

4. Untersuchungsergebnisse der Manganpräzipitate

4.1 Lithologie, Mineralogie und Morphologie

Um Hinweise auf einen Hydrothermalismus im Back-Arc-Bereich der Kleinen Antillen zu erhalten, wurden vornehmlich Gebiete beprobt, in denen man aufgrund der bathymetrischen Kartierung aktive Störungszonen vermutete. Im Zuge dessen wurde im Bereich dieser Zonen und insbesondere im Areal 1 an der “Shoe Rock Spur“ im Kahouanne Basin und am Montserrat Ridge zum Teil überaus mächtige massive Manganpräzipitate (Mangankrusten) gewonnen. Da keine weiteren einschlägigen hydrothermale Präzipitate wie Sulfide gefunden wurden und in den Meerwasserproben dieses Areals keine Anzeichen von hydrothermalen Fluiden festgestellt werden konnten (Halbach et al., 2003), stehen somit die Untersuchungen an den Mangankrusten im Mittelpunkt der Hydrothermalforschung in den Arbeitsgebieten. Diese Mineralisationen bilden, aufgrund ihrer mineralogischen Besonderheiten und letztendlich durch ein Wachstum über längere Zeitperioden mit der Einlagerung charakteristischer Elemente, ein sehr hilfreiches Archiv zur Ermittlung der hydrothermalen Aktivität des östlichen Back-Arc-Beckens (bis in den Intra-Arc-Bereich) der Kleinen Antillen.

4.1.1 Lithologie und Morphologie

In den vier Arbeitsgebieten wurden drei verschiedene Typen von Manganpräzipitaten beprobt:

1. Manganoxid-Inkrustierungen auf Sedimenten und Vulkaniten
2. Schichtgebundene Sandsteinlagen mit manganoxidischer Matrix im und auf dem Sediment
3. Massive Mangan-Krusten, aufgebaut aus mehreren Lagen von Manganoxiden

Als unterlagernde Gesteine treten vorwiegend pelagische Sedimente mit kalkigen, tonigen und vulkanoklastischen Mineralen auf. Im Kahouanne Basin und westlich von St. Lucia wurden zunehmend vulkanische Gesteine wie Basalte und Andesite in nächster Nähe zu den Mangan-Präzipitaten, oder als Substrat für die Inkrustierungen beprobt.

Im Folgenden werden repräsentative Beispiele der verschiedenen Typen der beprobten Manganerz-Präzipitate fotografisch dokumentiert und beschrieben und insbesondere die massiven Mangan-Krusten mineralogisch charakterisiert.

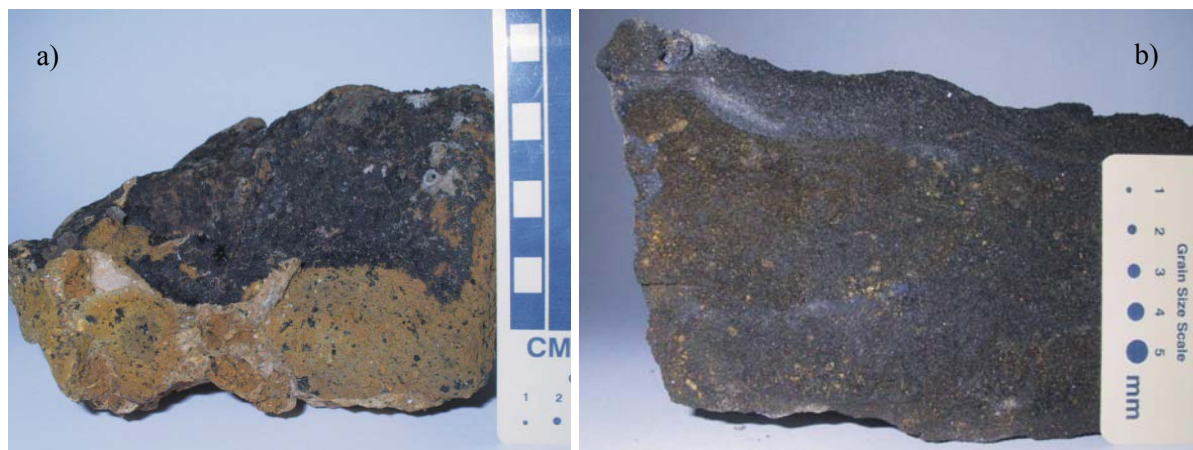


Abbildung 4.1: Zwei Beispiele der beprobten Mangan-Präzipitate: **a)**: Aufsicht auf eine Manganoxid-Inkrustierung (Probe 91 CD, Dominica); **b)**: Sandsteinlage mit manganoxidischer Matrix und ausgeprägten manganreichen Lagen (Probe 18 CD, KB); weitere Beschreibung im Text.

Abb. 4.1 a) zeigt eine Mn-Inkrustierung auf einem Konglomerat aus dem Areal 2. Das Substrat sind leicht alterierte Basalt-Gerölle (die schwarzen Minerale sind Augite, die von der Verwitterung oder Alteration weitgehend verschont geblieben), die mit einer sedimentären, tonreichen Matrix verkittet sind und nachträglich mit Manganoxiden überzogen wurden. Die Manganoxide zeigen eine botryoidale Ausbildung mit dunkelgrauer bis schwarzer Farbe und sind von poröser Struktur. Die Mächtigkeit der reinen Mangan-Inkrustierung beträgt maximal 1 mm und ist meist von tonigen Sedimenten unterlagert.

Die Sandsteinlagen mit manganoxidischer Matrix (Abb. 4.1 b) sind mit bis zu 10 cm relativ mächtig und liegen den Sedimenten auf oder sind in diese eingeschaltet. Es handelt sich um ein sehr poröses Gefüge, mit dunkelgrauen bis schwarzen Manganoxiden als Matrix. Der Anteil der Manganoxide beläuft sich zwischen 50 und 80 %. Die enthaltenen Sedimente sind neben pelagischen Karbonaten und Tonen auch vulkanoklastische Minerale wie Plagioklas, Pyroxen und vulkanisches Glas. Die Sedimente sind sehr feinkörnig und erreichen Korngrößen bis maximal 2 mm. Besonders im oberen Bereich der Probe (Abb. 4.1 b) sind ausgeprägt manganreiche Lagen mit sehr wenig Detritus und einer Mächtigkeit von bis zu 1 cm zu erkennen. Insbesondere letztgenannte Bereiche wurden aufgrund ihres relativ hohen Reinheitsgrades für weitere chemische Untersuchungen verwendet (siehe Kapitel 4).

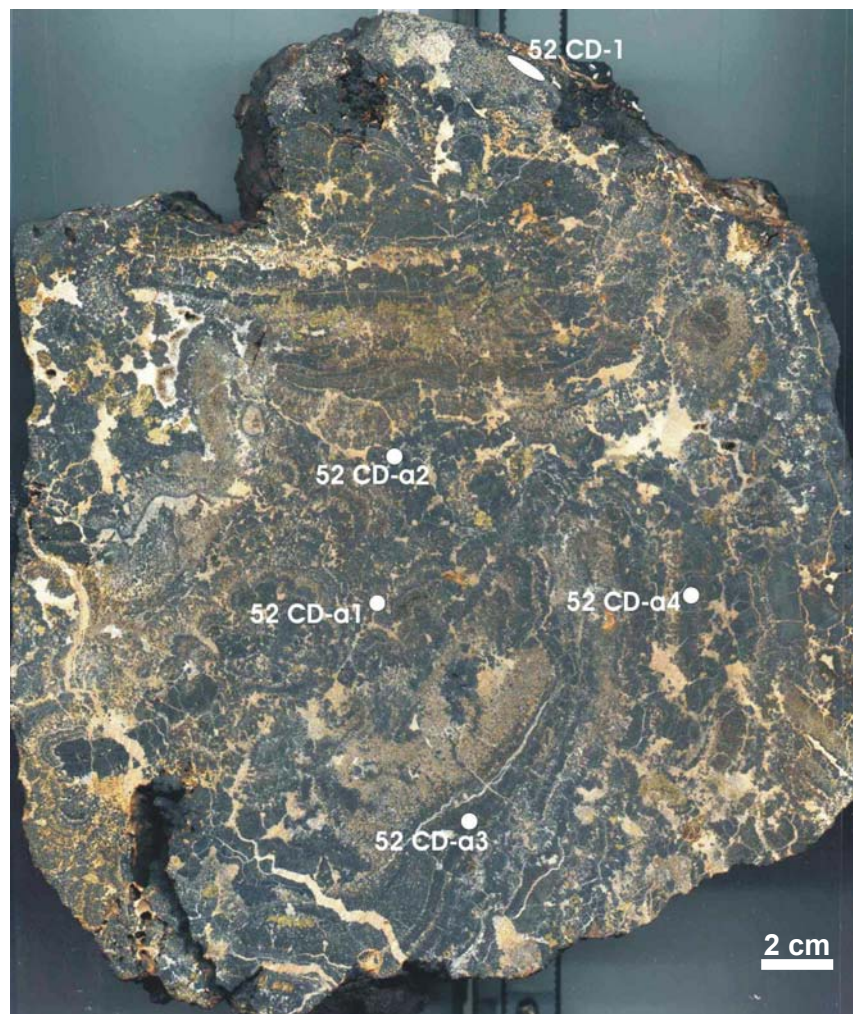


Abb. 4.2: Querschnitt durch die massive Kruste 52 *CD-a* vom Montserrat Ridge mit eingezeichneten Beprobungspunkten. Das Bild zeigt die mächtigste der beprobten Krusten (27 cm im Durchschnitt). In der unteren Bildhälfte ist ein Kern zu erkennen mit konzentrisch nach außen verlaufenden Manganoxidlagen, während in der oberen Bildhälfte die Manganoxide mehr oder weniger waagrecht als Bänder ausgebildet sind. Nach außen (besonders im oberen Bereich) treten zunehmend Manganoxidlagen mit eingeschalteten Sedimenten auf. Zwischen den Lagen ist hauptsächlich karbonatisches Material zur Ablagerung gekommen (helle Bänder). Die Nontronitbildungen (lokale gelblich-grüne Einsprenglinge) treten in den äußeren Bereichen sehr häufig auf.

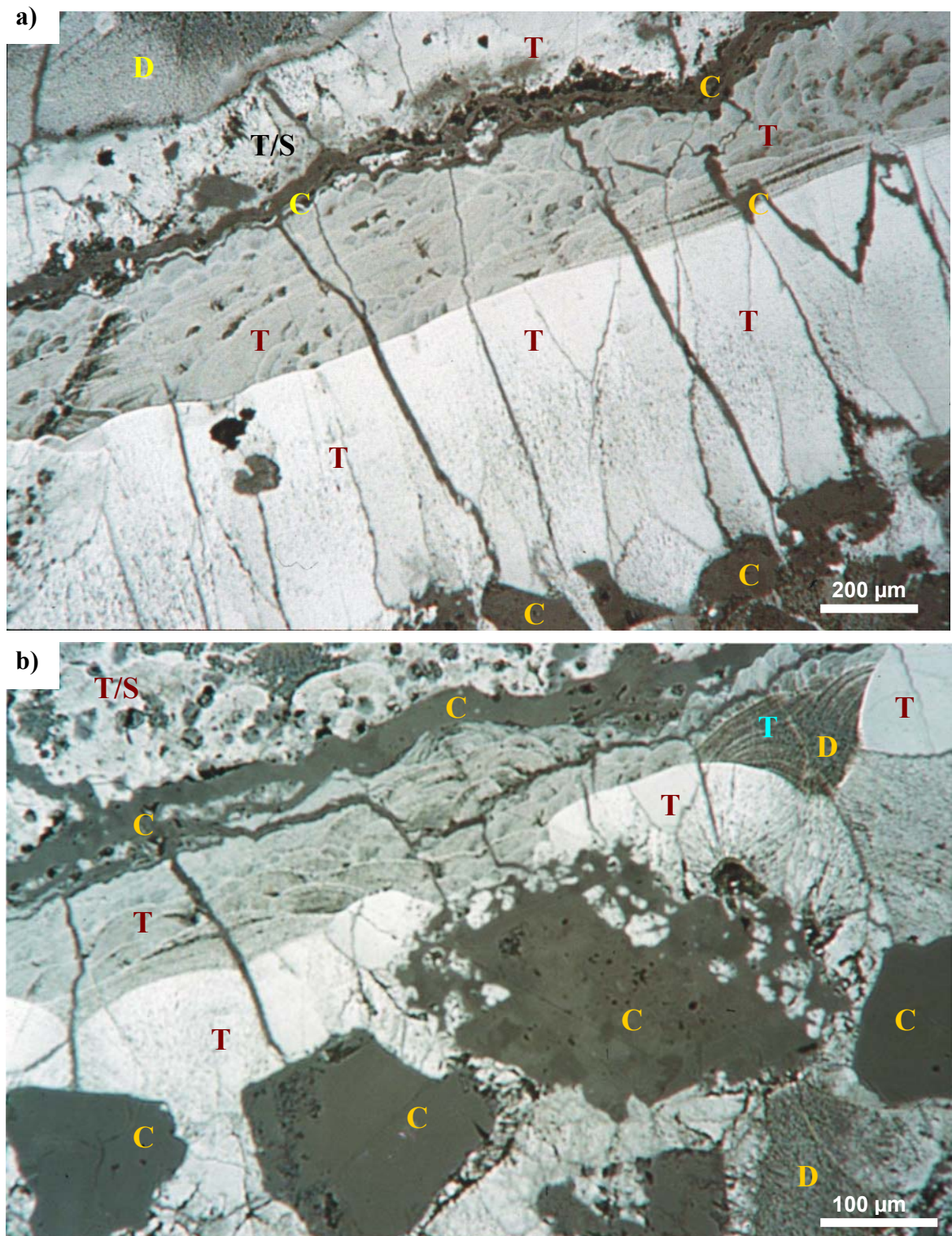
Die massiven Krusten sind überaus heterogen aufgebaut (Abb. 4.2). Die Manganoxidlagen sind sehr massiv mit dunkelgrauer bis schwarzer Farbe und zeigen auch makroskopisch in manchen Bereichen konzentrische bis lagige Ausbildung. Die Mächtigkeiten der einzelnen Krustenlagen erreichen 5 mm. Die Manganoxidlagen wechseln mit Lagen und Zwickelfüllungen kalkigen Materials sowie lokalen Einschaltungen von Nontroniten (bis maximal 5 mm im Durchmesser). Die gesamte Kruste ist mit dünnen (bis einige mm mächtigen)

Kalkadern durchzogen. In den äußeren Bereichen werden die Manganoxidlagen mächtiger und es sind meist Sedimente eingelagert. Insbesondere die äußersten Lagen der Krusten bestehen aus makroskopisch erkennbaren botryoidal gewachsenen Manganoxiden. In den äußeren Bereichen sind Hohlräume zu erkennen, die zunehmend durch Karbonat- und Manganoxidkristalle verschlossen werden.

In den mächtigen massiven Krusten ist kein Substrat(gestein) oder Anwachsen zu erkennen. Deshalb ist davon auszugehen, dass die Krusten ab einer gewissen Mächtigkeit von einigen Zentimetern vom Substrat gelöst wurden und durch die Tiefenströmungen umgelagert bzw. über kurze Distanzen transportiert worden sind. Die Umlagerung und die verschiedenen Orientierungen in der Kruste würden auch die nicht durchgehend vorhandene einheitliche Wachstumsrichtung der Krustenlagen erklären.

Durch die Abwesenheit des Substrats oder eines Anwachsens sowie dem sehr unterschiedlichen Verlauf der Krustenlagen, von konzentrischer Anordnung im unteren Bildbereich (Abb. 4.2) bis waagrecht im oberen Bild-Drittel, ist es möglich, dass in der abgebildeten Probe zwei oder mehrere Manganpräzipitat-Generationen zusammengewachsen sind und so eine mächtigere Kruste entstand. Ähnlich verhält es sich mit der Probe 52 CD-x, ebenfalls vom Montserrat Ridge, deren Foto mit dem Beprobungsprofil in Abbildung 4.3.1 im Kapitel 4.3 der Isotopengeochemie dargestellt ist.

4.1.2 Mineralogie



Abbildungen 4.3 a und b: Bilder von Anschliffen (mit parallelen Polarisatoren) von zwei Krustenlagen aus dem Inneren der Kruste 52 CD-a. Die Mineralabfolge: sedimentäre Karbonatfragmente und Karbonatadern (C); massiv kristalline und lagige Bereiche mit Todorokit-Mineralisationen (T), Todorokit mit eingelagerten sedimentären Resten (T/S) und stellenweise Rückstände von detritalen Tonmineralen (D).

In den Abbildungen 4.3 a und b sind die typischen Abfolgen von Mineralisationen der inneren Krustenlagen zu erkennen. Die kompakten hellen Bereiche stellen radialstrahlig ausgebildete Todorokit-Mineralisationen dar. In den unteren Bildbereichen sind Kalzitminerale zu erkennen, die bei der Präzipitation der Manganoxide eingeschlossen wurden. Nach oben werden scharfe Grenzen zu lagenförmig präzipitierten Eisen-Manganoxiden deutlich (Wachstumsrichtung von unten nach oben). Für die manganoxidischen Einheiten gilt generell, je größer der Mn-Gehalt, desto höher ist die Reflexion, d.h. desto heller erscheint der Bereich unter dem Mikroskop. Dies trifft für die abgebildeten Todorokitmineralisationen zu. Nach den Elementbestimmungen am EDX beträgt in den lagigen Präzipitationen das Verhältnis Mn/Fe zwischen 35,6 und 327.

In der Abb. 4.3 a) ist eine deutliche Diskontinuität zwischen den massiven, radialstrahligen Todorokitbildungen und den lagigen Todorokiten zu erkennen. Dies lässt auf einen Wechsel des Bildungsmilieus schließen. Offensichtlich war die Fluidtemperatur bei der Ausfällung der kolloidalen, lagenförmigen Manganoxide niedriger als bei der Bildung des radialstrahligen Todorokits.

Die relativ großen (im Anschliff dunkel erscheinenden) sedimentären Karbonatfragmente sind besonders auffallend. Diese wurden während der Krustengeneese von den Manganoxiden (Todorokit) umschlossen. In den Randbereichen zeigen sie Spuren von Verdrängung und Mineralumwandlungen (Abb. 4.3 b).

Nach oben hin folgt in beiden Abbildungen ein sekundär gebildeter Gang (dunkle Ader) mit karbonatischem Material. Es handelt sich um remobilisiertes Kalziumkarbonat, das aus den eingelagerten Sedimentpartikeln gelöst wurde und in sich bildenden Klüften zur Ablagerung gekommen ist. Die Klüfte entstanden durch Dehydratation der Manganoxide und durchziehen als dünne Gängchen als Verbindungen zwischen den eingelagerten Kalksedimenten und dem parallel zur Krustenlage verlaufenden Karbonatgang die manganoxidischen Bereiche. Darüber folgen wiederum Todorokit-Mineralisationen. Hier sind eingelagerte Reste pelagischer Sedimentpartikel, und besonders im oberen linken Bildbereich von Abb. 4.3 a feinverteilte Tonmineralpartikel zu erkennen.

Die Sedimentpartikel des oberen Bereichs (über dem horizontal verlaufendem Karbonatgang) unterscheiden sich deutlich von jenen im unteren Bildbereich: unten sind kantige, relativ große, dicht gepackte Karbonatkörner in die Kruste eingebettet, während in den oberen Bereichen zunehmend vulkanoklastische Sedimente auftreten (Abb. 4.3 b).

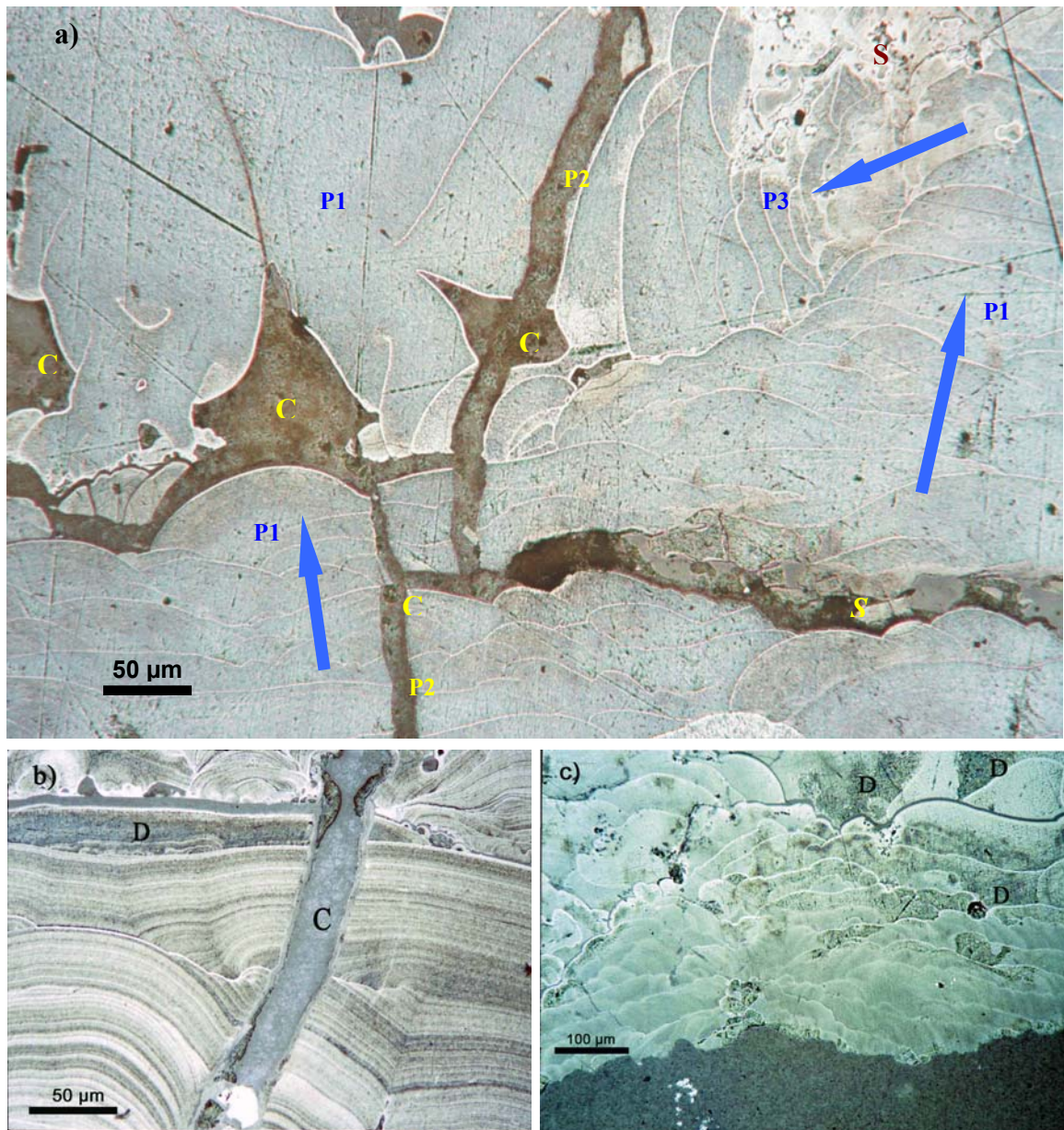
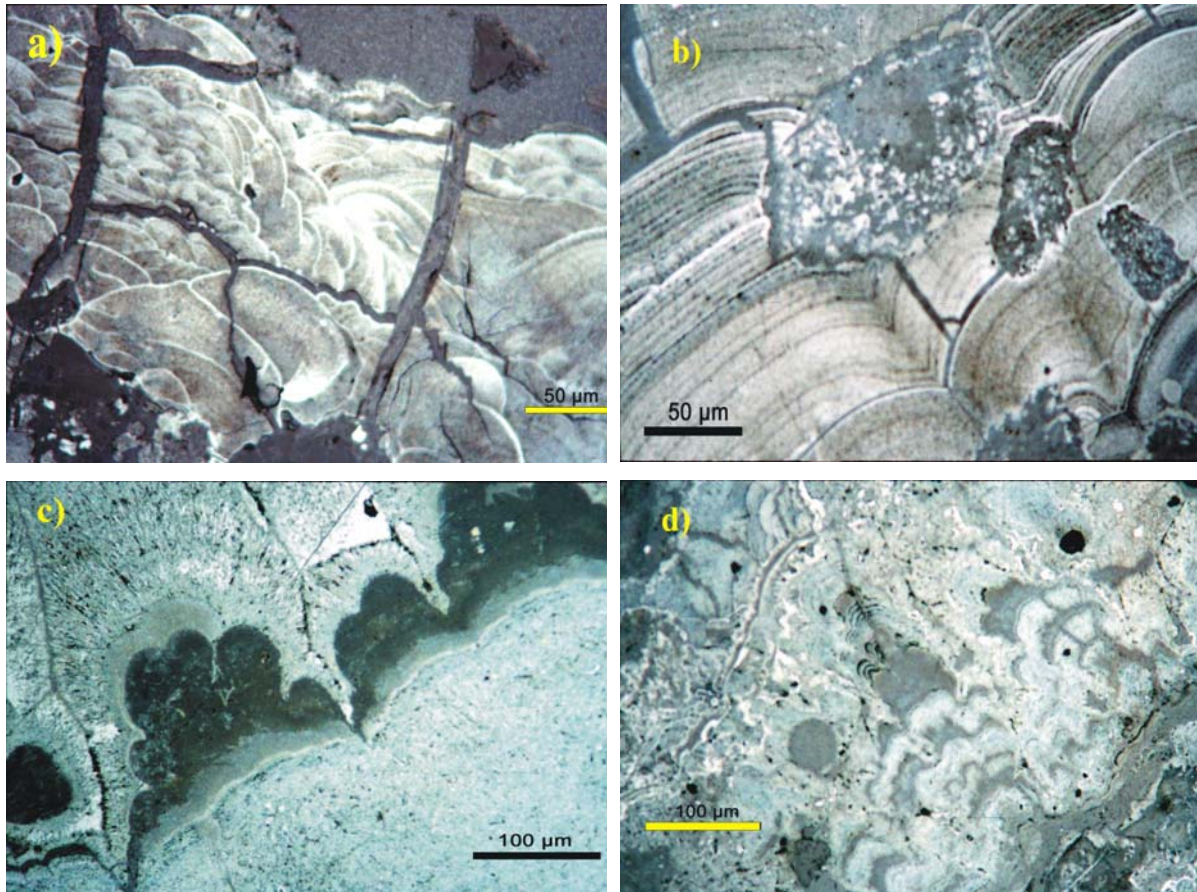


Abbildung 4.4: Auflichtbilder von verschiedenen Manganoxidlagen der inneren Bereiche der Kruste 52 CD-x vom Montserrat Ridge; **a)** rhythmische Manganoxidausfällungen (Todorokit; Wachstumsrichtungen mit Pfeilen markiert) und massive Bereiche, mit Klüften und Zwickeln, die mit Kalziumkarbonat (C) verfüllt sind, sowie eingeschlossene detritale Sedimentkörner (S). Die einzelnen Wachstumsphasen sind durch P1, P2 und P3 gekennzeichnet **b)** und **c)**: Lagige Strukturen durchzogen von Karbonatgängen und feinverteilten Rückständen detritaler Tonminerale (D) leicht pleochroitisch.

In den Schliffbildern (Abb. 4.4) sind Bereiche der lagigen Manganoxid-Bildungen dargestellt. Ein hydrothermales Fluid ist in das poröse Sediment eingedrungen und es kam zu einer rhythmischen Ausfällung von Todorokit. Durch das Wachstum der Manganminerale wurden die Karbonatkörner zunehmend verdrängt. Nachträglich rekristallisierte Kalzit in Klüften und Gängen.



Abbildungen 4.5: Detailaufnahmen von Anschliffen von inneren (**a** und **b**) und äußere (**c** und **d**) Krustenlagen der massiven Kruste 52 CD-a vom Montserrat Ridge. Abb. 4.5 **a**) zeigt rhythmische Ausfällungen von Manganoxiden in einer dünnen, bis etwa 0,4 mm mächtigen Lage zwischen zwei karbonatischen Bereichen. In Abb. 4.5 **b**) ist in den Wachstumsstrukturen Mikrodetritus lokal angereichert. In Abb. 4.5 **c**) und 4.5 **d**) sind kolumnare Ausbildungsformen der Fe-Mn-Oxide in den äußeren Krustenbereichen dargestellt.

Mikroskopisch sind deutliche textuelle Unterschiede der Manganoxide zwischen den inneren und den äußeren Krustenlagen zu erkennen (Abb. 4.5). Mit „äußeren Lagen“ werden diejenigen Bereiche bezeichnet, die in den äußeren 2-3 cm der massiven Krusten lokalisiert sind, nicht der manganoxidische (vernaditische) Überzug.

Die inneren Krustenlagen sind geprägt von massiven Bereichen mit radialstrahligen und lagigen Todorokitbildungen, während in den äußeren Lagen der massiven Krusten zunehmend kolumnare Ausbildungsformen mit fein laminierten Fe-Mn-Oxiden auftreten. Die Variationen in der Reflexion sind auf die unterschiedlichen chemischen Zusammensetzungen zurückzuführen: je höher die Fe-Werte, desto niedriger ist das Reflexionsvermögen, d.h. desto dunkler erscheint der Bereich unter dem Mikroskop.

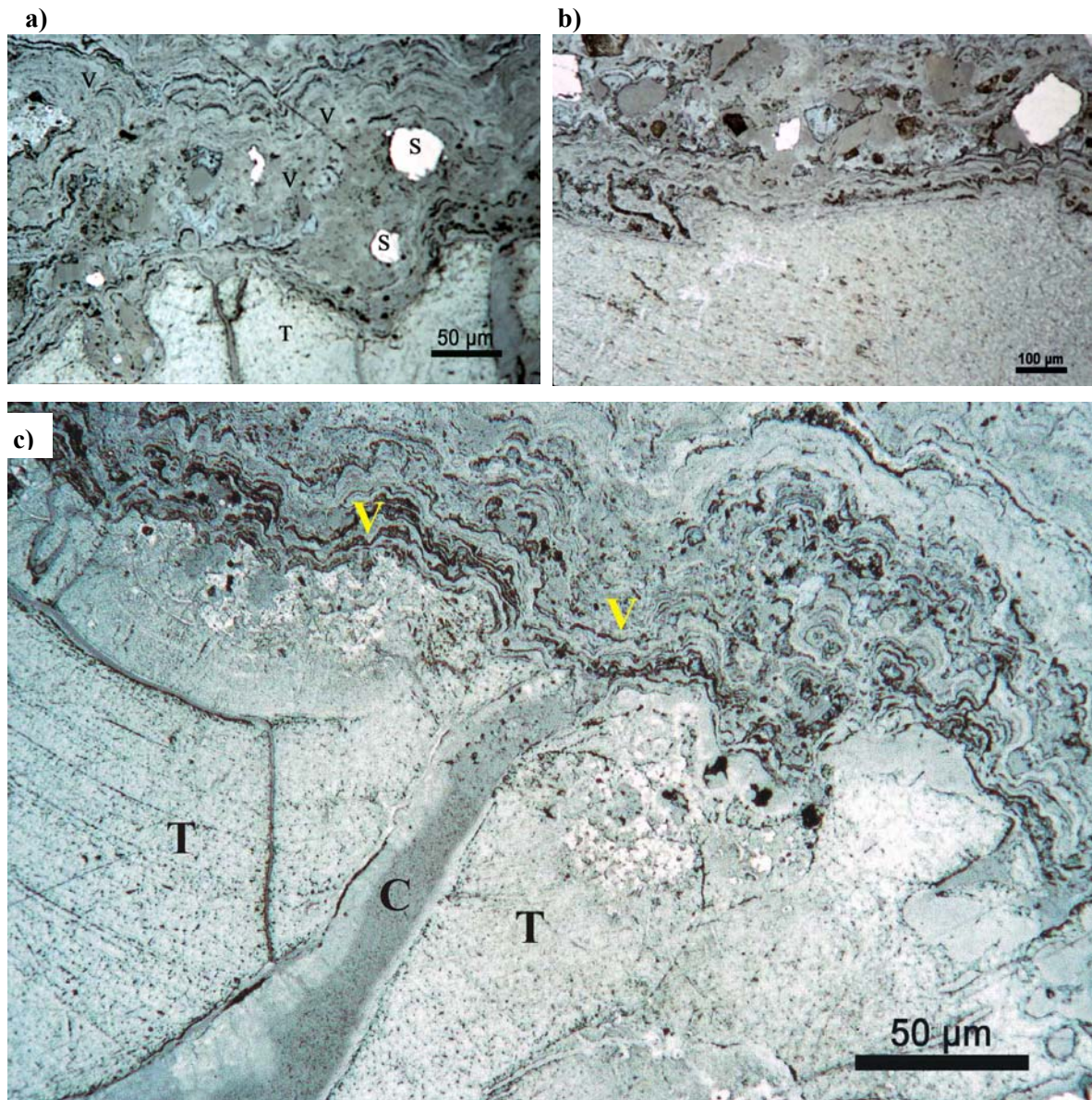


Abb. 4.6: Fotos von Anschliffen des äußeren Bereichs der Kruste 52CD-x. Die Bilder zeigen den Übergangsbereich von einer massiven inneren Lage mit Todorokitmineralisationen (T) zum äußeren Rand, mit schalenförmig (botryoidal) gewachsenem Vernadit (V). In den Abbildungen **a)** und **b)** sind in der vernaditischen Lage eingeschlossene Sedimentkörner ein zu erkennen.

Im Randbereich, bzw. im manganoxidischen Überzug der Kruste 52 CD-x sind klare Grenzen zwischen den massiven Todorokit-Lagen (helle, massive Bereiche) und dem äußeren Rand ausgebildet (Abb. 4.6). Der Rand besteht aus irregulären, konzentrisch gebänderten Zonen mit Mikrolagen unterschiedlicher Reflexion (abhängig von den Mangan-, bzw. Eisen-Gehalten), offensichtlich Lagen von gering kristallinen δ -Manganaten und ist zwischen 1 und 2 mm mächtig. Vernadit ist ein typisches Mineral für hydrogenetische Fe-Mn-Präzipitate und definiert sich als ein Gemisch aus δ -MnO₂ und FeOOH. Im Überzug beträgt das Verhältnis Mn/Fe 1,3 bis 1,5 (siehe Kap.5.2). Vernadit

konnte aufgrund seiner Ausbildungsform nur am Mikroskop bestimmt werden. Mit der röntgendiffraktometrischen Analyse (RDA) konnte dieses Mineral nicht eindeutig identifiziert werden, da es sich um eine schlecht kristallisierte Phase handelt. Überdies kommt es bei den RD-Analysen zu Überlagerungen mit Todorokit-Peaks.

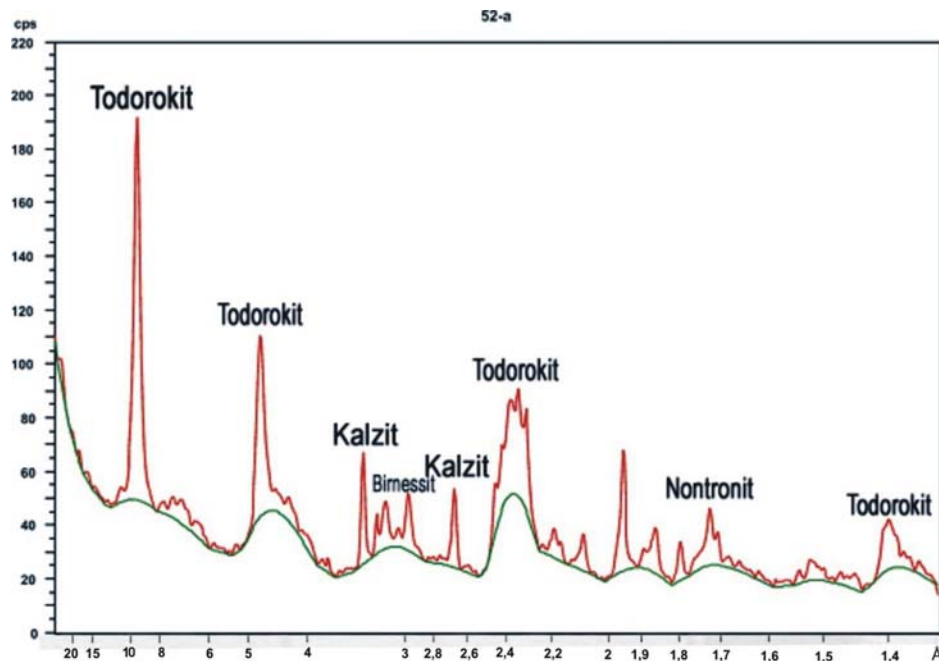


Abb. 4.7: Diffraktogramm einer Manganoxidlage innerhalb der massiven Kruste 52 *CD-a* vom Montserrat Ridge. Neben Kalzit-, Birnessit- und Nontronit-Reflexionen sind vier der Todorokit-Peaks (Reflexionen bei 1,4, 2,4, 4,8 und 9,6Å) deutlich ausgebildet. Die Reflexionen bei 1,4 und 2,4Å könnten auch Vernadit-Peaks darstellen. Da Vernadit in den inneren Krustenlagen allerdings sehr untergeordnet auftritt, werden diese Reflexionen als Todorokit-Peaks gedeutet.

Die gut ausgebildeten Peaks (Abb. 4.7) einer inneren Lage der Kruste 52 *CD-x* belegen den hohen Kristallisierungsgrad der enthaltenen Minerale. Die vier deutlichen Todorokit-Reflexionen mit dem am stärksten ausgebildeten charakteristischen 10Å-Peak bei 9,6 Å zeigen, dass Todorokit das vorherrschende Manganmineral in dieser Lage ist. Im Gegensatz dazu ist nur ein Birnessit-Peak zu erkennen. Die für Birnessit typischen Reflexionen bei 7 - 7,3Å fehlen im Diffraktogramm. Dies kann auf die schlechte Kristallinität des Birnessit zurückzuführen sein, oder darauf, dass die Gehalte des Birnessit, im Gegensatz zum Todorokit, relativ gering sind. Bei den Birnessitbildungen (7Å-Manganate) handelt es sich vermutlich um Transformationsprodukte der Todorokite (10Å-Manganate), die sich der Lagerung der Proben bildeten.

Aufgrund der Schwierigkeiten bei der Probenahme wegen den geringen Mächtigkeiten der Manganoxidlagen, sind bei den RD-Analysen auch eingelagerter Kalzit und Tonminerale (Nontronit) mit erfasst worden.

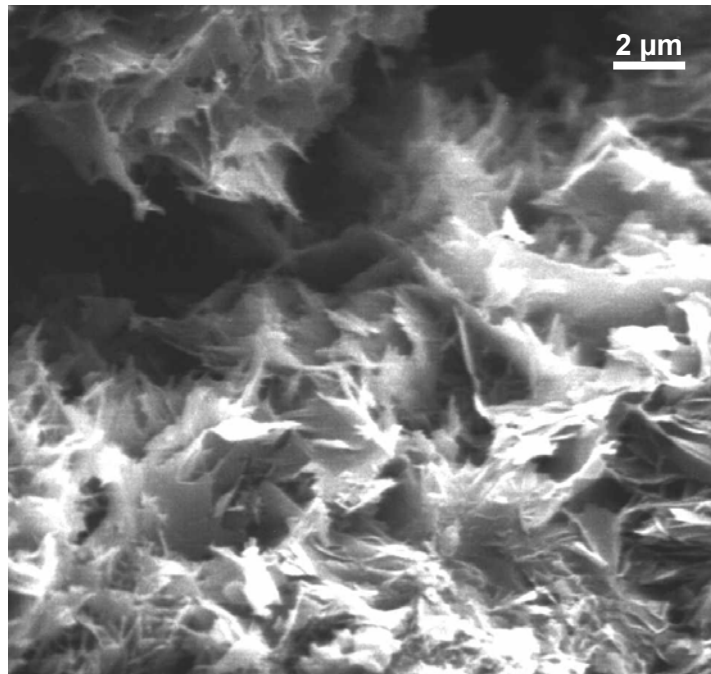


Abbildung 4.8: Aufnahme am Raster-Elektronenmikroskop (REM) von Todorokitmineralen einer Manganoxidlage innerhalb der Kruste 52 *CD-x*.

Die Struktur der 10Å Manganminerale (Todorokit) ist durch dünne Blättchen und Lamellen mit unregelmäßigen Umrissen und allseitigen Wachstumsrichtungen charakterisiert, die teilweise wabenähnliche Strukturen bilden (Abb. 4.8). Todorokit bildet hier (aufgrund der hohen Mn/Fe-Verhältnisse in diesen Bereichen, vergl. Kapitel 4.2) die wesentliche hydrothermale Phase, im Gegensatz zum vorwiegend in den Randbereichen der Krusten auftretenden Vernadit (siehe Abb. 4.6).

Eingetragener Detritus

In den äußeren Bereichen der massiven Kruste treten zunehmend sedimenthaltige Lagen mit manganoxidischer Matrix auf. Analog zu den oben beschriebenen manganoxidreichen Sandsteinlagen treten als Detritus karbonatisches Material, pelagische Tonminerale, vulkanoklastischer Detritus (meist Plagioklas, untergeordnet auch Pyroxen und Amphibol) und vulkanisches Glas auf. Es handelt sich um meist kantige Mineralkörner, deren Größe bis maximal 2 mm reicht. Die Mächtigkeiten dieser detrital beeinflussten Lagen in den

massiven Krusten reichen bis 2 cm. Diese Lagen sind ausschließlich in den äußeren Bereichen der massiven Krusten lokalisiert.

4.2 Geochemie der Haupt- und Nebenelemente

Je nach dem gegebenen physikochemischen und geologischen Milieu ist die Entstehung von manganoxidischen Präzipitaten verschiedenen Prozessen unterworfen: hydrothermalen, hydrogenetischen und (früh-)diagenetischen. Im Laufe der Genese von Mangankrusten können auch im zeitlichen Wechsel verschieden Mechanismen für ihre Entstehung verantwortlich sein. Durch geochemische Untersuchungen können an den Proben Entstehungsmechanismen identifiziert und differenziert werden. Die Anreicherung bestimmter Elemente in den Mangankrusten liefert wichtige Hinweise, die untersuchten Proben diesen Geneseprozessen zuzuordnen. Besonders wichtige Anhaltspunkte liefern dabei die Gehalte der Hauptelemente Mn und Fe, der manganophilen Nebenelemente Co, Ni, Pb, Zn und Mo sowie die Spurenelemente Cu, Li, Y und die Seltenerd-Elemente La bis Lu mit ihren besonderen Verteilungsmerkmalen. Im Folgenden werden die Elementkonzentrationen und -verteilungen der Haupt- und Nebenelemente in den einzelnen untersuchten Manganpräzipitaten beschrieben und diskutiert. Anschließend werden die Verteilungsmerkmale der erwähnten Spurenelemente in gesonderten Kapiteln (Kap. 4.3 und 6.3) behandelt.

Zwischen den einzelnen Typen der untersuchten Manganpräzipitate, aber auch innerhalb einzelner Krusten sind sehr große Unterschiede in der geochemischen Zusammensetzung zu erkennen: **Inkrustierungen** auf Sedimenten und Vulkaniten, sowie **schichtgebundene manganoxidischen Sedimentlagen** innerhalb und auf pelagischen Sedimenten zeigen maximale Mn-Anreicherungen bis über 33 % bei Fe-Gehalten bis 10 % (Tab. 4.1). Die Al_2O_3 -, bzw. MgO-Werte erreichen 8,3 bzw. 4,6 % (vergl. Tabelle 5.1). Die Streubereiche der manganophilen Spurenelemente in diesen Präzipitaten liegen zwischen: 9 und 504 ppm Co, 84 und 1486 ppm Ni, 7 und 252 ppm Pb, 74 und 1045 ppm Zn sowie 221 und 683 ppm Mo (Tabelle 4.1). Bis auf die erhöhten Zn-, Ni- und Mo-Werte in Probe 92 CD-1a gelten diese Spurenelementanreicherungen im Vergleich mit Mn-Krusten aus anderen Bereichen und größeren Wassertiefen, deren Gehalte oft über 1 Gew.% liegen, als relativ gering (z.B. Halbach et al., 1983 und 1986, Usui et al., 1992, Hodgkinson, et al., 1994, Hein et al., 1997

und 2000). Die Mn-Krusten zeigen außerdem erhöhte Anreicherungen an Ba (bis 1340 ppm), Cu (bis 660 ppm), und Sr (bis 1440 ppm).

Besonders die einzelnen Manganoxidlagen in den **massiven Krusten** vom Montserrat Ridge zeigen in ihren Elementgehalten sehr große Unterschiede. Die Mn-Gehalte erreichen in den inneren Krustenlagen Werte bis über 45 Gew.%, bei Fe-Gehalten, die meist < 1 Gew.% liegen (mit Mn/Fe-Verh. bis >80; Tab. 5.2). In den äußeren Lagen steigen die Fe-Konzentrationen drastisch an, bis sie im Überzug der Kruste 52CD-x (Probe 52CD-x1) etwa 17 Gew.% erreichen, während die Mn-Gehalte auf etwa 22 Gew.% zurück gehen.

Tabelle 4.1: Chemische Zusammensetzungen der Mangan-Präzipitate (Inkrustierungen und schichtgebundene Lagen)

Proben Nr.	18 CD	18 CD-a	26 TVG	26TVG-1	26TVG-5	28TVG	82 CD-1	82 CD-2	83 CD-1	83 CD-2	92 CD-1	92 CD-1a	95 CD-1
Lithologie	schichtgebundene Mn-Ox.L. im Sed.	schichtgebundene Mn-Ox.L. im Sed.	Mn-Inkrustierung auf Sed.	Mn-Inkrustierung auf Sed.	Mn-Inkrustierung auf Sed.	Mn-Inkrustierung auf Sed.	Mn-Inkrustierung auf Sed.	Mn-Inkrustierung auf Sed.	Dünne Inkrustierung auf Kalkst.	Dünne Inkrustierung auf Kalkst.	Mn-Inkrustierung auf Sed.	Mn-Inkrustierung auf Sed.	Mn-Inkrustierung auf Sed.
W.-tiefe (m)	1144-987**	1144-987**	1096	1096	1096	1081	1677-1230**	1677-1230**	1252-912**	1252-912**	1169	1169	1243-1059**
Mn (Gew.%)	33,26	31,87	24,75	28,86	31,8	27,59	22,87	16,97	19,26	22,46	31,9	26,93	33,02
Fe	4,71	5,33	9,9	6,11	5,17	7,88	7,37	5,23	7,34	6,87	1,13	9,05	9,99
Mn/Fe-ratio	7,06	5,98	2,5	4,72	6,15	3,5	3,1	3,24	2,62	3,27	36,43	2,98	3,31
MgO	1,58	1,75	2,27	1,83	2,13	3,18	3,05	4,08	3,95	3,28	4,46	4,12	4,64
Al₂O₃	5,76	4,79	6,01	5,31	6,38	6,51	5,87	6,33	8,3	6,26	6,96	7,09	7,09
CaO	3,01	2,71	2,25	2,7	1,73	4,22	4,71	5,26	8,49	5,11	2,28	1,96	1,4
P (ppm)	408	631	2330	1823	1980	1655	848	581	1030	1198	490	-	1410
As	2	6	36	22	13	15	24	11	35	28	-	-	70
Cu	246	659	144	271	369	94	155	260	344	276	113	557	386
Co	120	335	47	87	130	165	119	207	504	368	9	371	172
Ni	89	279	203	341	397	211	278	437	802	634	84	1486	1410
Pb	136	252	7	33	138	65	37	55	117	76	8	176	16
Zn	74	587	136	293	244	145	258	284	367	345	153	1045	811
Cr	17	21	20	9	11	3	8	12	28	12	15	84	46
Cd	1	4	3	6	2	5	2	3	7	5	7	79	24
Ba	599	756	695	847	604	512	734	911	906	892	775	-	1340
Ti	864	692	1390	839	982	1289	1465	1311	1830	1498	1330	-	1930
Sr	710	559	631	734	811	571	639	491	1440	954	482	613	575
Li	17	24	65	68	101	63	296	179	250	176	284	193	449
Mo	573	478	567	491	483	453	427	291	221	276	683	440	490
Zr	26	45	90	44	113	125	49	74	256	187	44	163	-
V	110	163	142	165	172	234	87	125	188	129	293	139	-

Probenlokalitäten: 18 CD bis 28 TVG: Kahouanne Basin; 82 CD bis 92 CD: westlich von Dominika; 95 CD: westlich von St. Lucia

** Tiefenbereich der Probenahme mit der Dredge

Analysetechniken: Hauptelemente mit ICP-OES und Spurenelemente (außer As und Li) mit AAS und ICP-OES (Berlin); As und Li mit INAA (Actlabs, Canada)

Tabelle 4.2: Chemische Zusammensetzungen der Mangankrusten vom Montserrat Ridge

Proben Nr.	52 CD-1 Manganoxid- Krustenlage außen	52 CD-s sedimentäre Lage mit Mn- Zement	52 CD-x1* Manganoxid- Überzug	52 CD-a4 Manganoxid- Krustenlage innen	52 CD-a1 Manganoxid- Krustenlage innen	52 CD-a3 Manganoxid- Krustenlage innen	52 CD-x3* Manganoxid- Krustenlage innen	52 CD-x4* Manganoxid- Krustenlage innen	52 CD-x7* Manganoxid- Krustenlage innen	55 CD-1 Mn-Inkrustierung
W.-tiefe (m)	950-619**	950-619**	950-619**	950-619**	950-619**	950-619**	950-619**	950-619**	950-619**	785
Mn (wt.%)	29,02	23	22	43,76	45,1	45,48	41,84	34,77	44,03	32,57
Fe	3,82	9,01	18,2	1,17	0,71	0,52	1,51	2,56	1,31	4,07
Mn/Fe-ratio	7,59	2,55	1,21	37,4	63,52	87,46	27,71	13,6	33,61	8
MgO	3,23	3,98	3,71	2,64	3,42	3,55	3,15	3,47	4,56	4,76
Al₂O₃	2,44	5,16	2,46	1,39	1,98	1,23	2,59	2,6	3,7	5,34
CaO	7,67	9,89	3,31	6,31	9,37	5,68	4,72	5,36	7,69	8,58
P (ppm)	5433	2410	735	516	625	632	622	976	827	2324
As	87	-	-	-	35	36	-	-	-	-
Cu	149	474	550	171	207	118	76	89	111	382
Co	318	204	2400	36	64	39	41	20	53	163
Ni	714	664	3935	155	419	91	256	470	314	448
Pb	3	90	1380	21	11	2	17	4	10	57
Zn	271	313	730	214	283	108	155	311	244	187
Cr	14	9	7	2	12	7	-	-	12	-
Cd	5	13	20	5	9	4	-	-	15	-
Ba	2648	919	2900	2784	4360	3130	2865	3210	3390	309
Ti	322	6670	392	556	457	266	417	571	648	989
Sr	1460	758	834	1664	3100	1750	739	1104	911	7020
Li	84	96	183	45	66	56	87	160	131	33
Mo	230	232	378	312	380	401	249	315	456	329
Zr	11	58	34	-	135	15	-	-	285	-
V	175	357	169	-	180	168	-	-	274	-

* Werte vor der Abtrennung des Karbonats; ** Tiefenbereich der Probenahme mit der Dredge
 Analysetechniken: Hauptelemente mit ICP-OES und Spurenelemente (außer As und Li) mit AAS und ICP-OES (Berlin); As und Li mit INAA (Actlabs, Canada)

In den Tabellen 4.1 und 4.2 wird die große Variabilität der Gehalte von Pb, Ni, Zn, Cu und Co zwischen und innerhalb der einzelnen Manganpräzipitaten deutlich. Die höchsten Nebenelement-Gehalte, besonders von Pb, Ni und Co zeigt der Überzug auf Kruste 52CD-x (Probe 52CD-x1). Die inneren Krustenlagen der **massiven Krusten** sind meist durch sehr geringe Gehalte gekennzeichnet: bis 200 ppm Cu, bis 20 ppm Pb, bis 65 ppm Co, bis 35 ppm As und bis 280 ppm Zn. Ausnahmen bilden hier Mo mit bis 460 ppm, Ni mit bis zu 470 ppm und Li bis 160 ppm.

Die Phosphor-Gehalte sind in allen Mn-Präzipitaten sehr niedrig und erreichen in den **Inkrustierungen** maximal 0,23 Gew.% P (Probe 18 CD).

4.3 Seltenerd-Element-Geochemie (REE)

4.3.1 Einführung

Manganoxidische Präzipitate im Umfeld von submarinen Hydrothermalfeldern spielen eine bedeutende Rolle bei der Adsorption von Spurenelementen. Hier werden partikelreaktive Elemente wie Y und insbesondere die Seltenerd-Elemente kontinuierlich adsorptiv an die Mn-Oxidpartikel (δ -MnO₂; auch an Fe-Oxyhydroxiden - FeOOH) angelagert (engl. "scavenging"). Im Folgenden werden die Seltenerd-Elemente als REEs (engl. "rare earth elements") bezeichnet. Die Gehalte der REEs im Meerwasser sind sehr niedrig und liegen bei 0,01 bis 0,4 ppb (bis 30 pMol kg⁻¹ für La; German et al., 1990). In hydrothermalen Lösungen sind sie mit bis zu 32 ppb (2300 pMol kg⁻¹ La) etwas erhöht (Klinkhammer et al., 1994; Tab. 4.3).

Tabelle 4.3: Konzentrationen und Verweilzeiten der Seltenerd-Elemente (ohne Pm, Prometium) im Meerwasser (Konzentrationen aus German, 1990; Dy, Tm und Yb aus Nozaki, 1997; Verweilzeiten aus Henderson, 1984), sowie die Werte eines durchschnittlichen hydrothermalen Fluids (errechnet aus sieben Fluiden vom Mittelatlantischen Rücken und vom East Pacific Rise Klinkhammer et al., 1994).

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Meerwasser ($\mu\text{g l}^{-1}$ - ppb)	0,41	0,10	0,07	0,30	0,06	0,02	0,08	0,01	0,01	0,03	0,08	0,02	0,01	0,02
Verweilzeiten (Jahre)	440	80	320	270	180	300	260	-	460	530	690	1800	530	450
hth. Fluid (ppb)	21,5	32,3	4,1	16,1	3,3	24,1	3,3	0,4	2,3	0,4	0,9	-	-	-

Die **REE-Konzentrationen in einem hydrothermalen Fluid** sind das Produkt der Fluid-Gesteins-Wechselwirkung im Untergrund. Demnach werden ihre Gehalte und Verteilungen in den Fluiden und in den daraus präzipitierten Mineralphasen gesteuert von der mineralogischen und geochemischen Zusammensetzung der gelaugten Gesteine im Untergrund sowie von den physikochemischen Eigenschaften des Fluids (Michard et al., 1993; Bau et al., 1996a, 1996b, 1998, 1999a und Bau 1999b).

Die extrem niedrigen Gehalte der **REEs im Meerwasser** beruhen auf die niedrigen Verweilzeiten dieser Elemente im Ozean (verursacht durch die relativ hohe Partikelreaktivität), aber auch auf ihrer begrenzten Zufuhr in die Ozeane (Mills, 2001). Besondere Merkmale Chondrit- und MORB-normierter REE-Muster des Meerwassers sind die ausgeprägte negative Ce-Anomalie und eine relative Anreicherungen der schweren REEs (HREEs – "heavy rare earth elements", Tb – Lu; siehe Abb. 4.3.1). Die Anreicherung der HREEs ist darauf zurückzuführen, dass diese Elemente gut lösliche Komplexe (z.B. Karbonat-, Sulfat-, oder Chlorokomplexe) bilden, während die LREEs ("light rare earth elements", La – Gd) schneller aus der Lösung ausgefällt werden (Henderson, 1984).

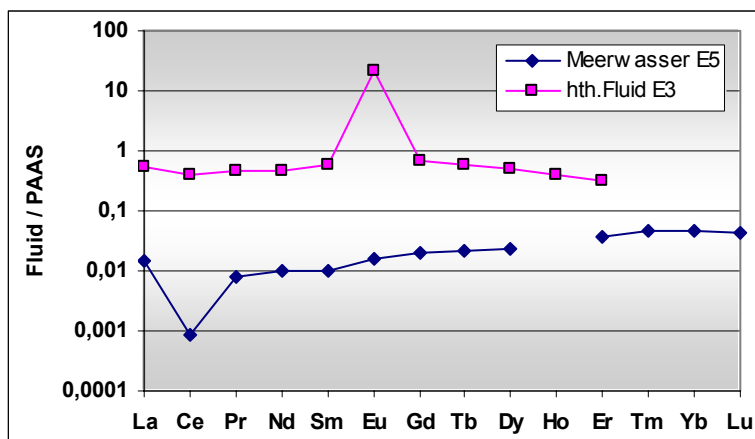


Abbildung 4.3.1: PAAS-normierte Verteilungen der REEs (ohne Pm) im Meerwasser (E5) aus dem Atlantik (German et al., 1990) sowie dem Durchschnitt aus sieben hydrothermalen Fluiden vom Mittelatlantischen Rücken (4 Fluide) und vom East Pacific Rise (3 Fluide) (Klinkhammer et al., 1994)

Die negative Ce-Anomalie ist Ausdruck der relativ kurzen Verweilzeit des Ce im Meerwasser (Tab. 4.3). Im Meerwasser liegt Ce zu ca. 90% als CeCO_3^+ vor (Byrne et al., 1988). Ce ist ein redoxsensitives Seltenerd-Element (Elderfield and Greaves, 1981; Elderfield, 1988) und wird durch das (oxidative) Scavenging an den Partikeloberflächen der Mn-Oxide zum vierwertigen Ce oxidiert (im Unterschied zu den anderen REEs, welche im niedriger-temperierten oxidierenden Milieu ausschließlich im dreiwertigen Zustand auftreten). In der oxidierenden Umgebung von Meerwasser besitzen die Mn-Oxidoberflächen eine negative

Ladung, da durch die Freisetzung von H^+ -Ionen ihr pH_{zpc} ("zero point of charge") bei 2,8 liegt (Stumm & Morgan, 1981). Dadurch werden im Meerwasser gelöste, positiv geladene Kationen bzw. Komplexverbindungen (wie $CeCO_3^+$) bevorzugt an die δ - MnO_2 -Oberflächen adsorbiert. Dort wird Ce^{3+} zu Ce^{4+} oxidiert und bildet unter Meerwasserbedingungen das schwer lösliche CeO_2 . Die relativ schnelle Entfernung des Ce aus dem Ozean ist also bedingt durch das Ausfällen von CeO_2 .

Während die dreiwertigen REEs durch das Einstellen des Austauschgleichgewichtes zwischen Krustenoberfläche und umgebenden Meerwasser auf der Oxidoberfläche nicht weiter angereichert werden, wird Ce durch Oberflächenoxidation weiter konzentriert. Dies führt im Laufe der Zeit zu einer zunehmenden Anreicherung des Ce^{4+} gegenüber den dreiwertigen REEs in der festen (präzipitierten) Phase. Dadurch entsteht eine positive Ce_n -Anomalie, die häufig in hydrogenetischen Eisen- und Mangan-Präzipitaten beobachtet wird. Negative Ce_n -Anomalien werden in Mangan-Präzipitaten beobachtet, die aufgrund ihrer schnellen hydrothermalen Präzipitation verhältnismäßig wenig Ce einbauen (Kuhn, 1999). Die Größe der Ce_n -Anomalie in (insbesondere hydrogenetischen) Fe-Mn-Präzipitaten kann auch zur Interpretation der Wachstumsraten sowie der Paläo-Umweltbedingungen herangezogen werden (Elderfield, 1988).

4.3.2 Ergebnisse

Es wurden 22 Krustenproben verschiedener Typen auf ihre REE-Gehalte untersucht. Im Folgenden werden die Merkmale der REE-Verteilungen in den Mangan-Präzipitaten bzw. den Sedimenten dargestellt und anschließend mit weiteren geochemischen Untersuchungsergebnissen verglichen und diskutiert.

Tabelle 4.4: Absolute REE-Gehalte in den verschiedenen Typen von Manganpräzipitaten

ppm:	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
schichtgeb. L.	21,87	63,31	4,83	20,57	4,62	1,24	5,6	0,9	5,68	1,23	3,63	0,57	3,51	0,54
Inkrustierung	13,0	53,98	3,33	13,98	3,24	0,83	3,37	0,54	3,22	0,63	1,77	0,27	1,67	0,24
Mn-Überzug	11,4	38,36	2,42	10,42	2,41	0,64	2,73	0,43	2,71	0,58	1,64	0,25	1,59	0,23
Innere Kr.Lage	4,72	7,27	0,92	3,97	0,96	0,2	1,15	0,17	1,18	0,27	0,77	0,11	0,69	0,1
Innere Kr.Lage	1,79	2,7	0,38	1,66	0,41	0,06	0,45	0,07	0,5	0,11	0,34	0,05	0,31	0,05
Mn-Überzug	354,7	1344	77,01	332,6	71,28	17,44	105,2	14,34	81,18	16,61	44,86	6,94	45,88	6,69
Innere Kr.Lage	4,08	4,1	0,73	3,21	0,72	0,13	0,91	0,14	0,99	0,23	0,68	0,11	0,68	0,11
Innere Kr.Lage	6,47	7,31	1,33	5,83	1,3	0,31	1,56	0,24	1,57	0,36	1,11	0,17	1,04	0,17
Inkrustierung	18,17	72,02	3,78	16,3	3,54	1,35	5,17	0,73	4,7	1,04	3,03	0,45	3,05	0,46
Inkrustierung	14,7	50,42	3,32	13,24	2,95	0,79	2,83	0,45	2,83	0,56	1,58	0,24	1,5	0,21
Inkrustierung	10,09	17,5	2,04	8,55	1,93	0,44	2,18	0,35	2,39	0,52	1,51	0,24	1,45	0,23
Inkrustierung	32,02	73,38	6,93	28,25	6,24	1,56	6,37	1,0	6,13	1,23	3,26	0,48	2,8	0,4

Die REE-Gehalte (Tabelle 4.4) sind in den Proben sehr unterschiedlich und schwanken in einem relativ großen Bereich (2,7 bis 1343,8 ppm Ce, 1,7 bis 332,6 ppm Nd, 1,8 bis 354,7 ppm La, etc.; alle gemessenen Werte sind in der Tabelle II.2 im Anhang aufgeführt). Es wird eine positive Korrelation der REE-Gehalte mit den Konzentrationen der Elemente Co,

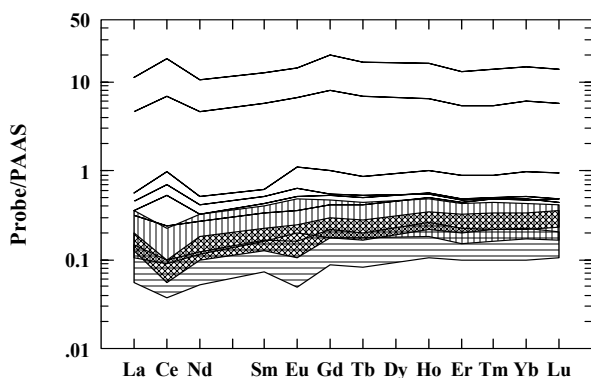


Abbildung 4.3.2: REE-Verteilungsdiagramm (PAAS-normiert) zur Übersicht der verschiedenen Typen der untersuchten Manganpräzipitate. Im unteren Konzentrationsbereich sind die inneren Lagen der massiven Krusten 52CD-a durch vertikale und 52CD-x durch horizontale Striche gruppiert.

Die REE-Verteilungen sind in den einzelnen Proben sehr unterschiedlich (Abb. 4.3.2). Einige der untersuchten Proben weisen eine negative Eu_n -Anomalie auf. Besonders auffällig ist die Ce_n -Anomalie, die in den Proben mit niedrigen REE-Gehalten negativ ist, aber bei zunehmenden REE-Konzentrationen deutlich positiv wird. Außerdem ist bei den REE_n -Mustern in allen untersuchten Proben eine Anreicherung der LREEs klar zu erkennen. Die besonderen Merkmale in den REE-Verteilungen werden im im Kapitel 5.3 genauer dargestellt und diskutiert.

Ni, Pb und Zn deutlich. Um die REE-Verteilungen bzw. -Muster darzustellen (Gesamtgehalte und relative Anreicherungen bestimmter Elemente aus der Gruppe, sowie Fraktionierungen innerhalb der REE), werden die Werte auf PAAS normiert ("Post Archean Australian Shale"; Daten von Lipin & McKay, 1989) und in REE-Verteilungsdiagrammen präsentiert.

Die REE-Verteilungen sind in den

4.4 Isotopengeochemie

Die Untersuchung der Isotopenzusammensetzungen bestimmter gelöster Spurenelemente im Meerwasser und in einigen Erzbildungen auf dem Meeresboden liefert wichtige Hinweise auf die chemische Zusammensetzung und der chemischen Entwicklung der Ozeane. Die Isotopengeochemie bietet somit ein großes Potential für die marin-geochemische und (paläo-) ozeanographische Forschung. Die untersuchten

Isotopensysteme in der vorliegenden Arbeit sind einerseits Elemente, deren Verweilzeiten im Ozean kleiner sind als die globale Vermischungszeit der Ozeane von rund 1000 Jahren (Frank, 2002), wie Pb, Nd, Be und Hf. Die Konzentration und die radiogene Isotopenzusammensetzung dieser Elemente im Meerwasser ist demnach abhängig von den Änderungen der Wasserzirkulationen, den jeweiligen Liefergebieten und gegebenenfalls der Art sowie die Intensität der Verwitterung. Des Weiteren werden Sr und Os untersucht, deren Verweilzeiten im Meerwasser weit größer sind als die globale Vermischungszeit (>1000 Jahre) und deren Isotopenzusammensetzung, Konzentration und Verteilung in den Ozeanen demnach nicht von den oben genannten Faktoren abhängig ist. Der Eintrag der genannten Elemente in den Ozean erfolgt hauptsächlich erosiv von den Kontinenten (durch Flüsse oder Windeintrag) sowie durch orogenetische Prozesse (Elementeintrag in den Ozean durch submarinen Vulkanismus und Hydrothermalismus, wie beispielsweise an Spreizungszonen und an aktiven vulkanischen Inselbögen; Piegras et al., 1987).

Durch das stetige Wachstum der Manganknollen und -krusten und somit dem kontinuierlichen Einbau der o.g. Spurenelemente, sind Mangan-Präzipitate wichtige Archive zur Erforschung der Isotopen-Verteilungen der Tiefenwässer im Zeitraum der aktiven Krustenbildung (Neff et al., 1999), sowie zur Ermittlung der Herkunft der jeweiligen Elemente (Eintrag in den Ozean durch Erosion, hydrothermal, etc.). Zudem ist es möglich mit der Isotopensignatur des Elements Beryllium die Wachstumsraten von Manganoxiden zu bestimmen und daraus das Krustenalter zu ermitteln.

An den Mangan-Präzipitaten wurden die Isotopenzusammensetzungen der Elemente Pb, Sr, Nd, Hf, Os sowie Be untersucht. Die Messungen erfolgten an der ETH-Zürich unter der Leitung von PD Dr. Martin Frank (zur genauen Erläuterung siehe Kapitel 3.3).

4.4.1 Beryllium

Das Erdalkalielelement Beryllium setzt sich aus verschiedenen Isotopen zusammen. Das einzige stabile Isotop besitzt eine Massenzahl von 9. Daneben existieren vier weitere Isotope, die allesamt instabil sind und sehr unterschiedliche Halbwertszeiten aufweisen. Diese liegen bei ^{12}Be bei nur 24,4 ms und bei ^{10}Be bei 1,6 Mio Jahren (Rutherford).

Im Ozean tritt Be im zweiwertigen Zustand auf, hauptsächlich als Hydrolyseprodukt wie $\text{Be}(\text{OH})^+$ oder $\text{Be}(\text{OH})_2$. Beryllium weist im Meerwasser eine relativ starke Partikelreaktivität auf. Seine durchschnittliche globale Verweilzeit im Ozean beträgt

zwischen 500 und 1000 Jahren (von Blankenburg et al., 1996a). ^9Be wird hauptsächlich erosiv in den Ozean eingebracht, stammt aber auch zu einem kleinen Teil aus hydrothermalen Fluiden (Bourlés et al., 1991 und Seyfried, 2003). Der Eintrag von ^{10}Be in den Ozean erfolgt durch meteorische Wässer. ^{10}Be ist kosmogenen Ursprungs und wird in der oberen Atmosphäre durch die Wechselwirkung von atmosphärischem Stickstoff, Sauerstoff und der kosmischen Strahlung in konstanter Menge produziert. Der wesentliche Faktor, der das Verhältnis $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$ beeinflusst ist die ^{10}Be -Konzentration, die mit dem (Gesteins-)Alter zunimmt. Be ist in den Ozeanen relativ homogen verteilt, die Konzentration von ^9Be im Meerwasser beläuft sich auf rund $0,25 \text{ pg g}^{-1}$ (Frank, 2002).

Tabelle 4.5: ^9Be - und ^{10}Be -Konzentrationen, die $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$ -Verhältnisse und die kalkulierten Alter einzelner Krustenlagen der Probe 52 CD-x.

Proben Nr.	Krustentiefe (mm)	^{10}Be Konz. (10^8 at/g)	^9Be Konz. (ppm)		^9Be Konz. (10^{16} at/g)	$^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$ ($\cdot 10^{-8}$)	Alter (Ma)	
			gemessen	korrigiert			von $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$	von ^{10}Be
52 CD-x1	$0,5 \pm 0,5$	$189,07 \pm 6,69$	$3,37 \pm 0,03$	4,9	$22,52 \pm 0,20$	$5,727 \pm 0,608$	0 ± 0	0 ± 0
52 CD-x2	1 ± 1	$282,49 \pm 16,19$	$7,20 \pm 0,04$	10,6	$48,11 \pm 0,27$	$4,005 \pm 0,462$	$0,78 \pm 0,1$	- ± -
52 CD-x3	7 ± 1	$6,37 \pm 0,39$	$0,82 \pm 0,02$	1,2	$5,48 \pm 0,13$	$0,793 \pm 0,093$	$4,34 \pm 0,5$	$7,4 \pm 0,5$
52 CD-x4	18 ± 1	$1,46 \pm 0,18$	$0,40 \pm 0,01$	0,6	$2,67 \pm 0,07$	$0,373 \pm 0,059$	$5,99 \pm 1$	$10,7 \pm 1,3$
52 CD-x5	$23,5 \pm 0,5$	$0,88 \pm 0,18$	$0,19 \pm 0,01$	0,3	$1,29 \pm 0,04$	$0,465 \pm 0,106$	$5,50 \pm 1,3$	$11,8 \pm 2,4$
52 CD-x6	$35,5 \pm 0,5$	$1,79 \pm 0,20$	$0,23 \pm 0,01$	0,3	$1,56 \pm 0,05$	$0,784 \pm 0,118$	$4,36 \pm 0,7$	$10,2 \pm 1,1$
52 CD-x7	$45,5 \pm 1,5$	$1,51 \pm 0,14$	$0,29 \pm 0,01$	0,4	$1,92 \pm 0,05$	$0,535 \pm 0,073$	$5,20 \pm 0,7$	$10,6 \pm 1$
52 CD-x8	64 ± 3	$9,71 \pm 0,59$	$1,34 \pm 0,01$	2,0	$8,95 \pm 0,07$	$0,740 \pm 0,087$	$4,49 \pm 0,5$	$6,5 \pm 0,4$
52 CD-x9	95 ± 3	$14,15 \pm 0,78$	$1,06 \pm 0,01$	1,1	$7,08 \pm 0,07$	$1,363 \pm 0,156$	$3,15 \pm 0,4$	$5,7 \pm 0,3$

Legende: Proben 52CD-x1 und -x2: hydrogenetisch; 52CD-x3 bis -x9: direkt hydrothermal.



Abbildung 4.4.1: Schnitt durch die Kruste 52 CD-x vom Montserrat Ridge mit dem eingezeichneten Profil der einzelnen beprobten und untersuchten manganoxidischen Lagen (Tabelle 4.5).

Die Be-Messungen wurden ausschließlich an der massiven Kruste (Probe 52CD-x) durchgeführt. Hier wurden Oberflächenproben von zwei verschiedenen Stellen des manganoxidischen Überzugs, sowie 7 Proben aus dem Inneren der Kruste (im Profil; Abb. 4.4.1) gemessen.

Das $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$ -Verhältnis der Oberflächenproben 52 CD-x1 von ($5,7 \times 10^{-8}$; Tabelle 4.5) zeigt sehr gute Übereinstimmung mit den Werten des atlantischen Tiefenwassers bei etwa 1000 m Wassertiefe (Ku et al., 1990) und mit Oberflächen anderer Eisen-Mangankrusten aus dem Atlantik (von Blankenburg et al., 1996). Die zweite Oberflächenprobe eines etwas dickeren Überzuges von etwa 2 mm (Probe 52 CD-x2) ist im $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$ -Verhältnis etwas niedriger (4×10^{-8}). Dieser Wert korreliert sehr gut mit den niedrigeren Verhältnissen der inneren Krustenlagen, was auf den radioaktiven Zerfall von ^{10}Be zurückzuführen ist. Bei den Alterskalkulationen wurde unterstellt, dass während des Wachstums der einzelnen Krustenlagen keine Wachstumspausen stattgefunden haben.

4.4.2 Radiogene Isotopen

4.4.2.1 Einführung

Durch den Vergleich der radiogenen Isotopenzusammensetzung des karibischen Meerwassers mit den Gesteinen des vulkanischen Inselbogens wird versucht, den hydrothermalen Anteil der Elemente Sr, Pb, Nd und Hf in den hydrothermalen Manganpräzipitaten zu quantifizieren.

Die Meerwasserdaten wurden aus der Literatur übernommen (Abouchami et al. 1998; Palmer & Edmond, 1989; Piepgras, 1979 und 1980) und den Isotopendaten der hydrogenetischen Anteile in den Krusten (äußere Lagen der massiven Krusten sowie die Inkrustierungen) gegenübergestellt, um eventuelle zeitliche Schwankungen der Isotopensignaturen einzugrenzen. Die Werte der lokalen Inselgesteine stammen von White et al. (1988) und McDonald et al. (2000).

Im Folgenden werden die Eigenschaften und Verteilungen im Ozean der zu untersuchenden Elemente und ihren Isotopen kurz vorgestellt. Dann werden die Ergebnisse der Isotopenmessungen beschrieben und dargestellt, um anschließend durch den Vergleich der einzelnen Isotopensysteme einer eingehenden Diskussion unterzogen zu werden.

Neodymium

Neodymium und Samarium gehören zu den leichten Seltenerd-Elementen (LREE; vergl. Kap. 4.2). Das radioaktive ^{147}Sm zerfällt durch α -Emission zum stabilen ^{143}Nd mit einer Halbwertszeit ($T_{1/2}$) von $1,06 \times 10^{11}$ Jahren. Demnach variiert die Menge an ^{143}Nd im

Gestein, in Relation zu anderen stabilen Isotopen des Nd, wie ^{144}Nd , je nach Alter des Gesteins und nach dem Verhältnis Sm/Nd.

Wegen der sehr geringen Unterschiede im Verhältnis $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$, die sich meist lediglich in der vierten oder fünften Dezimalstelle ausdrücken, wird dieses Verhältnis als ϵ_{Nd} angegeben:

$$\epsilon_{\text{Nd}} = \left(\left(\frac{^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}_{\text{Probe}}}{^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}_{\text{CHUR}}} - 1 \right) \right) \times 10.000$$

wobei CHUR das $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ -Verhältnis des "chondritic uniform reservoir" darstellt (entspricht rezent 0,512638).

Der Ursprung des Neodymium im Meerwasser liegt zum größten Teil auf den Kontinenten. Der Eintrag in die Ozeane wird durch Verwitterungs- und Erosionsprozesse auf den kontinentalen Krusten und durch die verschiedenen Transportmechanismen gesteuert (durch Flüsse, äolisch oder glazial). Neodymium aus hydrothermalen Fluiden spielt für die chemische Zusammensetzung der Ozeane nur eine sehr geringe Rolle (<5% des gesamten Nd-Eintrags), da es beim Eintritt ins Meerwasser sofort ausgefällt wird (German et al., 1990; Halliday et al., 1992).

Im sauerstoffreichen Meerwasser liegt Neodymium im dreiwertigen Zustand (wie alle anderen REEs, außer Ce^{4+} - vergl. Kap. 4.3), hauptsächlich als Nd-Karbonatkomplex (NdCO_3^+) oder als Nd-Sulfatkomplex (NdSO_4^+) vor. Aus der Wassersäule wird Nd durch das Partikel-Scavenging (Adsorption, beispielsweise an den Oberflächen von Manganoxiden) ausgefällt. Die durchschnittliche Verweilzeit des Nd im Meerwasser beträgt zwischen 600 und 2000 Jahren (Jeandel et al., 1995; Tachikawa et al., 1999) und ist in einzelnen Bereichen der Ozeanbecken unterschiedlich. Demnach zeigt die Isotopenzusammensetzung des Neodymium in verschiedenen Tiefseebereichen charakteristische Signaturen. Die Nd-Konzentration beträgt im Meerwasser etwa $3,3 \text{ pg g}^{-1}$ (Piepgras and Jacobsen, 1988).

In den vergangenen Jahrzehnten wurde die Verteilung des Nd in den Weltmeeren detailliert untersucht (Piepgras et al., 1979; Piepgras and Wasserburg, 1980, 1987; Piepgras and Jacobsen 1988; Jeandel, 1995; Nozaki, 1997; Abouchami, 1998; Tachikawa, 1999). In den Studien wurden die charakteristischen Nd-Isotopensignaturen für verschiedene Wassermassen der einzelnen ozeanischen Bereiche erarbeitet. Die Nd-Isotopenzusammen-

setzungen stehen immer im engen Zusammenhang zur Verwitterung der kontinentalen Kruste verschiedenen Typus und Alters. So sind die gemessenen $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ -Verhältnisse in den proterozoischen und archaischen Gesteinen der großen Kontinentalmassen (z.B. in Nordamerika) sehr niedrig (nicht radiogen, mit ϵ_{Nd} bis zu - 40), wohingegen die ϵ_{Nd} -Werte in den sehr jungen Gesteinen der vulkanischen Inselbögen auf +20 (radiogen) ansteigen können (Frank, 2002). Dies wirkt sich natürlich auch auf die angrenzenden Ozeane aus, so dass die niedrigsten ϵ_{Nd} -Werte in Wassermassen nahe der alten kontinentalen Schilde zu finden sind. Im Nordatlantik und auch im Bereich der Karibik liegen die ϵ_{Nd} -Werte der Tiefenwässer, als Resultat komplizierter Strömungs- und Mischungsmechanismen bei -10 bis -13 (Piepgras and Wasserburg, 1987; Piepgras and Jacobsen, 1988; Abouchami, 1998; Frank, 2002).

Strontium

Die Sr-Isotopengeochemie basiert auf dem Zerfall des radioaktiven ^{87}Rb zum stabilen ^{87}Sr durch Emission eines β^- -Teilchens mit einer Halbwertszeit von $4,88 \cdot 10^{10}$ Jahren. Das Isotop ^{87}Sr bildet mit dem ebenfalls stabilen Isotop ^{86}Sr ein charakteristisches Verhältnis für das jeweilige Medium.

Sr liegt im Meerwasser im zweiwertigen Zustand, als Sr^{2+} -Ionen, vor und verhält sich sehr konservativ, d.h. die Verweilzeit ist sehr hoch und beträgt mehrere Millionen Jahre. Somit ist das Sr innerhalb der Ozeane recht gut vermischt. Deshalb besitzt Sr heute in allen Weltmeeren das gleiche $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnis von 0,70918 (Palmer et al. 1989, Frank 2002). Die Konzentration des Sr im Meerwasser ist ebenfalls in allen Weltmeeren homogen verteilt und beträgt $7,6 \mu\text{g g}^{-1}$ (entspricht ca. $87 \mu\text{M l}^{-1}$; Piepgras und Wasserburg, 1980; Frank, 2002).

Der Eintrag von Sr in die Ozeane erfolgt in erster Linie erosiv (durch Flüsse), aber auch der hydrothermale Eintrag (hauptsächlich an den mittelozeanischen Rücken) ist von großer Bedeutung (Piepgras und Wasserburg, 1980).

Der Schwerpunkt der Sr-Isotopenuntersuchungen besteht im Vergleich der hohen (radiogenen) $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnissen des Ozeans mit den niedrigen (nichtradiogenen) $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnisse von durchschnittlich 0,7035 der lokalen vulkanischen Gesteine (Werte aus White et al., 1986 und McDonald et al., 2000). Die Zusammensetzung der Sr-Isotope in den beprobten Manganpräzipitaten dient somit zur Erforschung der Herkunft des

Sr und in weiterer Folge zur Ermittlung des hydrothermalen Anteils in den mineralisierenden Lösungen (Palmer et al. 1989; Mills et al. 1998).

Blei

Das Element Blei besitzt drei radiogene Isotope (^{208}Pb , ^{207}Pb und ^{206}Pb), die durch α - und β -Zerfällen von U und Th mit einer Halbwertszeit von $T_{1/2} = 10^9$ Jahre produziert werden (^{238}U zu ^{206}Pb , ^{235}U zu ^{207}Pb und ^{232}Th zu ^{208}Pb). Ein weiteres Pb-Isotop, ^{204}Pb , ist nicht radiogen und wird als stabiles Referenz-Isotop behandelt, etwa zur Bestimmung gesteinspezifischer Merkmale wie das Alter.

Gelöstes Blei liegt im Meerwasser im zweiwertigem Zustand vor, hauptsächlich als Pb^{2+} -Ion oder als Pb-Karbonat-Komplexe (PbCO_3^0 oder $\text{Pb}(\text{CO}_3)_2^{2-}$; Bruland, 1983). Blei ist im Meerwasser ein höchst partikelreaktives Element (Schaule und Patterson, 1981; Cochran et al., 1990). Deshalb hat Blei in den Ozeanen eine relativ kurze Verweildauer von 50 – 400 Jahren. In den Tiefenwässern des Atlantiks beläuft sich die Verweildauer auf 50 – 80 Jahre und im Pazifik auf 200 – 400 Jahre bei Gehalten von durchschnittlich 1pg g^{-1} (Frank, 2002).

Die Herkunft des (prä-anthropogenen) Blei im Meerwasser ist einerseits aus dem erosiven Eintrag von den Küstenbereichen (hauptsächlich durch Verwitterungsprozesse – erosiver Eintrag durch Flüsse und äolisch von terrestrischen Sedimenten) und andererseits aus hydrothermalen Fluiden. Die Pb-Gehalte der hydrothermalen Fluide werden in erster Linie von der Fluidtemperatur gesteuert, da Pb hauptsächlich in die ersten „Hochtemperatur-Präzipitate“ wie Pyrit und Chalkopyrit (bei einer Temperatur > 200 °C; Halbach et al., 2003) eingebaut wird. Natürlich spielt auch die chemische Zusammensetzung der gelaugten (vulkanischen) Gesteine eine wichtige Rolle bei der Verfügbarkeit von Blei im Fluid wie auch bei seiner Isotopenzusammensetzung.

Hafnium

Durch β -Emmission zerfällt das Isotop ^{176}Lu in ^{176}Hf , mit einer Halbwertszeit ($T_{1/2}$) von $3,57 \times 10^{10}$ Jahren, so dass im Laufe der Zeit im Mantel Hf relativ zu Lu angereichert wird. Infolge dessen besitzt der Mantel (und die ozeanische Kruste) ein höheres $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ -Verhältnis (^{177}Hf entspricht dem Mutterisotop) als die kontinentale Kruste (Mantel: $\epsilon_{\text{Hf}} > 0$; kontinentale Kruste: $\epsilon_{\text{Hf}} < 0$; Godfrey et al., 1997). Ähnlich wie beim Nd, sind auch beim

Hf die Variationen in den $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ -Verhältnissen sehr gering, so dass auch hier die Einheit ϵ_{Hf} eingeführt wurde:

$$\epsilon_{\text{Hf}} = \left(\left(\frac{^{176}\text{Hf}}{^{177}\text{Hf}} \right)_{\text{Probe}} - \left(\frac{^{176}\text{Hf}}{^{177}\text{Hf}} \right)_{\text{CHUR}} \right) / \left(\frac{^{176}\text{Hf}}{^{177}\text{Hf}} \right)_{\text{CHUR}} \times 10.000$$

Das ermittelte $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ -Verhältnis des CHUR-Standards beträgt rezent 0,282769 (Nowell et al., 1998).

Gelöstes Hf liegt im Meerwasser im 4-wertigen Zustand, als Hydrolyseprodukt in Form von $\text{Hf}(\text{OH})_5^-$ oder $\text{Hf}(\text{OH})_4^0$ vor. Hf-Isotopenmessungen im Meerwasser waren aufgrund der geringen Hf-Gehalte bislang kaum durchführbar, so dass die Erkenntnisse über die Hf-Isotopenzusammensetzungen der ozeanischen Tiefenwässer größtenteils von den Daten der untersuchten Eisen-Mangankrusten und -knollen abgeleitet wurden (Godfrey et al., 1997; White et al., 1986). Die Hf-Konzentration im Meerwasser liegt im Bereich von 0,04 – 0,2 $\mu\text{g l}^{-1}$ Hf (Godfrey et al., 1997). Auch die Frage der Herkunft des Hf im Ozean ist noch nicht zufriedenstellend geklärt. Diverse Messdaten von Fe-Mn-Präzipitaten deuten darauf hin, dass Verwitterungsprozesse auf den Kontinenten einen großen Einfluss auf die Verteilung des Hf in den Ozeanen ausüben. Die Mechanismen der inkongruenten Verwitterung spielen hier eine entscheidende Rolle (Frank, 2002).

Die Hf-Isotopenzusammensetzungen in Mangankrusten – als Meerwasserpräzipitate – zeigen, dass auch hier ein großer Teil des gelösten Hf aus Basalten stammt (bzw. aus hydrothermalen MOR-Fluiden) oder aus dem Erosionsmaterial junger vulkanischer Terranes. Der relativ kleine Variationsbereich der Hf-Isotopenverhältnisse in vielen untersuchten Mangan-Präzipitaten lässt eine Verweilzeit des Hf im Meerwasser von etwa 1500-2000 Jahre ermitteln (Godfrey et al., 1997, Lee et al., 1999). Eine weitere mögliche Quelle des Hf und Nd im Meerwasser ist ihre Freisetzung bei einem niedrigtemperierten Elementfluss, der durch Verwitterungs- und Alterationsprozesse von Vulkaniten auf dem Meeresboden ausgelöst wird (z.B. bei Lava-Abkühlungshydrothermalismus; White et al., 1986).

Osmium

Osmium (Os) gehört mit Ru, Rh, Pd, Ir, und Pt zu den Platingruppenmetallen. Das Element ist ein Gemisch aus sieben stabilen Isotopen: ^{184}Os , ^{186}Os , ^{187}Os , ^{188}Os , ^{189}Os , ^{190}Os und ^{192}Os , wobei ^{190}Os mit 26,4 % und ^{192}Os mit 41% am häufigsten sind.

Da seine Verweilzeit mit >10 000 Jahren im Ozean größer ist als die globale Vermischungszeit von 1000 Jahren wird Os wie Sr als konservatives Element bezeichnet. Deshalb ist auch Os in den Ozeanen homogen verteilt. Die Os-Gehalte im Meerwasser sind sehr niedrig und liegen bei 10,9 fg/g (Levasseur et al., 1998). Die $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ -Isotopenverhältnisse variieren zwischen 1,54 in der oberen kontinentalen Kruste und 0,126 in Peridotiten. In den Ozeanen beträgt das $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ -Verhältnis 1,06 (Levasseur et al., 1998).

Os im Ozean stammt mit etwa 70% von der kontinentalen Oberkruste (Eintrag durch Flüsse und äolisch), der Rest wird durch Vulkanismus und hydrothermal, oder durch kosmischem Staub (Ravizza, 1993) eingetragen. Gelöstes Os liegt im Meerwasser im +8-Zustand vor. Die hauptsächlich chemische Spezies ist das Oxianion H_3OsO_6^- , allerdings ist ein großer Teil des Os in organische Komplexe gebunden (Levasseur et al., 1998).

4.4.2.2 Ergebnisse

Die Ergebnisse für Sr, Nd, Pb und Hf sind in den Tabellen II.3 und II.4 im Anhang aufgeführt und werden in den Diagrammen (Abb. 4.4.1 und Abb. 6.42.1 bis 6.42.5) graphisch dargestellt. Die untersuchten radiogenen Isotopensysteme zeigen meist sehr große Variationen in ihren Verhältnissen zwischen den einzelnen Proben, wie auch innerhalb der massiven Krusten.

Innerhalb der Kruste 52 CD-x zeigen die Nd-, wie die Sr-Isotopen-Zusammensetzungen besonders große Unterschiede. Die Werte des ϵ_{Nd} variieren zwischen -10,7 in der Krustenoberfläche und +3,5 bei 18 mm Krustentiefe. Bei dieser Krustentiefe wurden auch die höchsten $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$ -Alter von 6 ± 1 Ma ermittelt. Der Wert der Krustenoberfläche repräsentiert den Meerwasserwert und fällt in den Bereich des NADW (Daten nach Abouchami et al., 1998), wohingegen die anderen Werte aus dem Krusteninneren eine Mischung zwischen dem hydrothermalen Fluid und dem Meerwasser darstellen. Diese Annahme wird durch den Vergleich mit dem Überzug einer hydrogenetischen Kruste vom Blake Plateau (Probe BM1963.897 aus einer Wassertiefe von 800 m; Reynolds et al., 1999) bestätigt, deren ϵ_{Nd} -Wert bei -10,9 liegt. Bei den Inkrustierungen zeigt nur Probe 83 CD nennenswerte Abweichungen vom Meerwasserwert. In der Kruste 52 CD-x weisen die Variationen der Nd-Isotopenzusammensetzungen eine negative Korrelation mit den Nd-Konzentrationen auf (Abb. 4.4.2), welche im hydrogenetischen Überzug bis zu einem

Faktor 150 höher liegen als in den größtenteils hydrothermal geprägten inneren Krustenlagen.

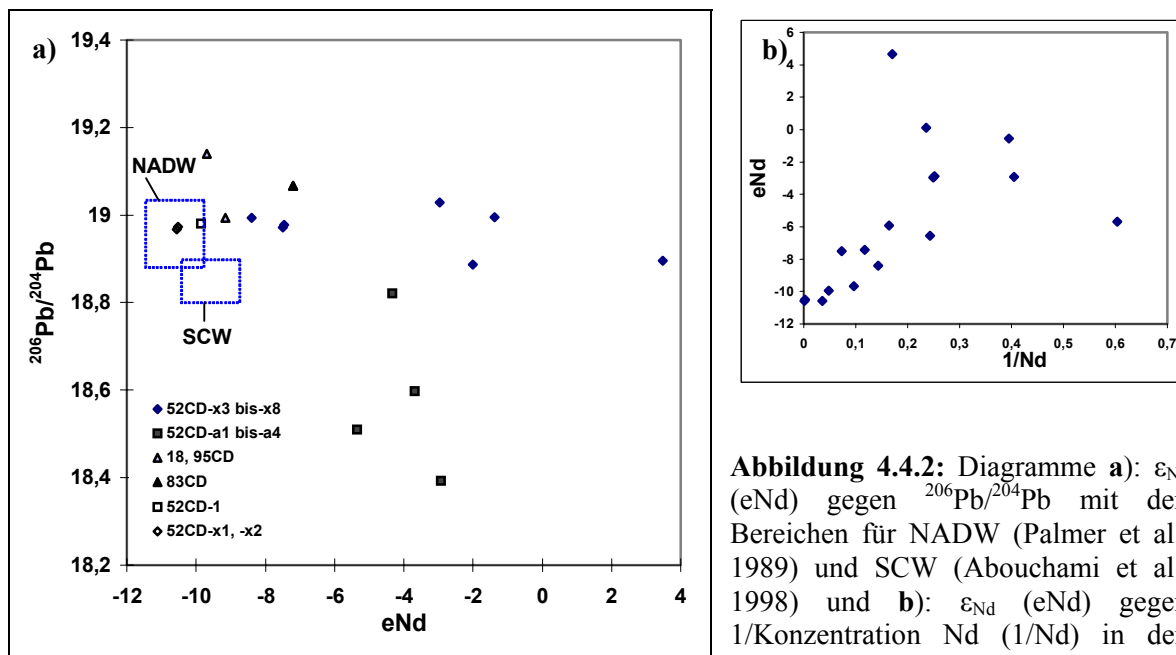


Abbildung 4.4.2: Diagramme a): ϵ_{Nd} (eNd) gegen $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ mit den Bereichen für NADW (Palmer et al., 1989) und SCW (Abouchami et al., 1998) und b): ϵ_{Nd} (eNd) gegen $1/\text{Konzentration Nd}$ ($1/\text{Nd}$) in den einzelnen Krustenlagen.

Ähnlich große Schwankungen in den Isotopenzusammensetzungen zeigen auch die Elemente Sr und Hf. Die Werte der $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnisse bewegen sich in einem Bereich von 0,706912 bis 0,709163 (siehe Abb. 6.4.2.2 bis 6.4.2.4), wobei der niedrigste Wert den am stärksten hydrothermal beeinflussten Teil der Kruste 52 CD-x (Probenpunkt 52 CD-x4 bei 18 mm Krustentiefe) darstellt. Diese Krustenlage weist auch das höchste ermittelte Be- Alter von 6 ± 1 Mio. Jahre auf (siehe Kap. 6.2.1). Die ϵ_{Hf} -Werte der gemessenen Proben bewegen sich zwischen 3,03 (Meerwasserwert des NADW) und 11,69 (Abb. 6.8 a).

Im Gegensatz zu den anderen gemessenen Isotopensystemen weist das System Pb die geringsten Variationen in den Isotopenverhältnissen der einzelnen Proben auf. Auch innerhalb der Kruste 52 CD-x ist der Unterschied zwischen den inneren Krustenlagen und dem Überzug relativ klein. Jedoch ist Pb im Überzug der Kruste 52 CD-x um einen Faktor bis 250 höher angereichert als in den inneren Krustenlagen (vergl. Kap. 6.2 und Abb. 6.2.4 a). Die massive Kruste 52 CD-1 zeigt in ihren $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ -Werten die größten Variationen von 18,4 bis 19. In der Manganoxid-Fraktion des inkrustierten Sediments der Probe 95 CD-1 wurde das höchste $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ -Verhältnis von 19,14 gemessen, welches sehr nahe an den Werten der Mn-Krusten des Blake-Plateaus, am nordöstlichen Rand der Karibik, liegt (Reynolds et al., 1999).