

Herwig Marbler

Geochemische und mineralogische Charakterisierung von Mangan-Präzipitaten und Nontroniten aus dem Bereich des vulkanischen Inselbogens der Kleinen Antillen unter besonderer Berücksichtigung der hydrothermalen Prozesse

**Geochemische und mineralogische Charakterisierung von Mangan-
Präzipitaten und Nontroniten aus dem Bereich des vulkanischen
Inselbogens der Kleinen Antillen unter besonderer Berücksichtigung der
hydrothermalen Prozesse**

Dissertation

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
im Fachbereich Geowissenschaften der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Dipl. Geol. Herwig Marbler

aus Villach/Österreich

Eingereicht im Juni 2004

Tag der Disputation: 16.07.2004

Referent: Prof. Dr. Peter Halbach (Freie Universität Berlin)

Koreferentin: PD Dr. Andrea Koschinsky (International University Bremen)

Diese Arbeit wurde im Institut für Geologie, Geophysik und Geoinformatik (FR
Geochemie, Mineralogie und Hydrogeologie) an der Freien Universität Berlin angefertigt.

Vorwort

Die vorliegende Dissertation entstand an der Freien Universität Berlin im Institut für Geochemie, im Rahmen des marinen Forschungsprojekts CARIBFLUX, das vom Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF/BEO Warnemünde; Projekt Nr. 03 G 0154) finanziert wurde.

Es werden vorwiegend hydrothermale Mangan-Präzipitate und Nontronitbildungen aus dem Bereich des aktiven vulkanischen Inselbogens der Kleinen Antillen untersucht.

Die Arbeit gliedert sich wie folgt:

- Eine kurze Einführung in den Stand der Wissenschaft über Hydrothermalsysteme sowie in die geologische Situation und Entwicklungsgeschichte des Arbeitsgebietes.
- Die Präsentation der mineralogischen und geochemischen Merkmale der Präzipitate.
- Die Diskussion der Untersuchungsergebnisse im Hinblick auf die hydrothermalen Prozesse.

Die Arbeit soll einen Beitrag zur Erforschung sowohl des Hydrothermalismus im Arbeitsgebiet als auch der generellen hydrothermalen Bildungsprozesse von Manganerzen und Nontroniten liefern.

Danksagung

In erster Linie möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Peter Halbach für die Ermöglichung dieser Arbeit, für die vielen interessanten Arbeitsmöglichkeiten und für die fachliche Betreuung und die Diskussion des Manuskripts bedanken.

Mein besonderer Dank gilt Frau PD Dr. Andrea Koschinsky für die fachliche Betreuung und ihre Geduld bei zahlreichen Diskussionen in den vergangenen drei Jahren, für die Koreferenz und die schnelle Durchsicht der Arbeit.

Herrn PD Dr. Martin Frank an der Eidgenössisch Technischen Universität danke ich herzlich für die Ermöglichung der Isotopenuntersuchungen und für die vielen wertvollen Hinweise und anregenden Diskussionen zu diesem Kapitel.

Herrn Prof. Dr. Martin Palmer, Herrn Dr. Andy Milton und Frau Dr. Silke Severmann am Southampton Oceanography Centre in England und Herrn Dr. Peter Dulski danke ich für die Analytik der Spurenelemente und für wichtige Diskussionen.

Bedanken möchte ich mich auch bei Herrn Prof. Dr. David S. Cronan am Imperial College London für wichtige Diskussionen im Bereich der Mineralogie und der Geochemie.

Für weitere geochemische Analysen bedanke ich mich bei Frau Elke Weiss, für die Anfertigung der Anschliffe sei Herrn Dietrich Lange herzlich gedankt.

Für die Hilfestellung bei der Anfertigung von Graphiken und bei der Bilderbearbeitung bedanke ich mich bei Frau Eva Logemann.

Für die fachliche und moralische Unterstützung und die Kollegialität unserer Arbeitsgruppe in den letzten Jahren möchte ich mich bei Herrn PD Dr. Bernhard Pracejus, Herrn Dr. Erio Rahders, Frau Dr. Margret Halbach, Herrn Dr. Thomas Reichel, Herrn Christoph Gross und allen anderen Institutsmitgliedern herzlich bedanken.

Zusammenfassung

Im Bereich des vulkanischen Inselbogens der Kleinen Antillen wurden verschiedene Typen von Manganpräzipitaten gewonnen: Inkrustierungen auf Sedimenten und Vulkaniten, schichtgebundene Sandsteinlagen mit manganoxidischer Matrix und massive Mangankrusten. Am Montserrat Ridge sind bis 27 cm mächtige massive Mangankrusten beprobt worden, deren innere Krustenlagen typische mineralogische und chemische Merkmale eines direkt (aszendent-) hydrothermalen Wachstums zeigen: radialstrahlige und bänderförmige Todorokitmineralisationen mit hohen Mn/Fe-Verhältnissen (bis 87) bei niedrigen Gehalten der Nebenelemente Co, Cu, Ni, Pb und Zn (bis max. wenige 100 ppm) mit typischen Verteilungsmerkmalen der Seltenerd-Elemente (negative Ce-Anomalien mit niedrigen Gehalten Σ REE). Die bänderförmigen Manganoxide sind Bildungen einer rhythmischen Präzipitation aus einem niedrig temperierten hydrothermalen Fluid. In den äußeren Krustenlagen und im Überzug der massiven Krusten wie auch in den Inkrustierungen westlich von Dominika sind vernaditische Manganoxide vertreten mit niedrigen Mn/Fe-Verhältnissen (2,6 bis 7) und hohen Nebenelementanreicherungen (bis 2400 ppm Co und 4000 ppm Ni im Krustenüberzug), was auf ein hydrogenetisches Wachstum deutet. Nontronitbildungen in den massiven Krusten tragen ebenfalls typische hydrothermale Merkmale (Fe/Al-Verhältnisse von 12,1 – 18,8 bei Zn-Werten bis 500 ppm). Die Inkrustierungen aus dem Kahouanne Basin zeigen meist erhöhte Cu- und Zn-Gehalte und hydrothermale Merkmale in den REE-Verteilungen, was auf eine indirekt (deszendente-) hydrothermale Entstehung hinweist.

Bei der Modellierung der physikochemischen Bedingungen, die bei der Ausfällung der Minerale Nontronit und Todorokit herrschten, wurde deutlich, dass beide Mineralphasen aus hydrothermalen Fluiden mit derselben Ausgangszusammensetzung bei unterschiedlicher Temperatur bzw. unterschiedlichem Meerwasser/Fluid-Verhältnis entstanden sein können. Nontronit fällt bei etwa 90°C und pH 5,6 unter reduzierenden Bedingungen aus der Lösung aus und MnO₂ bildet sich bei 40 – 50°C unter oxidierenden Bedingungen und pH 6,2.

Beim Vergleich der radiogenen Isotopenzusammensetzung der Elemente Sr, Nd, Pb, Hf und Os des Meerwassers mit den Inselvulkaniten wurde die hydrothermale Komponente in den Manganpräzipitaten kalkuliert. Die Ergebnisse offenbaren große Unterschiede in den hydrothermalen Anteilen dieser Elemente in den einzelnen Proben. Ausgehend von Metallkonzentrationen in den initialen hydrothermalen Fluiden vergleichbar denen des Mittelatlantischen Rückens und einer Isotopenzusammensetzung wie in den nahe gelegenen Inselvulkaniten beträgt der hydrothermale Anteil von Sr etwa 33% und von Nd bis 45% in dem am höchsten hydrothermal beeinflussten Bereich der massiven Kruste vom Montserrat Ridge. Besonders die hohen hydrothermalen Nd-Werte in den massiven Krusten belegen eine Krustenbildung direkt an der Austrittsstelle der hydrothermalen Fluide (aszendent-hydrothermale Präzipitate). Hf und Os erreichen in diesem Krustenbereich noch höhere hydrothermale Anteile. Die Ergebnisse der Isotopenuntersuchungen belegen, dass niedrigthermale Fluide in Verbindung mit Inselbogenvulkanismus einen wichtigen Beitrag zum Elementhaushalt der Ozeane liefern.

Abstract

In the area of the Lesser Antilles volcanic arc several types of manganese precipitates were sampled: encrustations on sediments and volcanic rocks, stratabound sandstone layers with manganese matrix, and massive crusts. At the Montserrat Ridge very thick massive crusts up to 27 cm thickness were found. The inner layers of these crusts show typical mineralogical and geochemical features of hydrothermal formation: bladed and massive todorokite mineralisations with high Fe/Mn-ratios (up to 87), low contents of minor elements such as Co, Cu, Ni, Pb and Zn, and typical hydrothermal REE-patterns (negative Ce-anomalies and low Σ REE contents). The banded textures of manganese oxides point to a rhythmical precipitation from a low-temperature hydrothermal fluid. In the outer crust layers and in the coating of the massive crusts vernadite (δ -manganate mixed with Fe-oxihydroxides) is the common mineral phase. Here the Mn/Fe ratios are very low and contents of minor elements reach up to e.g. 4000 ppm Ni, 2400 ppm Co and 1300 ppm Pb which point to hydrogenetic growth. Nontronites in these massive crusts exhibit hydrothermal features: Fe/Al ratios from 12.1 to 18.8 with elevated Zn values up to 500 ppm. Manganese encrustations from the Kahouanne Basin often show elevated Cu and Zn values with typical hydrothermal REE patterns which suggest a descendent hydrothermal formation (incorporation of plume fall-out particles).

Modelling of the physical and chemical conditions during the formation of nontronite and manganese oxides suggests that both mineral phases could precipitate from a hydrothermal fluid with the same initial composition at different temperatures and/or at different fluid/seawater ratios. The formation of nontronite takes place at 90°C under reduced conditions at pH 5.6 while as MnO₂ precipitate between 40 and 50°C under oxic conditions and at a pH value of 6.2.

Comparing the radiogenic isotope composition of seawater with that of the arc volcanic rocks, the hydrothermal components in the manganese crusts were calculated. The radiogenic isotope compositions of Sr, Nd, Hf, and Os reveal large differences in hydrothermal versus seawater contributions. Assuming metal concentrations in the initial hydrothermal fluids similar to those found at mid ocean ridge systems and isotopic compositions similar to the neighboring island arcs, hydrothermal Nd reaching up to 30 % and hydrothermal Sr contributions as high as 30 % were found in the most hydrothermally influenced parts of the crusts. Especially the high hydrothermal Nd contributions indicate a crust formation very close to a hydrothermal vent as ascendent hydrothermal precipitates. Hafnium and Osmium in these crust sections may even have received larger hydrothermal contributions. The results of the isotope investigations suggest that low temperature hydrothermal inputs originating from island arc volcanism make an important contribution to the global ocean element budget.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung und Problemstellung	1
1.1 Zielsetzung	1
1.2 Stand der Wissenschaft	1
1.3 Forschungsfahrt und Probenlokalitäten.....	5
2. Geologie und Ozeanographie des Arbeitsgebietes.....	8
2.1 Der Plattentektonische Rahmen	8
2.2 Petrographie und Vulkanismus	9
2.3 Ozeanographie und klimatische Aspekte	13
2.3.1 Sauerstoffverhältnisse.....	15
3. Probenahme und Untersuchungsmethoden.....	17
3.1 Probenahme und mineralogische Methoden	17
3.2 Geochemische Untersuchungen.....	18
3.5 Isotopenmessungen	19
4. Untersuchungsergebnisse der Manganpräzipitate.....	21
4.1 Lithologie, Mineralogie und Morphologie.....	21
4.1.1 Lithologie und Morphologie.....	21
4.1.2 Mineralogie.....	25
4.2 Geochemie der Haupt- und Nebenelemente.....	32
4.3 Seltenerd-Element-Geochemie (REE)	36
4.3.1 Einführung	36
4.3.2 Ergebnisse.....	38
4.4 Isotopengeochemie.....	39
4.4.1 Beryllium	40
4.4.2 Radiogene Isotopen	42
5. Untersuchungsergebnisse der Nontronite.....	49
5.1 Einleitung	49
5.2 Mineralogie und Morphologie	50
5.3 Geochemie der Haupt- Neben- und Spurenelemente.....	54
5.3.1 Geochemie der Seltenerd-Elemente (REEs).....	57
6. Diskussion der Untersuchungsergebnisse.....	58
6.1 Mineralogie der Manganpräzipitate	58
6.2 Geochemie der Haupt- und Nebenelemente in den Manganpräzipitaten.....	61
6.2.1 Bestimmung der Wachstumsraten	67
6.2.2 Statistische Methoden (Korrelations- und Faktorenanalyse).....	69
6.3 Seltenerd-Element-Geochemie (REEs) der Manganpräzipitate.....	72
6.3.1 Identifizierung des mineralisierenden Fluids mit Hilfe der Seltenerd-Element- Anreicherungen.....	82
6.4 Isotopengeochemie der Manganpräzipitate.....	86
6.4.1 Beryllium	86
6.4.2 Radiogene Isotopen	88
6.4.2.1 Ermittlung der hydrothermalen Komponente	93
6.5 Diskussion der Ergebnisse der Nontronituntersuchungen	98
6.5.1 Mineralogische Aspekte	98
6.5.2 Geochemie	99
6.6 Geochemische Modellierung der Manganoxide und Nontronite	105

6.7 Hinweise auf einen Lava-Abkühlungshydrothermalismus	111
7. Zusammenfassung und Schlussfolgerungen	114
Literaturhinweise	118
Anhang.....	133