

3. Probenahme und Untersuchungsmethoden

3.1 Probenahme und mineralogische Methoden

Die untersuchten **Manganpräzipitate** wurden in den Arbeitsgebieten 1, 2 und 3 bei Wassertiefen zwischen 620 bis 1250 m mit Hilfe der Kettensack-Dredge und dem TV-Greifer gewonnen (vergl. Abb. 1.1). Die mächtigsten der massiven Krusten stammen vom Montserrat Ridge (Areal 1, bei einer Wassertiefe zwischen 620 und 950 m). Im Kahouanne Basin (Areal 1, bei 1150 m) wurden Sandsteinlagen mit manganoxidischer Matrix, Sedimente und **vulkanische Gesteine** gefördert. In den Arealen 2 und 3 sind ausschließlich manganoxidische Inkrustierungen auf Sedimenten und Vulkaniten beprobt worden. Im Areal 4 (nordwestlich von Grenada) wurden nur sehr dünne Manganoxidüberzüge ($\ll 1$ mm) auf Vulkaniten (Basalten) gefunden, die aufgrund ihrer überaus geringen Mächtigkeit nicht untersucht werden konnten.

Von den beprobten **Basalten** und **Andesiten** aller vier Arbeitsgebiete wurden 22 Proben geochemischen und mineralogischen Untersuchungen unterzogen.

Insgesamt wurden 18 Proben mit **Nontronitanreicherungen** (incl. vier massive Krusten) gewonnen. Teilweise erfolgte schon an Bord eine manuelle Trennung der nontronitreichen sedimentären Lagen vom umgebenden Material. Bei den separierten Proben handelt es sich um bis zu 1,2 cm mächtige Lagen innerhalb der ersten cm der Sedimente und um Einschaltungen in der Matrix von Konglomeraten mit basaltischen Komponenten.

An Bord der FS SONNE wurden bereits einführende makroskopische und mikroskopische (am Binokular) Untersuchungen an den Vulkaniten, an den Manganpräzipitaten und an den Nontroniten vorgenommen. Ausgewählte Proben wurden anschließend verschiedenen mineralogischen Analysen unterzogen. Diese Untersuchungen bestanden aus optischen Bestimmungen am Polarisationsmikroskop, aus röntgendiffraktometrischen Analysen an der RDA (PHILLIPS PW 1729) und Untersuchungen der morphologischen Merkmale am Raster-Elektronenmikroskop (REM: Zeiss DSM 960 A). Die Analysen wurden an der Freien Universität Berlin (FUB) durchgeführt.

Für die röntgenographischen Analysen wurden an der Freien Universität Berlin (FUB) Press- und Schlämmpreparate hergestellt. Für die Untersuchungen am REM wurden ausgewählte Proben (Anschliffe, Streupreparate und Bruchstücke) auf einem Projektträger aufgeklebt und mit Au oder C bedampft.

Die Abtrennung der Nontronitfraktion wurde an der FUB durchgeführt. Wegen der geringen Größe der Nontroniteinsprenglinge innerhalb der massiven Krusten mussten diese mit einem 1 mm-Bohrer aus der Kruste ausgebohrt werden. Die abgetrennten Fraktionen wurden manuell gemahlen und gesiebt (Abtrennung der 10 μ -Fraktion). Danach wurde mit Essigsäure (Konzentration ca. 15 %) die karbonatische Fraktion abgetrennt.

3.2 Geochemische Untersuchungen

Die ersten Bestimmungen der Haupt- und Spurenelemente der Manganpräzipitate, Vulkanite und Nontronite wurden mit Hilfe der Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) an der Technischen Universität Berlin durchgeführt. Die Messungen erfolgten an Pulvertabletten. Hierfür wurden 6 g gemahlene Probe mit 3 g C-Wachs unter einem Druck von 20 t in eine Aluminiumform gepresst. Die mit der Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) gemessenen Haupt-, Neben- und Spurenelemente sowie die jeweilige Messgenauigkeit sind der Tabelle A3 im Anhang zu entnehmen.

Zur genaueren Bestimmung der Haupt- und Spurenelemente wurden die Proben an einem Atom-Omissions-Spektroskop mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES), oder am Atom-Absorptions-Spektrometer (Flammen- und Graphitrohr-AAS) an der FUB gemessen. Die Messmethoden für die einzelnen Elemente und die jeweiligen Nachweisgrenzen sind in der Tabelle II.1 im Anhang aufgeführt. Für die Messungen werden Nassaufschlüsse benötigt. Dazu werden jeweils etwa 200 mg Probenpulver eingewogen und mit einem Säure-Druckaufschluß (1 ml HF, 3 ml HCl, 1 ml HNO₃) bei 180°C über 8-12 Stunden aufgeschlossen. Nach dem ersten Abrauchen wird der Rückstand zweimal mit 37%-iger HCl abgeraucht. Zur Messung wird die Lösung auf 100 ml verdünnt. Die Manganoxid-Proben wurden mit Königswasser (HCl-HNO₃-Mischung von 2:1) in Lösung gebracht.

Zur Kontrolle der Messergebnisse (Genauigkeit und Reproduzierbarkeit) wurden Doppelmessungen durchgeführt und Standards parallel mit gemessen. Als Standard wurde der internationale Mangankrusten-Standard J-Mn1 verwendet. Der Messfehler liegt je nach Methode bei < 6 % (ICP-AES) und bei < 5 % (AAS). Die Anfertigung der Aufschlüsse wie auch die Messungen an der ICP-AES und AAS wurden im institutseigenen Labor an der FUB durchgeführt.

An insgesamt 12 Vulkaniten, 11 Nontronitproben und 21 Manganoxid-Proben wurden die Konzentrationen der Seltenerd-Elemente und weiterer niedrig konzentrierter Spuren-

elemente wie Nb und Ta und teilweise Y bestimmt. Hierzu wurden in den Proben die Seltenerd-Elemente mit Kationen-Austauschsäulen abgetrennt und zur Messung etwa um den Faktor 1000 verdünnt. Zur Bestimmung der Seltenerd-Elemente wurden zur internen Korrektur den Lösungen 5 ml einer 2 % HNO₃-Lösung mit einem bekannten Anteil an In und Re beigemischt (spike). Die REE-Analysen wurden am GFZ-Potsdam und am Southampton Oceanography Centre (SOC) in Großbritannien mit Hilfe des Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer (ICP-MS) durchgeführt. Die Messgenauigkeit liegt bei < 3%. Bei den Messungen am SOC wurden für eine interne Korrektur die Probenlösungen "gespiked", d.h. es wurden 5 ml einer 2 % HNO₃-Lösung mit je 10 ppb In und Re beigemischt (da diese beiden Elemente in den zu untersuchenden Proben nicht zu erwarten sind). Um aus den Messdaten anschließend die absoluten Werte zu erhalten, wurden an den Rohwerten (counts) einige Korrekturen ausgeführt (Drift-, Interferenz- und Null-Korrektur). Zur Bestimmung der Messgenauigkeit und Reproduzierbarkeit wurde anschließend eine interne Korrektur durchgeführt.

Die Elementmessungen an den Nontroniteinsprenglingen innerhalb der massiven Krusten, sowie an einigen Krustenlagen wurden aufgrund der geringen Mächtigkeiten der einzelnen Lagen oder Einschaltungen (nur maximal wenige mm) mit Hilfe der EDX am Raster-Elektronenmikroskop (REM) durchgeführt.

3.5 Isotopenmessungen

Die Isotopenmessungen der Manganoxidproben erfolgten an der Eidgenössisch Technischen Hochschule (ETH) und am Paul Scherrer Institut in Zürich, Schweiz, unter der Leitung von PD Dr. Martin Frank.

Insgesamt wurden an 18 Proben die Isotopenzusammensetzungen der Elemente Pb, Sr, Nd, Hf, Os und Be gemessen. 15 Proben wurden den verschiedenen Manganoxidlagen der massiven Krusten ausgebohrt und 3 Proben stammen von den Inkrustierungen auf Sedimenten. Von der Kruste 52 CD-x wurden in einem Profil 10 Proben genommen und in 52 CD-1 repräsentieren 5 Proben einzelne Krustenlagen. Von 50 bis 500 mg der gemahlten Proben wurden die Oxide und Hydroxide mit 6M HCl in Lösung gebracht (für die Messungen der Hf-Isotopen mit der Zugabe einiger Tropfen HF) und das restliche Material mit einer Zentrifuge entfernt. Die chemische Abtrennung der einzelnen Elemente erfolgte nach den jeweiligen Standardverfahren für Nd (Cohen et al., 1988), Pb (Lugmaier and Galer, 1992), Hf (Lee et al., 1999) und Sr (Horwitz et al., 1992). Wegen der hohen Sr-

Gehalte in den Proben wurde an einem zweiten Probensatz vor dem HCl-Nassaufschluß die Karbonatfraktion entfernt. Hierzu wurde das Probenpulver mit einer 10%-igen Essigsäure bei leichter Erwärmung auf etwa 40°C zwei Stunden gelaugt und anschließend die Lauge mit dem gelösten Karbonat entfernt. Zu einer internen Kontrolle wurde auch die Sr-Konzentration in der Lauge gemessen und mit den Sr-Gehalten in der Oxidfraktion addiert. Die radiogenen Isotopenzusammensetzungen wurden an einem Nu Instruments MC-ICPMS (multiple collector inductively coupled plasma mass spectrometer) gemessen. Pb-Isotope wurden mit einem Tl-Verfahren gemessen (z.B. Belshaw et al., 1998). Zur internen Gerätekorrektur wurden die gemessenen $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ -Verhältnisse auf $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ (= 0.7219), die $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnisse auf $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (= 8.3752) und die $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ -Verhältnisse auf $^{179}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ (= 0.7325) normiert. Alle radiogenen Isotopenverhältnisse wurden für eine externe Korrektur auf Standardwerte normiert: für JMC-Nd ein gegebenes $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ -Standardverhältnis von 0.511833, kalibriert auf den La Jolla Standard (0.511858), für NIST SRM981 der Pb-Isotopenverhältnisse (Galer and Abouchami, 1998), für NIST SRM987 ein gegebenes $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Standardverhältnis von 0.710245, und JMC475 ein gegebenes $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ -Standardverhältnis von 0.28216. Die externen 2σ -Genauigkeiten für die $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ -Messungen variieren zwischen 35 und 51 ppm, zwischen 180 und 250 ppm für $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, and $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, 65 ppm für $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, und 115 ppm für $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, zwischen 36 und 38 ppm für die $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Messungen und zwischen 42 und 45 ppm für die $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ -Messungen. Bei den Nd-Isotopenmessungen verursachten hohe Ba-Werte störende Matrixeffekte. Die Verdünnung der Probenlösungen zeigte eine erhebliche Verringerung dieses Effektes in den meisten Proben, so dass schließlich nur diejenigen Proben für die Auswertungen herangezogen wurden, welche sich innerhalb des 2σ -Bereichs der Standardlösung bewegten.

Für eine relative Altersdatierung der einzelnen Krustenlagen wurden an den Proben der Kruste 52 CD-x ^{10}Be -Analysen (Verfahren nach Henken-Mellies, 1990) durchgeführt. Die Messungen wurden am Paul Scherrer Institut und an der ETH-Zürich durchgeführt. Zu einer Normierung der ^{10}Be -Konzentrationen wurde der interne Standard S555 mit einem $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$ -Verhältnis von 95.5×10^{-12} verwendet. Die ^9Be -Konzentrationen wurden an einem ELAN 6100 DRC ICP-MS im Labor für anorganische Chemie an der ETH-Zürich gemessen.