimità del liquidus si osserva una moderata cristallizzazione dell'olivina mentre la quantità di clinopirosseno aumenta (1160-1170 °C, 20 % della massa magmatica originale), questa fase è seguita da un breve intervallo in temperatura (1070-1010 °C) dove >40 % della massa originale cristallizza in clinopirosseno, plagioclasio ricco in anortite, spinello ricco in Al e anfibolo (a partire da 1020 °C). La composizione del liquido viene così spostata da basaltica ad andesitica. Successivamente, si osserva un lungo intervallo in temperatura (1010-720 °C) dove anfibolo, plagioclasio e magnetite cristallizzano, solidificando il 50 % del magma rimanente a questo stadio, che corrisponde al 20 % della massa iniziale. Questo comportamento fortemente non-ideale ha grandi conseguenze sulla reologia del magma. Infatti, la fase caratterizzata da una massiccia cristallizzazione del magma può portare ad avere un sistema ricco in cristalli e che contiene meno del 50 % di fase liquida, aumentando così la probabilità di avere una separazione tra fase liquida e fase solida, formando successivamente dei cumulati ricchi in pirosseno. Queste osservazioni potrebbero anche spiegare perchè i complessi plutonici e vulcanici presenti presso i margini tettonici convergenti mostrano prevalentemente composizioni andesitiche/tonalitiche. In più, l'assenza di litologie situate tra il basalto e l'andesite verrebbe spiegata da un punto di vista reologico, e non tramite l'equilibrio delle diverse fasi presenti. Infatti, gli esperimenti effettuati in questa tesi di dottorato hanno prodotto l'intero spettro delle composizioni litologiche possibili. A basse temperature, la transizione da una composizione andesitica a una riolitica ricca in silicio è graduale. Infatti, l'assemblaggio anfibolo-plagioclasio-magnetite coesiste lungo tutta la transizione da andesite a riolite, e i magmi raggiungono una cristallinità del 50 % (se i solidi non vengono immediatamente estratti dopo la cristallizzazione) solo in prossimità del minimo del granito (granite minimum). Questo fatto implica che il magma può essere presente come fase diluita o più ricca in sospensioni, permettendo la sua ascesa o la formazione di bacini di magma, dove processi dinamici e convettivi giocano un ruolo importante. Questi sistemi magmatici possono essere aperti e promuovere così dei processi di assimilazione, riempimento e mescolamento.

La liquid line of descent a 0.4 GPa segue essenzialmente la differenziazione dei magma calc-alcalinici cristallizzando olivina, clinopirosseno e plagioclasio (ilmenite) lungo tutto l'intervallo di temperatura studiato durante gli esperimenti (1100–920 °C). La composizione del liquido evolve da basaltica a dacitica, rimanendo però metalluminosa, anche dopo la solidificazione di più del 80 % del magma iniziale. La relazione tra temperatura e cristallizzazione è più lineare che a 0.7 GPa.

In questi studi sperimentali la concentrazione di H₂O presente nel magma iniziale è stata fissata al 3.0 wt%, e quindi, non è stato possibile studiare direttamente gli effetti di un contenuto variabile di H₂O sull'evoluzione del sistema. Comunque, l'influenza dell'acqua sulla differenziazione magmatica è conosciuta da tempo, e anche in questo caso può essere studiata esaminando esperimenti condotti a condizioni simili ma in sistemi anidri. Una differenziazione calc-alcalina non può essere ottenuta in un sistema anidro, il quale risulterà in un trend tholeiitico caratterizzato da un arricchimento in ferro a basse concentrazioni di silicio. H₂O impedisce la saturazione del plagioclasio rispetto ai silicati di Fe e

Mg meno polimerizzati, e in più, stabilizza gli ossidi di Fe e Ti alle condizioni di fugacità dell'ossigeno studiate qui. Durante questi studi sperimentali la progressiva cristallizzazione delle fasi solide arricchisce in H₂O il liquido rimanente, fino a quando la saturazione delle fasi volatili è raggiunta. In aggiunta, la presenza di H₂O stabilizza le fasi idrate, la più importante è l'anfibolo, la cui cristallizzazione contribuisce ad arricchire in silicio il liquido rimanente, spiegando così il trend osservato nella differenziazione dei sistemi calc-alcali.

L'effetto della pressione sulla liquid line of descent induce la cristallizzazione di fasi diverse durante la differenziazione del magma. Alle condizioni della crosta inferiore (>1.0 GPa), la cristallizzazione del clinopirosseno e del granato controllano la differenziazione del magma, mentre a livelli più intermedi (0.7–1.0 GPa) sono il clinopirosseno, l'anfibolo, e verso le pressioni minori il plagioclasio ricco in anortite a controllare la differenziazione del magma in direzione di una composizione peralluminosa e ricca in silicio. Alle condizioni della crosta superiore (0.4 GPa) la stabilità dell'olivina è notevolmente più alta, e la differenziazione del magma è dominata dalla cristallizzazione del plagioclasio ricco in componente anortitica.

La composizione dei cumulati ottenuti sperimentalmente a 0.4 e 0.7 GPa è in buon accordo con quella dei cumulati ultramafici e mafici naturali osservati nel batolite dell'Adamello e nel Chelan Complex. Comunque, un accordo ancora migliore è osservato tra le composizioni delle rocce intermedie e acide naturali e i liquidi ottenuti sperimentalmente. La modellizzazione degli elementi di traccia usando i coefficienti di partizione ottenuti sperimentalmente e le proporzioni modali tra le differenti fasi cristallizzate evidenzia l'importanza della cristallizzazione durante la differenziazione di un magma nei pressi delle zone di subduzione, risultante in composizioni intermedie fino ad acide. Deviazioni dalla liquid line of descent osservata sperimentalmente, o differenze tra l'andamento degli elementi di traccia modellizzato e quello osservato in campioni naturali possono aiutare nella quantificazione dell'influenza dei processi legati ad un sistema aperto. Questi eventi possono essere dei processi di frazionamento-assimilazione-riempimento-mescolamento (FARM: Fractionation-Assimilation-Replenishment-Mixing; Baker et al., 1991) oppure dei processi di scioglimento-assimilazione-stoccaggio-omogenizzazione (MASH: Melting-Assimilation-Storage-Homogenization; Hildreth and Moorbath, 1988). Questi processi, come è ben noto da tempo, operano assieme alla cristallizzazione frazionata durante la differenziazione dei sistemi magmatici presso i margini tettonici convergenti.

Referenze

- Baker, M.B., Grove, T.L., Kinzler, R.J., Donnellynolan, J.M., and Wandless, G.A., 1991, Origin of compositional zonation (high-alumina basalt to basaltic andesite) in the Giant Crater Lava Field, Medicine Lake Volcano, northern California: *Journal of Geophysical Research-Solid Earth*, v. 96, p. 21819-21842.
- Hildreth, W., and Moorbath, S., 1988, Crustal contributions to arc magmatism in the Andes of Central Chile: *Contributions to Mineralogy and Petrology*, v. 98, p. 455-489.

Résumé

L'objectif de cette thèse est d'étudier l'évolution des magmas basaltiques hydratés dérivés du manteau au niveau de la croûte intermédiaire et supérieure dans les systèmes magmatiques d'arc de subduction. Nous avons simulé la cristallisation fractionnée entre 0.4 et 0.7 GPa en utilisant un piston-cylindre (end-loaded piston cylinder) afin de contraindre l'évolution du liquide lors du refroidissement du magma (liquid line of descent), ainsi que l'équilibre, la composition et le mode des différentes phases.

Les expériences ont été conduites par intervalles de 30-50 °C en utilisant comme composition de départ l'équivalent chimique de la composition du liquide issu de l'expérience précédente. La composition de départ initiale correspond à un dyke d'olivine tholéitique primaire provenant du batholite d'Adamello (au Nord de l'Italie) qui est potentiellement à l'origine d'un grand volume de roches plutoniques qui forment le batholite. Les compositions de départ se constituent d'oxydes, d'hydroxydes, de silicates, de phosphates et de 2 %pds d'un verre de diopside contenant 28 éléments (REE, HFSE, LILE, LLE, métaux de transition et actinides) et fournissant 40 µg/g d'éléments-trace afin de déterminer le partage entre les phases solides et liquides des éléments-trace. La fugacité de l'oxygène est contrainte à proximité de l'équilibre Ni-NiO (NNO buffer equilibrium), qui correspond aux conditions supposées dans les zones de subduction, en ajustant le rapport entre le fer ferreux et ferrique dans la composition de départ. Les phases présentes ont été analysées par une microsonde électronique (electron probe micro-analyzer, EPMA) et par un spectromètre de masse à ablation laser (laser-ablation induced coupled plasma mass spectrometry, LA-ICP-MS). La spectroscopie Raman a été utilisée pour confirmer le contenu en eau dans la phase liquide après chaque expérience. Les résultats de cette étude fournissent une série de données cohérentes qui peut être par la suite utilisée pour interpréter la différenciation liée à la cristallisation fractionnée des magmas sub-crustaux au niveau de la croûte intermédiaire et supérieure.

L'évolution du magma pendant le refroidissement (liquid line of descent) à 0.7 GPa suit une tendance décrite par les magmas calco-alcalins (enrichissement important en silice associé à une faible concentration en fer). Cette tendance est principalement contrôlée par la cristallisation du clinopyroxène, de l'amphibole, du plagioclase enrichi en anorthite et des oxydes Fe et Ti. Les magmas calco-alcalins se différencient par conséquent en liquides peralumineux (aluminium saturation index ASI >1). La formation de granitoïdes peralumineux a souvent été associées à l'accumulation de grandes proportions de roches pélitiques et/ou à la fusion partielle de la lithologie amphibolique à pélitique de la croûte. Les résultats de cette thèse fournissent cependant une explication alternative à la présence de granitoïdes peralumineux, suggérant une origine directement liée à la cristallisation fractionnée des magmas basaltiques de la croûte terrestre. Ces granitoïdes peralumineux constituent souvent un large volume des batholites de zone de subduction (par exemple, le batholite d'Adamello en Italie, le Chelan Complex dans l'état de Washington).

Les coefficients de partage entre l'amphibole et le liquide coexistant ont été déterminés et utilisés pour modéliser l'évolution des éléments-trace dans ces systèmes magmatiques. Les résultats de cette étude ont été ensuite successivement utilisés pour déterminer l'origine (cumulée ou dérivée d'un liquide) de certains échantillons de roche naturelle. Les coefficients de partage amphibole/liquide augmentent lorsque la température diminue, à l'exception du potassium qui subit

l'influence inverse. L'augmentation des coefficients de partage des amphiboles est attribuée à : (1) l'augmentation de la polymérisation des liquides coexistants et (2) l'augmentation du composant cummingtonite pendant la différenciation du magma.

Les fractions de solides et liquides déterminés expérimentalement dans cette étude révèlent un comportement non-idéal le long de la « liquid line of descent ». A proximité du liquidus, on observe une cristallisation modérée de l'olivine alors que la quantité de clinopyroxène augmente (1160-1170 °C, 20 % de la masse initiale cristallise). Cette phase est suivie d'un court intervalle de température (1070-1010 °C) où plus de 40 % de la masse initiale cristallise en clinopyroxène, plagioclase enrichi en anorthite et spinelle enrichi en Al et amphibole (à partir de 1020 °C). Le liquide restant passe alors d'une composition basaltique à andésitique. Ensuite, on observe un large intervalle en température (1010-720 °C) où l'amphibole, le plagioclase et la magnétite cristallisent (et solidifient 50 % du magma restant ce qui correspond à 20 % de la masse initiale). Ce comportement fortement non-idéal a d'importantes conséquences sur la rhéologie du magma. En effet, la phase caractérisée par une cristallisation massive de magma peut conduire à un système enrichi en cristaux avec moins de 50 % de phase liquide, et augmenter ainsi la probabilité d'avoir une séparation entre phase solide et phase liquide, formant ensuite des cumulus enrichis en pyroxène. Ces observations pourraient aussi s'expliquer par le fait que les complexes plutoniques et volcaniques présents près des marges tectoniques convergentes présentent principalement des compositions andésitiques/tonalitiques. De plus, l'absence de lithologie située entre le basalte et l'andésite s'expliquerait d'un point de vue rhéologique et non pas par l'équilibre des différentes phases présentes. En effet, les expériences réalisées durant cette thèse ont produit un spectre entier des compositions lithologiques possibles. A basse température, la transition entre une composition andésitique et une composition rhyolitique riche en silice est graduelle. L'assemblage amphibole-plagioclase-magnétite coexiste pendant toute la transition andésite-rhyolite et les magmas atteindront uniquement une cristallinité de 50 % (si les solides ne sont pas immédiatement extraits après cristallisation) près du minimum du granite (granite minimum). Ainsi, les magmas peuvent être en concentration diluée ou plus enrichie en suspension, permettant leur ascension et/ou la formation de bassin de magma où les processus dynamiques et convectifs jouent un rôle important. Ces systèmes magmatiques peuvent être ouverts et promouvoir ainsi des processus d'assimilation, de réapprovisionnement et de mélange.

La « liquid line of descent » à 0.4 GPa suit principalement la différenciation d'un magma calco-alcalins qui cristallise l'assemblage olivine-clinopyroxène-plagioclase (-ilmenites) tout au long de l'intervalle de température étudié (1100–920 °C). La composition du liquide évolue de basaltique à dacitique mais reste métallumineuse, même après la solidification de 80 % du magma initial. La relation entre la température et la cristallisation est plus linéaire qu'à 0.7 GPa dans l'intervalle de température étudié.

Dans cette étude expérimentale, la concentration de H₂O présent dans le magma initial a été fixée à 3 %pds, il a été donc impossible d'étudier directement les effets d'un contenu en H₂O variable sur l'évolution du système. Cependant, l'influence de l'eau sur la différenciation magmatique est bien connue et peut être étudiée en examinant les expériences conduites dans des conditions similaires dans des systèmes anhydres. Une différenciation calco-alcaline ne peut être obtenue dans un système anhydre, cela produira une tendance tholéitique caractérisée par un enrichissement en fer à basse concentration en silice. L'eau empêche la saturation du plagioclase relative des silicates de Fe et Mg qui sont moins polymérisés, et en outre, il stabilise les oxydes de Fe et de Ti dans les conditions de fugacité de l'oxygène étudiées ici. Pendant ces études expérimentales, la cristallisation progressive

des phases solides enrichissent en H₂O le liquide restant, jusqu'à saturation des phases volatiles. De plus, la présence de H₂O stabilise les phases hydratées, notamment l'amphibole dont la cristallisation contribue à enrichir en silice le liquide restant, expliquant ainsi la tendance observée dans la différenciation des systèmes calco-alcalines.

L'effet de la pression sur la « liquid line of descent » provoque la cristallisation de différentes phases lors de la différenciation du magma. Dans les conditions de la croûte inférieure (>1.0 GPa), la cristallisation du clinopyroxène et du grenat contrôlent la différenciation du magma, alors qu'à des niveaux intermédiaires (0.7–1.0 GPa) ce sont le clinopyroxène, l'amphibole et, à plus faible pression, le plagioclase enrichi en anorthite qui orientent la différenciation du magma vers une composition peralumineuse et riche en silice. Dans les conditions de la croûte supérieure (0.4 GPa), la stabilité de l'olivine est notablement plus élevée, et la différenciation du magma est dominée par la cristallisation du plagioclase riche en anorthite.

La composition des cumulas obtenus expérimentalement à 0.4 et 0.7 GPa est en bon accord avec celle des cumulas ultramafiques et mafiques naturels observés dans le batholite d'Adamello et du Chelan Complex. Cependant, un meilleur accord est observé entre les compositions des roches intermédiaires et acides naturelles et le liquide obtenu expérimentalement. La modélisation des éléments-trace en utilisant les coefficients de partage obtenus expérimentalement et les proportions modales entre les différentes phases cristallisées met en évidence l'importance de la cristallisation au cours de la différenciation d'un magma au voisinage de zones de subduction, résultant dans des compositions intermédiaires jusqu'à acide.

Les écarts par rapport à la « liquid line of descent » observée expérimentalement, ou les différences entre le comportement des éléments-trace modélisés et observés dans les échantillons naturels peuvent aider à quantifier l'influence des processus liés à un système ouvert.

Ceux-ci peuvent être des processus de fractionnement-assimilation-remplissage-mélange (FARM: Fractionation-Assimilation-Replenishment-Mixing; Baker et al., 1991) ou des processus de fusion-assimilation-storage-homogénéisation (MASH: Melting-Assimilation-Storage-Homogenization; Hildreth and Moorbath, 1988). Ces processus fonctionnent avec la cristallisation fractionnée au cours de la différenciation des systèmes magmatiques en marge tectoniques convergentes.

Références

- Baker, M.B., Grove, T.L., Kinzler, R.J., Donnellynolan, J.M., and Wandless, G.A., 1991, Origin of compositional zonation (high-alumina basalt to basaltic andesite) in the Giant Crater Lava Field, Medicine Lake Volcano, northern California: *Journal of Geophysical Research-Solid Earth*, v. 96, p. 21819-21842.
- Hildreth, W., and Moorbath, S., 1988, Crustal contributions to arc magmatism in the Andes of Central Chile: *Contributions to Mineralogy and Petrology*, v. 98, p. 455-489.