

**Geochemical (major and trace elements and
Sr-Nd-Hf-Pb isotopes) characterization of
the upper oceanic crust (sediments to
gabbros) at ODP/IODP Site 1256
in the eastern Central Pacific**

DISSERTATION

*zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel*



vorgelegt von

Tobias Walter Höfig

Kiel, im Juli 2014

Erster Gutachter: Prof. Dr. Kaj Hoernle

Zweiter Gutachter: Prof. Dr. Martin Frank

Tag der mündlichen Prüfung:14.07.2014

Zum Druck genehmigt:

.....
Der Dekan

ABSTRACT

Ocean Drilling Program (ODP) / Integrated Ocean Drilling Program (IODP) Site 1256, located on the Cocos Plate in the eastern Central Pacific, forms a notable exception in marine earth sciences, since it has been the first and, to date, the only drilling site that has intersected a complete in situ section of upper oceanic crust, penetrating the basement from the lavas to the uppermost gabbros. This took place during four research cruises between 2002 and 2011 (ODP Leg 206, IODP Expeditions 309, 312, 335), resulting in a current drilling depth of 1522 meters below seafloor (cf. Teagle et al., 2012: *Scientific Drilling*, no. 13, p. 28–34). In recent years, numerous studies were carried out addressing crustal accretion and alteration processes at Site 1256. However, none of those focused on the entire basement drilled with respect to both trace element and isotopic compositions. This gap is filled by the present study, employing most relevant radiogenic isotope systems (Rb-Sr, Nd-Sm, Lu-Hf, and U-Th-Pb). Furthermore, it addresses another major outcome of drilling at Site 1256: the recovery of a ~250 m thick sediment blanket, which has accumulated on the seafloor during ~15 million years of plate movement since the formation of the Site 1256 basement. This sediment package forms an excellent geochemical archive, which has been accessed using major and trace elements as well as Sr-Nd-Hf-Pb isotopes to decipher sediment sources and paleoceanographic processes in the eastern Central Pacific. Moreover, by adding new isotope data from the nearby Deep Sea Drilling Project (DSDP) Site 495 sedimentary succession, it has been possible to cover ~23 million years of marine sedimentation on the Cocos Plate tracking the entire pathway of this tectonic plate from its birth at the East Pacific Rise mid-ocean ridge spreading center to arrival at the Central American subduction zone.

The entire Site 1256 igneous basement reveals trace element and Sr-Nd-Hf-Pb (double spike) isotopic compositions similar to East Pacific Rise (EPR) normal mid-ocean ridge basalt. However, the mid-Miocene crustal accretion was geochemically slightly affected by the nearby Galápagos hotspot, confirming previous results for Site 1256 lavas (e.g., Geldmacher et al., 2013: *Geology*, v. 41, no. 2, p. 183–186). Despite the chemical enrichment, only narrow downhole variations in Nd-Hf-Pb isotope ratios have been revealed, probably pointing to small-scale magma source heterogeneities. In contrast, the Sr isotopic composition considerably varies downhole and, as expected, represents a sensitive tracer of seawater impact, resulting from seawater convection during crust formation at the spreading center. In particular, the dike-lava transition zone and the sheeted dikes have been affected by seawater alteration, which is most pronounced in a highly metal sulfide-enriched volcanic breccia layer of ~2.8 m thickness penetrated within the lithologic transition zone, showing the highest Sr isotope ratio of ~0.706. A comparison of alteration-related modification reflected by the Site 1256 superfast-spreading crust (20–22 cm/a full spreading rate) to alteration at Nazca Plate Site 504 intermediate-spreading crust (6–7 cm/a) has yielded that the overall intensity of seawater influence is lower at Site 1256. This is expressed by several proxies, such as lesser base metal mobility and variation of concentrations of trace elements susceptible to alteration

as well as overall less radiogenic Sr isotopic compositions at Site 1256. It is suggested that these differences between Sites 504 and 1256 likely reflect the significantly slower spreading at the Galápagos Spreading Center, where the Site 504 basement formed. Less enduring hydrothermal activity at Site 1256 did not allow either to produce a thicker sulfide-mineralized zone, which amounts to a thickness of ~18 m at Site 504. Therefore, the present study substantiates previous models obtained from surface scanning of present-day seafloor that strongly indicate a negative correlation of spreading rate and accumulation of metal sulfide (Hannington et al., 2011: *Geology*, v. 39, no. 12, p. 1155–1158), proving the spreading rate to potentially serve as an important mineral exploration proxy. Finally, Sr-Nd-Pb isotopic modeling additionally yielded that superfast-spreading crust of Site 1256 composition is not a suitable precursor to evolve to a HIMU (high μ = high $^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}$) mantle reservoir.

The first comprehensive geochemical characterization of sediments recovered from Sites 1256 and 495 has revealed that both sedimentary successions essentially form one geochemical record. This suggests that major changes in sedimentation occurred on a basin scale in the eastern equatorial Pacific (EEP). However, the investigated isotope systems show distinct differences in terms of sedimentary input pathways and driving forces over time. In addition, variations in provenance characterized the past ~23 million years covered by the present thesis. Bulk sediment Pb isotopic compositions have mainly varied in response to tectonic migration of the Cocos Plate away from the EPR toward Central America, which has been superimposed by changes in atmospheric circulation. Submarine mid-ocean ridge hydrothermal Pb and continental arc Pb have been continuously delivered from the EPR as well as Mexican (Trans-Mexican Volcanic Belt) and Andean (Northern Volcanic Zone, South Central Volcanic Zone) sources, respectively, suggesting deep-water flow and winds to form the most important pathways for Pb supply to the study area. Major changes in Pb isotopic evolution began at ~6 Ma, reflecting crossing of the Intertropical Convergence Zone and entering of the Northern Hemisphere circulation. However, Sr and Nd isotopic trends show profound inflections taking place c. 5 million years earlier at a time of major changes in the depositional setting in the EEP, reflecting a rapid decline of carbonate accumulation. In contrast, the Pb isotopic evolution has been independent of changes in sediment type. Nd and Sr have been derived from similar source areas compared to Pb, except for no significant impact of mid-ocean ridge hydrothermal sources on the bulk sediment Sr-Nd isotopic record. However, compared to eolian-dominated detrital Pb, there has been stronger emphasis on continental runoff and, most likely, exchange processes between ocean boundary currents and the continental margins. Both Pb and Sr-Nd isotopic records suggest stable deep-water flow patterns in the central and eastern Pacific over millions of years. Eastward deep-water currents have supplied the study area with hydrothermal matter and Central Pacific seawater for at least ~23 million years, despite any paleoceanographic changes, which may have occurred as a consequence of the Central American Seaway closure between the eastern Central Pacific and the Caribbean Sea. However, the termination of deep-water exchange through this gateway most likely resulted in formation of abyssal gyres at ~10.8 Ma, giving rise to remarkably well-mixed eastern equatorial Pacific seawater in the Guatemala Basin.

KURZFASSUNG

Die Ocean Drilling Program (ODP) / Integrated Ocean Drilling Program (IODP) Bohrungslokation (Site) 1256, welche sich auf der Cocos-Platte im östlichen Zentralpazifik befindet, bildet eine bemerkenswerte Ausnahme in den marinen Geowissenschaften, da sie die erste und bislang einzige Bohrung repräsentiert, die einen kompletten in situ Abschnitt der oberen ozeanischen Kruste erbohrt und dabei den gesamten oberen ozeanischen Krustenuntergrund von den Laven bis zu den obersten Gabbros durchdrungen hat. Dies fand im Rahmen von vier Forschungsausfahrten zwischen 2002 und 2011 statt (ODP Leg 206, IODP Expeditions 309, 312, 335), was in der momentanen Bohrungstiefe von 1522 m unterhalb des Meeresbodens mündete (cf. Teagle et al., 2012: Scientific Drilling, no. 13, p. 28–34). In den letzten Jahren wurden zahlreiche Studien durchgeführt, die sich mit den Akkretions- und Alterationsprozessen der ozeanischen Kruste von Site 1256 befasst haben. Jedoch hat sich keine dieser Studien auf die gesamte abgeteufte Kruste fokussiert hinsichtlich sowohl der Spurenelement- als auch der Isotopenzusammensetzungen. Diese Lücke wird von der vorliegenden Studie gefüllt, indem sie die relevantesten radiogenen Isotopensysteme (Rb-Sr, Nd-Sm, Lu-Hf und U-Th-Pb) anwendet. Darüber hinaus befasst sie sich mit einem weiteren Resultat der Bohrung von Site 1256: der Ausbringung einer ca. 250 m mächtigen Sedimentdecke, die sich seit der Bildung des Basements von Site 1256 im Laufe von etwa 15 Mio. Jahren Plattenbewegung auf dem Meeresboden akkumuliert hat. Dieses Sedimentpaket bildet ein hervorragendes geochemisches Archiv, das durch die Nutzung von Haupt- und Spurenelementen sowie Sr-Nd-Hf-Pb Isotopen zugänglich geworden ist, mit dem Ziel der Entschlüsselung der Sedimentquellen und paläoozeanographischen Prozesse im östlichen Zentralpazifik. Ferner ist es durch die Hinzunahme neu generierter Isotopendaten der nahegelegenen Deep Sea Drilling Project (DSDP) Site 495 möglich gewesen ca. 23 Mio. Jahre mariner Sedimentation auf der Cocos-Platte abzudecken und dabei den gesamten Pfad dieser tektonischen Platte von deren Entstehung am Spreizungszentrum des Ostpazifischen Rückens bis zur Ankunft an der zentralamerikanischen Subduktionszone zu verfolgen.

Das gesamte magmatische Basement von Site 1256 hat eine Spurenelementzusammensetzung und Sr-Nd-Hf-Pb (double spike) Isotopensignatur offengelegt, welche der des Mittelozeanischen Rückenbasalts vom Ostpazifischen Rücken ähnlich ist. Die mittelmiozäne Krustenbildung war jedoch geochemisch affektiert durch den unweit gelegenen Galápagos Hotspot, was frühere Ergebnisse für die Laven von Site 1256 bestätigt (Geldmacher et al., 2013: Geology, v. 41, no. 2, p. 183–186). Trotz der chemischen Anreicherung haben die Untersuchungen nur geringe Variationen mit der Tiefe in den Zusammensetzungen der Nd-Hf-Pb Isotope gezeigt, was vermutlich auf kleinmaßstäbliche Heterogenitäten in der magmatischen Quelle hindeutet. Im Gegensatz dazu variiert die Sr-Isotopenzusammensetzung beträchtlich entlang der Teufe. Wie zu erwarten war, repräsentiert dieses Isotopenverhältnis einen empfindlichen Indikator für den Einfluss von Meerwasser (auf die chemische Zusammensetzung der Kruste), was aus der Konvektion von Meerwasser

während der Krustenbildung am Spreizungszentrum resultiert. Insbesondere sind die Übergangszone von Laven zu den magmatischen Gangintrusionen und die Gänge selbst davon beeinflusst worden. Dies drückt sich am stärksten in einer hochgradig mit Metallsulfiden angereicherten vulkanischen Brekzie aus, die mit einer Mächtigkeit von ca. 2,8 m innerhalb der lithologischen Übergangszone durchteuft worden ist und das höchste Sr-Isotopenverhältnis von etwa 0,706 zeigt. Ein Vergleich der alterationsbezogenen Modifikation der chemischen Zusammensetzung der Site 1256 Kruste, die während einer superschnell spreizenden Phase (20–22 cm/a volle Spreizungsrate) entstanden ist, mit der Alteration der Site 504 (Nazca-Platte), die während einer intermediären Spreizung (6–7 cm/a) gebildet wurde, hat ergeben, dass insgesamt die Intensität des Meerwassereinflusses bei Site 1256 geringer ist. Dies drückt sich durch mehrere Proxys aus, wie der geringeren Mobilität von Buntmetallen und geringeren Variation von Spurenelementkonzentrationen, die anfällig für Alteration sind, sowie der durchschnittlich geringeren radiogenen Sr-Isotopenzusammensetzung von Site 1256. Dies legt nahe, dass diese Unterschiede zwischen den Sites 504 und 1256 wahrscheinlich die signifikant langsamere Krustenspreizung am Galápagos-Spreizungszentrum, wo sich das Basement von Site 504 bildete, widerspiegeln. Weniger beständige hydrothermale Aktivität bei Site 1256 gestattete es nicht eine mächtigere sulfid-mineralisierte Zone zu generieren, die sich bei Site 504 auf ca. 18 m Mächtigkeit beläuft. Demzufolge untermauert die vorliegende Studie frühere Modelle, die von einem Oberflächenscan des heutigen Meeresbodens erhalten worden sind und nachhaltig eine negative Korrelation zwischen der Spreizungsrate und der Akkumulation von Metallsulfiden erkennen lassen (Hannington et al., 2011: *Geology*, v. 39, no. 12, p. 1155–1158). Dies beweist, dass die Spreizungsrate potentiell als Proxy für die Exploration dienen kann. Eine zusätzlich durchgeführte Sr-Nd-Pb Isotopenmodellierung hat letztlich ergeben, dass die superschnell spreizende Kruste mit der Zusammensetzung von Site 1256 keine geeignete Ausgangskruste darstellt, die sich zu einem Mantelreservoir mit HIMU (high μ = hohes $^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}$) Signatur entwickeln kann.

Die erste umfassende geochemische Charakterisierung der Sedimente, die von den Sites 1256 und 495 erhalten worden sind, hat offenbart, dass beide sedimentäre Abfolgen im Wesentlichen eine korrespondierende geochemische Aufzeichnung bilden. Dies legt nahe, dass bedeutende Veränderungen der Sedimentation beckenweit im östlichen Äquatorialpazifik auftraten. Die untersuchten Isotopensysteme zeigen jedoch klare Unterschiede hinsichtlich der sedimentären Eintragswege und treibenden Kräfte im Laufe der Zeit. Darüber hinaus haben Variationen in der Herkunft der Sedimente die letzten 23 Mio. Jahre gekennzeichnet, welche von der vorliegenden Arbeit abgedeckt werden. Gesamtsediment-Isotopenzusammensetzungen von Pb haben hauptsächlich als Resonanz auf die tektonische Migration der Cocos-Platte weg vom Ostpazifischen Rücken hin zur zentralamerikanischen Subduktionszone variiert. Dies ist überlagert worden von Veränderungen in der atmosphärischen Zirkulation. Submarines hydrothermales Pb vom Mittelozeanischen Rücken und Pb von kontinentalen Bögen sind kontinuierlich vom Ostpazifischen Rücken bzw. von Mexiko (Transmexikanischer Vulkangürtel) und den Anden (Nördliche Vulkanzone, Südliche

Zentralvulkanzone) geliefert worden. Dies deutet auf Tiefenwasserströme (hydrothermales Pb) und Winde (kontinentales Pb) als wichtigste Transportpfade für das Untersuchungsgebiet hin. Große Veränderungen in der Evolution der Pb-Isotopie begannen vor etwa 6 Mio. Jahren, was eine Querung der Intertropischen Konvergenzzone und den Einzug in die Zirkulation der nördlichen Hemisphäre widerspiegelt. Jedoch zeigen die Isotopentrends von Sr und Nd tiefgreifende Wendungen bereits ca. 5 Mio. Jahre früher, zu einer Zeit von bedeutenden Veränderungen im Ablagerungsmilieu des östlichen Äquatorialpazifiks, was einen rapiden Abfall der Karbonat-Akkumulation widerspiegelt. Im Gegensatz dazu ist die Pb-Isotopenevolution stets weitestgehend unabhängig von Veränderungen des Sedimenttyps gewesen. Nd und Sr sind von ähnlichen Quellen geliefert worden wie Pb, mit der Ausnahme, dass kein signifikanter Einfluss von hydrothermalen Quellen auf die aufgezeichnete Gesamtgesteinsisotopenentwicklung von Sr und Nd sichtbar ist. Im Vergleich zum äolisch dominierten detritischen Pb liegt ein stärkerer Schwerpunkt auf dem kontinentalen Abflussregime und sehr wahrscheinlich auf chemischen Austauschprozessen zwischen ozeanischen Randströmungen und den Kontinentalrändern. Sowohl die Pb als auch die Sr-Nd Isotopie deuten stabile Tiefenwasserströme an, die das Untersuchungsgebiet mit hydrothermale Material und zentralpazifischem Meerwasser über mindestens 23 Mio. Jahre versorgt haben, trotz jeglicher paläoozeanographischer Veränderungen, die sich als Konsequenz aus der Schließung der zentralamerikanischen Seeweges zwischen dem östlichen Zentralpazifik und dem Karibischen Meer vollzogen haben können. Allerdings führte die Beendigung des Tiefenwasseraustausches über den zentralamerikanischen Seeweg sehr wahrscheinlich zur Bildung eines abyssalen Kreislaufs vor ca. 10.8 Mio. Jahren im Guatemalabecken. Dies mündete in eine tiefgreifende Durchmischung des Meerwassers im östlichen Zentralpazifik.