

**Magmatic evolution and REE mineralization in the
early Cambrian Jbel Boho igneous complex
in the Bou Azzer inlier
(Anti-Atlas/Morocco)**

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

vorgelegt von

Rachid Benaouda



Kiel 2015

Erster Gutachter: Prof. Dr. Colin Devey

Zweiter Gutachter: Dr. rer. nat. Jörg Geldmacher

Tag der mündlichen Prüfung: 08.10.2015

Zum Druck genehmigt:

Prof. Dr. Wolfgang J. Dushl

Abstract

The Jbel Boho igneous complex in the Bou Azzer inlier (Anti-Atlas / Morocco) represents some of the country's best preserved igneous rocks from the Precambrian/Cambrian transition. The complex is located south of the Anti-Atlas major fault (AAMF) on the northern edge of the West African Craton (WAC). It was formed together with the lower Adoudounian dolomite in an extensional regime under shallow marine conditions after the emplacement of the Bou Azzer ophiolite. The igneous rocks of Jbel Boho emerged in three phases: an initial phase with alkaline volcanism followed by the intrusion of a syenitic pluton and later the emplacement of a dyke swarm. Geochemical and mineralogical data suggest that these rocks are the result of different petrogenetic processes and were formed from three different magma generations. The first magma generation produced the series of volcanic rocks, which evolved by fractional crystallization from primitive basanite/tephrite at the base of the sequence to trachytes and rhyolites showing enrichment of LREE over HREE towards the end of the eruptive phase. The second magma generation is represented by a syenitic pluton, which is composed of both olivine syenite (alkali feldspar, fayalitic olivine, Ca-pyroxene and hornblende) and quartz syenite (alkali feldspar, arfvedsonit and quartz). Both syenites have high alkali contents and REE patterns without negative Eu anomalies, similar to those of the basic volcanics. The syenites were probably produced by partial melting of underlying mafic cumulates at deep crustal levels. In addition, the occurrence of quartz and

positive Pb anomalies in the quartz-syenite suggests that their petrogenesis also involved crustal contamination.

The microsyenitic and rhyolitic magmas of the dyke swarm are more plagioclase-rich than either the syenite or the most evolved volcanics. This and their strongly differing high field-strength element (HFSE) contents suggest that they are derived from a third batch of magma. Negative correlations between Nb/Ta or Zr/Hf ratios and SiO₂ cannot be well explained by magmatic processes. This indicates that elemental fractionation may have been influenced by the addition of mineralized (and halogen-rich) fluids. This is attested to by the presence of fluorite, both in the groundmass of the trachytes and as inclusions in the Na-amphibole of rhyolite, and by the occurrence of the REE-F-Ca carbonate synchysite in some of the late rhyolitic dykes.

The geochemical signatures of Jbel Boho alkaline magmas suggest intraplate magmatism. Moreover, the basic volcanics and syenites have very high Nb/Ta and Zr/Hf ratios. This points to a mantle source that produces alkaline rocks, such as a hot spot or plume. This implies that the compressive regime, which led to the formation of the Bou Azzer ophiolite, had ended by the time of Jbel Boho magmatism.

The Jbel Boho alkaline complex shows some interesting aspects of hydrothermal REE mineralization in the late differentiation stage. REE mineralization is found in a rhyolitic dyke with Σ LREE of ~ 1750 ppm. Synchysite-(Ce), which was identified by EPMA analysis, is the only REE mineral in this dyke. The unusually

high LREE content associated with synchysite mineralization, chlorite and iron oxides probably do not reflect a magmatic signature, but instead most likely a crystallization from REE-rich hydrothermal fluid in the presence of F, Cl, Ca and CO₃. Such highly-fractionated intrusives in alkaline complexes are good prospects for REE mineralization.

REE mineralization also occurs in some late hydrothermal veins (the "G1" veins, with Σ REE up to 1505 ppm). These veins are typically composed of quartz, carbonate and jasper in variable amounts. The REE host minerals are mainly small synchysite-(Ce) minerals (up to 200 μ m in size), although very small amount of REE-P rhabdophan-(Ce) is also found together with synchysite. Other hydrothermal veins, termed G2 and G3 veins are ore-barren veins. They have very low REE contents, suggesting they were formed from REE- and ligand-depleted geothermal fluids, with either enrichment of LREE over HREE (G2) or with quite flat REE patterns (G3). The flat REE patterns of the G3 veins are associated with high carbonate and iron contents reflected by the presence of jasper and carbonate coated with Fe-oxides. Their REE patterns may be the result of sideritization preferably extracting HREE (owing to its similar ionic size to Fe²⁺) from the inherently LREE/HREE enriched mineralizing fluid.

Evidence for highly saline hydrothermal fluids comes from fluid inclusions in quartz from the ore bearing veins which show salinities which would lie between 32 and 37 wt% NaCl equivalent in a pure system. However, very low T_e ranging between -50 and -54°C argue for a more complex salinity of the fluid.

Representative homogenization temperatures that range from 150 to 250°C indicate the minimum temperature conditions for the vein formation.

Based on recent experimental data, the REE mineralization model proposed here is the transport of REE as chloride complexes in low pH and REE-rich hydrothermal fluids, with fluorine present as HF and high Ca^{2+} activity. The precipitation of synchysite-(Ce) happens as the result of the neutralization of the acidic fluids by its interaction with carbonate, which both buffers the fluids to high pH values and provides the CO_3^{3-} necessary for synchysite formation.

Synchysite is a very important REE mineral that can provide a new potential source of rare earth elements. It, in addition to minerals such as bastnaesite, are a good indicator for REE mineralization in late hydrothermal veins associated with highly differentiated alkaline rocks.

Zusammenfassung

Der magmatische Jbel Boho Komplex im Bou Azzer Distrikt (Anti-Atlas / Marokko) bietet die am besten erhaltenen magmatischen Gesteine aus der Zeit des Präkambrium/Kambrium Übergangs. Der Komplex befindet sich südlich der Anti-Atlas Hauptstörung (AAMF) am nördlichen Rand des westafrikanischen Kratons (WAC). Er wurde zusammen mit dem unteren Adoudounian Dolomit unter flachen marinen Bedingungen nach der Platznahme des Bou Azzer Ophioliths in einem extensionalen Regime gebildet.

Die magmatischen Gesteine von Jbel Boho entstanden in drei Phasen. Zunächst eine Phase mit alkalischem Vulkanismus, dann die Intrusion eines syenitischen Plutons und anschließend die Platznahme eines Gangschwarms. Geochemische und mineralogische Daten deuten darauf hin, dass diese Gesteine verschiedene petrogenetische Prozesse erfahren haben und durch drei unterschiedliche Magma-Generationen gebildet wurden.

Die erste Magma-Generation erzeugte eine Reihe von vulkanischen Gesteinen, die sich durch fraktionierte Kristallisation von primitiven Basaniten/Tephriten über Trachyte zu Rhyoliten entwickelte, wobei LREE gegenüber HREE angereichert wurden. Die zweite Magma-Generation wird durch einen syenitischen Pluton repräsentiert, welcher aus Olivin-Syenit und Quarz-Syenit zusammengesetzt ist. Der Mineralbestand beinhaltet fayalitischen Olivin, Ca-Pyroxen, Hornblende und Arfvedsonit. Beide Syenite haben hohe Alkaligehalte und REE Muster ohne negativen Eu-Anomalien ähnlich wie die basischen Vulkanite. Dies deutet darauf

hin, dass sie wahrscheinlich durch partielles Aufschmelzen von unterliegenden mafischen Kumulatgesteinen produziert wurden. Darüber hinaus deuten das Auftreten von Quarz und die positive Pb Anomalie in dem Quarz-Syenit auf krustale Kontamination hin. Der Gangschwarm, welcher aus mikrosyenitischen und rhyolitischen Gängen besteht führt mehr Plagioklas als der Syenit aus der zweiten Intrusionsphase und die höchstentwickelten Vulkanite. Dies und die stark unterschiedlichen HFSE (*high field strength elements*) Gehalte zeigen, dass sie von einer dritten Magmageneration stammen müssen.

Negative Korrelationen zwischen Nb/Ta und Zr/Hf Verhältnisse gegen SiO₂ lässt sich durch magmatische Prozesse nicht gut erklären. Das weist darauf hin, dass Elementfraktionierung möglicherweise durch Zufuhr von Halogen-reichen Fluiden beeinflusst wurde. Dies wird durch die Anwesenheit von Fluorit, sowohl in der Grundmasse der Trachyte als auch als Einschlüsse in den Na-Amphibolen der Rhyolite, sowie das Auftreten des REE-F-Ca Carbonats Synchysit in einigen der späten rhyolitischen Gängen belegt.

Die geochemischen Signaturen der Jbel Boho Alkali Magmen lassen auf Intraplattenmagmatismus schliessen. Außerdem haben Die basische Vulkanite und Syenite sehr hohe Nb/Ta und Zr/Hf Verhältnisse. Das deutet auf eine Mantelquelle hin, die Alkaligesteine produziert wie etwas Hot spot oder Plum. Dies impliziert das Ende des kompressiven Regimes, welches zur Bildung des Bou Azzer Ophioliths geführt hat.

Der Jbel Boho Alkali Komplex zeigt im späten Differenzierungsstadium einige interessante Aspekte der hydrothermalen REE-Mineralisation. Die Seltene Erden-Mineralisation befindet sich in einem rhyolitischen Gang mit einem Σ LREE Anteil von ~ 1750 ppm. Synchronit-(Ce) ist das einzige REE Mineral, das durch EPMA-Analysen identifiziert wurde. Synchronit ist als Träger von REE's ein sehr wichtiges Erzmineral. Diese ungewöhnlich hohen LREE Gehalte und Synchronit Mineralisation im Zusammenhang mit Chlorit und Eisenoxiden spiegeln wahrscheinlich keinen magmatischen Prozess, sondern eher eine hydrothermale Überprägung wider.

REE Mineralisationen treten auch in einigen späten hydrothermalen Adern (G1 Adern mit Σ REE bis zu 1505 ppm) auf. Sie bestehen in der Regel aus Quarz, Karbonat und Jasper in variablen Mengen. Die REE Mineralträger sind hauptsächlich kleine Synchronit-(Ce) Minerale (bis 200 μ m groß), aber sehr kleinen Mengen von REE-P Rhabdophan-(Ce) sind auch gelegentlich vorhanden. Die anderen hydrothermalen Adern (bezeichnet als G2 und G3 Adern) sind keine erzführenden Adern. Sie haben sehr niedrige REE Gehalte mit LREE Anreicherung über HREE (G2) oder mit flachen REE-Mustern (G3). Dies deutet darauf hin, dass die hydrothermalen Fluide bezüglich REE verarmt sind. Im Gegensatz zu den anderen Adern haben G3 Adern höhere Karbonat- und Eisen-Gehalte. Jaspis und Karbonat sind mit Eisenoxiden überzogen. Die LREE/HREE Fraktionierung wurden wahrscheinlich durch Sideritierung

Prozesse kontrolliert. Die HREE werden dann aufgrund ihrer ähnlichen Ionengrößen mit Fe^{2+} bevorzugt.

Hinweise für die Beteiligung hochsalinärer Lösungen wurden durch Fluideinschlussstudien an Quarzen der erzhaltigen Adern überprüft. Die Fluideinschlüsse zeigen hohen Salzgehalte zwischen 32 und 37 Gewichts-%, die NaCl äquivalent in reinen System entsprechen. Allerdings, sehr niedrig T_e im Bereich zwischen -50 und -54 °C argumentieren für mehr komplexe Salze. Repräsentative Homogenisierungstemperaturen von 150 bis 250°C entsprechen den Mindesttemperaturbedingungen für die Aderbildung.

Basierend auf experimentellen Daten wird vermutet, dass der Transport von REE durch REE-Chloridkomplexe mit niedrigem pH-Wert in Anwesenheit von Fluor als HF und hoher Ca^{2+} Aktivität erfolgt. Die Ausfällung von Synchysit geschieht durch die Neutralisation der sauren Fluide durch z.B. Karbonat, welches die pH-Werte der sauren Fluiden erhöht und CO_3^{2-} für die Synchysitbildung zur Verfügung stellt.

Die späten differenzierten Ganggesteine und hydrothermalen Adern, die mit hohem differenziertem Alkali Gesteine verbunden sind, können ein sehr gute Indikator für die REE-Mineralisation sein.