

5. Untersuchungsergebnisse der Nontronite

5.1 Einleitung

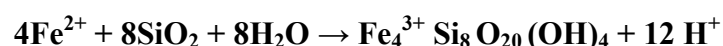
Nontronit ist ein hydriertes Eisen-Schichtsilikat der Smektitgruppe mit dioktaedrischer Struktur. In diesem Mineral sind zwei tetraedrische Schichten mit einer oktaedrischen Schicht verbunden, es handelt sich um ein sogenanntes 2:1-Tonmineral. Die empirischen Formel für Nontronit lautet: $\text{Na}_{0,3} \text{Fe}_2^{3+} \text{Si}_3 \text{AlO}_{10} (\text{OH})_2 4(\text{H}_2\text{O})$. Ohne Berücksichtigung der Elemente Na und Al lautet nach Borella et al. (1980) die vereinfachte chemische Formel für Nontronit: $\text{Fe}_4 \text{Si}_8 \text{O}_{20} (\text{OH})_4$.

Das Mineral wird direkt aus hydrothermalen Fluiden präzipitiert (bei der Fluid-Meerwasser-Mischung; Alt and Jiang, 1991; Percival and Ames, 1993) oder bildet sich bei der Alteration ozeanischer Krustengesteine (Alt and Honorez, 1984; Haymon and Kastner, 1986). Nontronit ist das am weitesten verbreitete Tonmineral in hydrothermalen Bildungen (Thompson et al., 1985; Singer und Stoffers, 1987; Hékinian et al., 1993). Als hydrothermales Präzipitat ist Nontronit in der Regel sehr Al-arm (Alt and Jiang, 1991). Zusammen mit Fe-Oxihydroxiden und gemischt mit anderen Tonmineralen bildet Nontronit die wichtigste Komponente innerhalb der oberen Lagen von submarinen hydrothermalen Lagerstätten.

In hydrothermalen Serien treten untergeordnet noch weitere Tonminerale auf:

- **Saponit**, ein Mg-reicher Smektit, als Alterationsprodukt von Basalten (Honorez et al., 1998) oder als direktes Präzipitat hochtemperierter hydrothermalen Fluide mit Anhydrit an aktiven hydrothermalen Austrittsstellen (Percival and Ames, 1993).
- **Illit** oder gemischte Illit/Smektit-Lagen als Produkt hydrothermalen Alteration vulkanischer Gesteine (Weaver, 1989).
- **Chlorit** als das häufigste Produkt hydrothermalen Basalt-Alteration bei Temperaturen $>200^\circ\text{C}$ (Alt, 1995).

Nontronit bildet sich bei niedrigen Eh-Bedingungen, mit dem Vorhandensein von reduziertem Eisen (Fe^{2+}) und Silizium in der Lösung (Harder, 1976). Die Reaktion für die Bildung von Nontronit lautet (Borella et al., 1980):



Für die Oxidation von Eisen werden O_2 , MnO_2 und NO_3^- als mögliche Oxidanten angegeben (Borella et al., 1980).

Bei höheren Eh-Werten und der Anwesenheit von Fe^{3+} bildet sich vorwiegend Goethit (Singer und Stoffers, 1987). In vielen hydrothermalen Lagerstätten findet sich ein Gemisch von Nontronit und Eisen-Mangan-Oxiden, was auf einen Wechsel der Eh-Bedingungen innerhalb sehr enger räumlicher und zeitlicher Bereiche hinweist.

Die Mineralogie, Chemie sowie die Zusammensetzung der Sauerstoff-Isotope der Tonminerale dienen zur Erforschung ihrer Bildung, sowie gegebenenfalls der chemischen Zusammensetzung der mineralisierenden Fluide. Mit Hilfe der Sauerstoff-Isotopen-Thermometrie an Nontroniten in hydrothermalen Sedimenten wurde ein Bildungstemperaturbereich von 20-70°C festgestellt. (Alt, 1988; Köhler et al., 1994). Mit der gleichen Methode wurden von Severmann et al. (2004) in hydrothermal gebildeten Nontroniten innerhalb von metallreichen Sedimenten des aktiven TAG-Hydrothermalfeldes am mittelatlantischen Rücken sogar Bildungstemperaturen von bis zu 96°C ermittelt.

5.2 Mineralogie und Morphologie

Im Back-Arc-Bereich des Inselbogens der Kleinen Antillen wurden folgende Typen nontronitischer Ablagerungen beprobt:

1. Lagen und linsenörmige Einschaltungen auf und innerhalb kalkiger und manganoxidreicher Sedimente. Die Proben stammen aus dem Kahouanne Basin, vom Montserrat Ridge (Arbeitsgebiet I) und westlich von Domínica (II) und St. Lucia (III).
2. Anreicherungen in der Matrix von Konglomeraten und Brekzien mit alterierten basaltischen und andesitischen Komponenten aus den Gebieten westlich von Domínica und St. Lucia.
3. Einsprenglinge innerhalb massiver Mangan-Krusten vom Montserrat Ridge und aus dem Kahouanne Basin.

1. In den **Sedimenten** sind tonreiche grün-gelbe Schichten in den obersten cm abgelagert. Die Mächtigkeit dieser Schichten beträgt zwischen 0,5 und 1,5 cm. Diese Lagen stehen oft im Kontakt mit Manganoxiden. Die nontronitreichen Lagen sind größtenteils mit kalzitischem Material vermischt.

2. In den beprobten Konglomerate und Brekzien mit bis zu 15 cm großen basaltischen oder andesitischen Geröllen finden sich an den Rändern der verwitterten Komponenten und in der Matrix Anreicherungen toniger grün-gelber Sedimente. Diese grenzen in der Regel unmittelbar an Lagen von Manganoxiden oder sind mit ihnen (und mit pelagischen Sedimenten) vermischt. Die Mächtigkeiten der tonreichen Partien erreichen bis zu 2 cm.

3. In den mächtigen **massiven Krusten** sind die Nontronitmineralisationen überwiegend in den äußeren Mangan-Oxidlagen eingeschaltet. Im Kernbereich sind diese Einsprenglinge äußerst selten. Der Anteil am Gesamtvolumen beträgt etwa 3 % in Kruste 52 *CD-1* und bis 8 % in Kruste 52 *CD-x*. Sie treten in Assoziation mit den Manganoxiden (Todorokit; vergl. Kap. 4.2) und mit Kalziumkarbonaten auf. Die Größe der Einschaltungen reichen von 0,5 bis etwa 5 mm im Durchmesser. Die Nontroniteinschaltungen sind meist von dünnen Adern durchzogen, die mit jüngerem kalzitischen Material oder mit Manganoxiden verfüllt sind (Abb. 5.1).

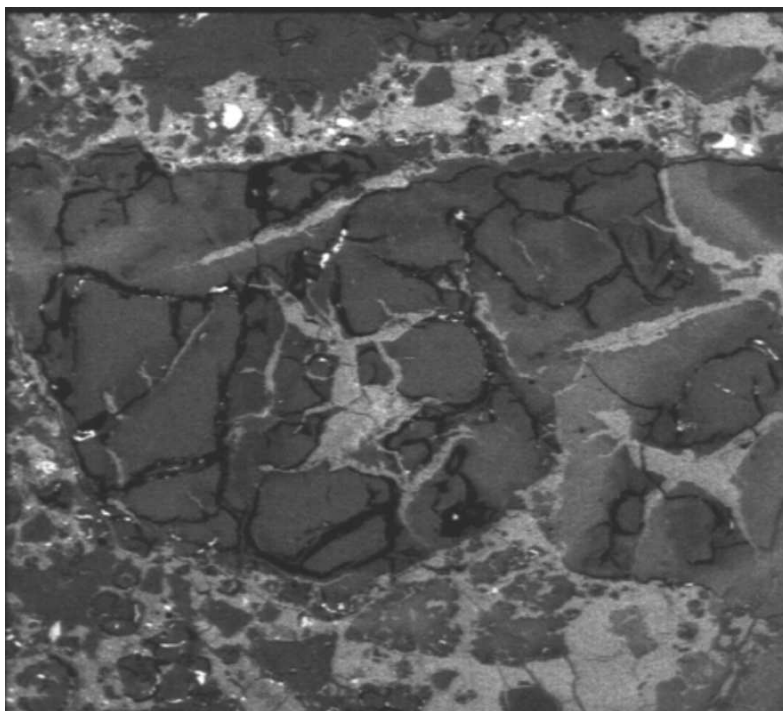


Abbildung 5.1: Die REM-Aufnahme eines Anschliffes (der Probe 52 *CD-xN*) zeigt einen Nontroniteinsprengling in einer manganoxidischen Krustenlage innerhalb der Kruste 52 *CD-x*.

Die horizontale Kantenlänge des Bildbereiches beträgt etwa 5 mm. Die Aufnahme erfolgte bei einer 20-fachen Vergrößerung im BSE-Modus.

Der Nontroniteinsprengling (Abb. 5.1) ist eingebettet in Mangan-Zement (helle Bereiche) und durchdrungen von dünnen Rissen, die teilweise mit jüngerem Kalziumkarbonat

(schwarze Adern), aber auch mit Manganoxiden verfüllt sind. Bei den Rissen handelt es sich um Schrumpfrisse, die bei der nachträglichen Dehydrierung der Nontronite entstanden sind. In den Anschliffen und in Dünnschliffen sind klare Grenzen zwischen den Nontroniten und den benachbarten Mineralisationen, ohne Verwachsungsstrukturen zu erkennen. Dies deutet darauf hin, dass die Nontronite nach ihrer Entstehung (und nach einer Umlagerung) während der Krustenbildung von den Manganoxiden eingeschlossen wurden und so in die Krustenlagen eingebettet wurden. Die hellen (weißen) Körner rund um den Nontronit und in den Klüften sind Bleilegerungen (Schleifmittelverunreinigungen bei der Präparation).

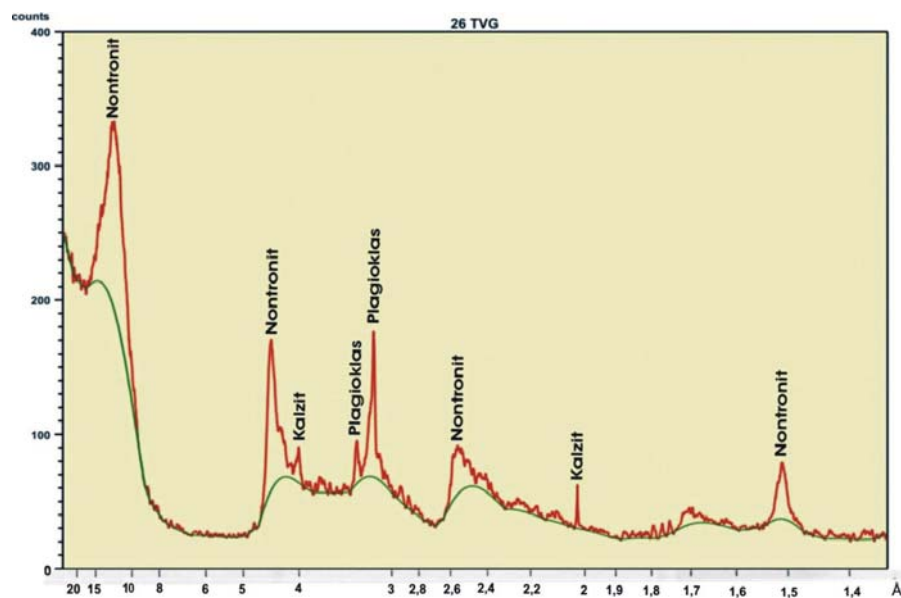


Abbildung 5.2: Diffraktogramm der sedimentären Nontronitlage (Probe 26 TVG). Die Nontronit-Reflexionen befinden sich von links nach rechts bei 14,0 Å, 4,44 Å, 2,54 Å und bei 1,51 Å. Außerdem sind Peaks von Plagioklas und Kalzit zu erkennen. Diese Minerale sind in der Probe noch als detritale Reste enthalten.

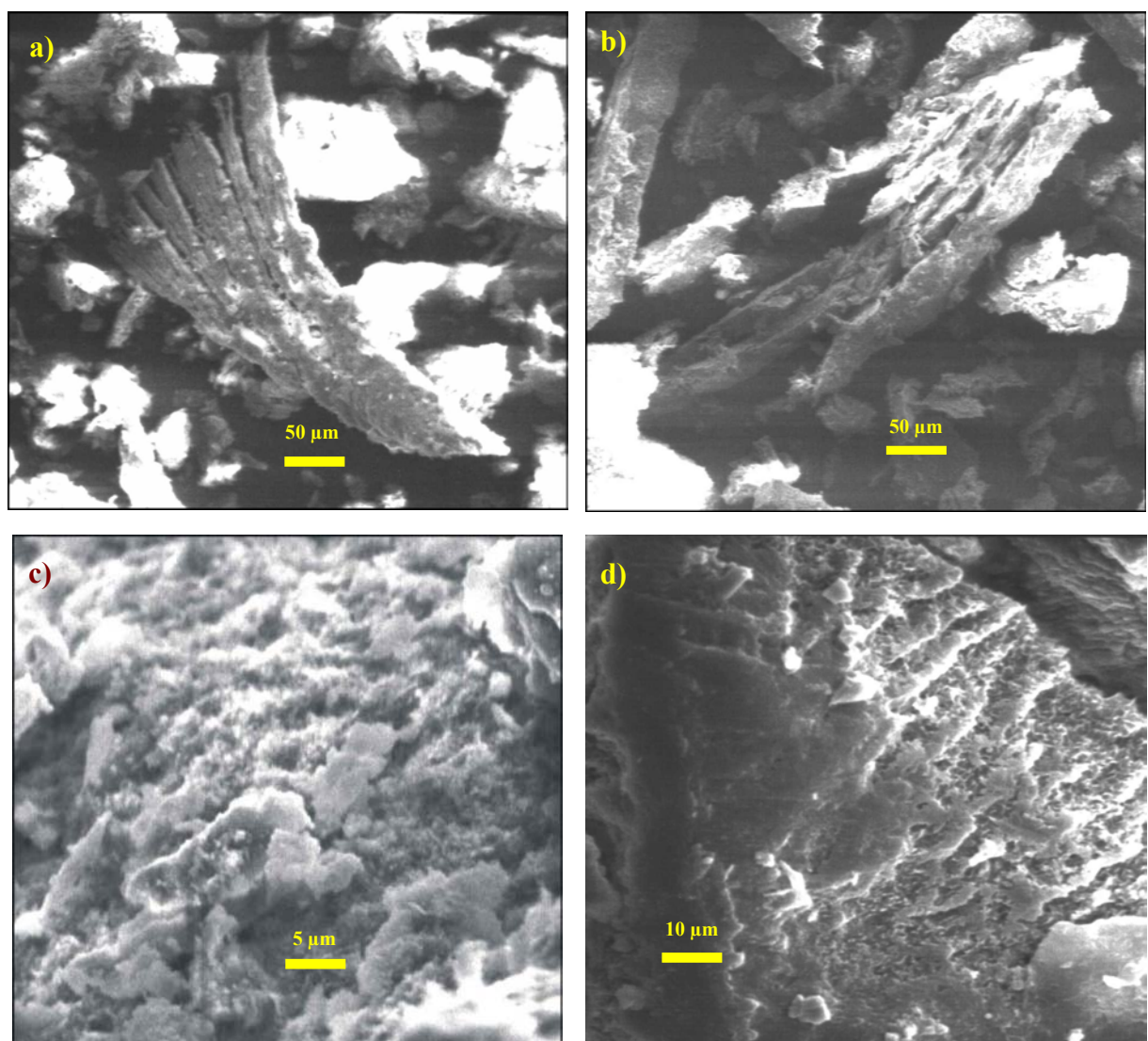
Nach den RDA-Analysen bildet Nontronit die häufigste Mineralphase in den gelbgrünlichen tonreichen Lagen innerhalb der beprobten Sedimente (Abb. 5.2).

Das Maximum der Basalreflexion für Nontronit (Smektit) befindet sich bei 14 Å. Das Auftreten einer weiteren starken Reflexion bei 4,44 Å zeigt die Existenz eines 2:1-Tonminerals und spiegelt im Zusammenhang mit den deutlichen Reflexionen bei 2,54 Å und 1,51 Å die dioktaedrische Smektit-Struktur der Nontronite sehr gut wider. Die deutlich auftretenden Reflexionen im Diffraktogramm zeigen, dass in der untersuchten Probe sehr gut kristallisierte Nontronitminerale vorliegen. Beim Vergleich mit anderen Diffrakto-

grammen der untersuchten Nontronite treten die Reflexionen in nahezu identischer Position auf.

Das Auftreten von amorphen Phasen, gekennzeichnet durch weiche Erhebungen im Diffraktogramm ohne klare Peaks bei 1,7 und 2,3 Å weist darauf hin, dass auch Fe-Oxihydroxide und amorphes Silizium ausgefallen sind.

Die Kristallite der Nontronitminerale sind äußerst feinkörnig. Mit Hilfe des Rasterelektronenmikroskops (REM) wurden zwei morphologische Ausbildungsformen unterschieden:



Abbildungen 5.3: Aufnahmen am Rasterelektronenmikroskop zeigen zwei verschiedene Ausbildungsformen des Nontronits: Bild **a)** und **b)** stellen Aggregate von dünnen Nontronitbändern (oft leicht verbogen) dar, die Bilder **c)** und **d)** zeigen basisparallele Anlagerungen dünner blättchenförmiger Kristallite. Vergrößerungen: a) und b): 200X; c): 2000X; d): 1000X.

Die Abbildung 5.3.a) und b) zeigen leisten- oder bänderförmige Minerale, zu Aggregaten aus dünnen unterscheidbaren Bändern zusammengefügt. Hier werden die Spaltflächen entlang der kristallographischen C-Achse deutlich. Die Kantenlängen der einzelnen Minerale betragen maximal 0,4 mm. Diese beiden Nontronitbeispiele stammen aus Sedimentlagen der Probe 26 TVG.

Bei makroskopischer Betrachtung und im Anschliff erscheinen die Nontronite als massive Bildungen. REM-Aufnahmen zeigen hingegen eine sehr poröse Textur mit durchgehenden Schuppenbildungen (Aggregate durch basisparallele Anlagerung) winziger dünner Nontronitblättchen mit unregelmäßigen Umrissen mit Größen von 20 – 30 µm und Dicken von 10 bis 200 Å (Abbildungen 5.3 c und 5.3 d).

Beide Ausbildungsformen sind sowohl in den Nontronitbildungen in den Sedimenten, als auch in den Nontroniteinsprenglingen innerhalb der Mangankrusten zu finden, wobei die leisten- und bandförmigen Minerale in den sedimentären Nontronitlagen wesentlich häufiger zu finden sind als in den Einsprenglingen. In den letztgenannten sind basisparallele Aggregate die häufigste Ausbildungsform.

5.3 Geochemie der Haupt- Neben- und Spurenelemente

Nontronite als schichtgebundene Lagen oder in der Matrix der Konglomerate und Brekzien mit alterierten basaltischen und andesitischen Komponenten zeigen die größten Gehalte an Al (4,8 bis 9,5 Gew.%). Dies ist typisch für einen pelagischen Einfluss während der Nontronitbildung (Nontronite als Alterations- oder Verwitterungsprodukte von pelagischen Sedimenten und Gesteinen; Alt and Honorez, 1984; Schöps et al., 1993). Die Fe-Werte erreichen bis zu 15 Gew.% bei SiO₂-Werten um 40 Gew.%. Nach Singer et al. (1984) und Cole (1988) liegt Fe ausschließlich in der dreiwertigen Form vor, sowohl innerhalb der tetraedrischen als auch der oktaedrischen Schicht. Die K-Gehalte sind in den sedimentären Nontronitlagen mit über 5 Gew.% am höchsten.

Tabelle 5.1: Anreicherung einiger Haupt- und Spurenelemente in den nontronithaltigen Sedimenten sowie in Nontroniteinsprenglingen;

Probe	Lithologie, Lokalität	Al (Gew.%)	Fe (Gew.%)	Na (Gew.%)	Ca (Gew.%)	Mn (Gew.%)	Mg (Gew.%)	Zn (ppm)	Cu (ppm)	Sr (ppm)
18CD	sedimentäre Lagen, KB	1,96	7,05	0,81	1,79	2,86	1,04	76	54	108
26tv _g	sedimentäre Lagen, KB	2,58	16,32	1,53	1,65	12,75	7,65	93	12	446
26tv _g -1	sedimentäre Lagen, KB	2,85	17,42	1,34	0,61	0,07	0,04	9	0	124
26tv _g -a	sedimentäre Lagen, KB	2,62	18,87	1,68	0,91	0,09	0,05	20	33	139
26tv _g -5	sedimentäre Lagen, KB	3,24	18,43	1,42	1,88	0,10	0,06	79	37	410
26TVG-M	sedimentäre Lagen, KB	3,65	13,15	1,37	1,52	12,79	1,58	122	73	195
27TVG	sedimentäre Lagen, KB	4,63	13,67	1,24	1,74	1,21	2,32	176	309	88
27TVG-a	sedimentäre Lagen, KB	5,00	14,79	1,76	1,13	1,36	2,32	136	125	68
28TVG-4	sedimentäre Lagen, KB	4,78	10,77	1,11	1,62	2,75	1,48	105	84	120
55CD-1N	sedimentäre Lagen, MR	1,86	9,40	1,35	1,17	3,65	1,94	71	52	313
52CD-xN	Nontr.Einschaltung, MR	2,54	26,87	1,47	1,49	1,24	2,81	411	136	379
91CD-a	Anr.inKonglomerat,Dom	8,74	5,88	1,88	1,59	0,16	2,77	108	82	285
93CD-2	Anr.inKonglomerat,Dom	9,53	7,38	1,04	1,15	0,19	3,93	131	143	119
95CD-1N	Anr.inKonglomerat,St.L.	7,18	8,52	1,51	1,77	6,45	1,98	138	46	115

Legende: KB:Kahouanne Basin; MR:Montserrat Ridge; Dom: westlich von Dominika; St.L.: westlich von Sant Lucia. Gemessen wurden die Elemente an der ICP-OES und an der AAS.

Bei 52 CD-xN handelt es sich um Einschaltungen innerhalb der vorwiegend hydrothermal gebildeten massiven Mangankruste 52 CD-x (siehe Abb. 5.1), die grund der aufumgebenden Mineralphasen ebenfalls als hydrothermale Bildungen angesehen werden. In dieser Probe wurden für derartige Bildungen relativ hohe Mn-Werte gemessen (Tab. 5.1). Offensichtlich wurde hier bei der Probenahme (Ausbohren mit einem 1 mm-Bohrer) Material der Mn-Oxide in den Klüften in die Probe eingebracht wurden.

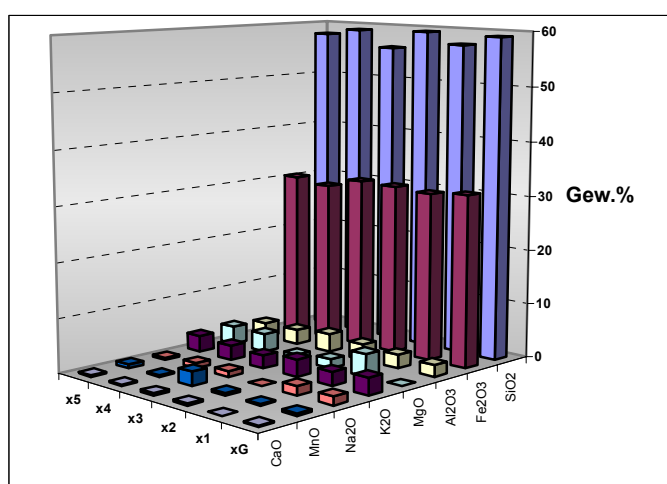


Abbildung 5.4: Balkendiagramm der Hauptelementverteilung in 6 Nontroniteinsprenglingen innerhalb der massiven Kruste 52CD-x. Gemessen an der EDX; Messwerte siehe Tabelle 5.2.

An der EDX, als zusätzliche Einrichtung am Rasterelektronen-Mikroskop wurden die Hauptelementgehalte in den **nontronitischen Einschaltungen** in der massiven Kruste 52CD-x gemessen. Mit dieser Methode werden punktuell genaue Messungen gewährleistet und die Gehalte der einzelnen Mineralisationen können miteinander verglichen werden.

An sechs verschiedenen Einsprenglingen innerhalb der massiven Kruste 52CD-x des aktiven Montserrat Ridge wurden die Gehalte der Hauptelemente gemessen (Abb.5.4 und Tabelle 5.2).

Tabelle 5.2: Anreicherung einiger Hauptelemente in den Nontronit-Einschaltungen innerhalb der massiven Kruste 52 CD-x vom Montserrat Ridge

Probe	Bez.	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	MnO	CaO	SO ₃	P ₂ O ₅	TiO ₂	Fe/Al
52xN-G	xG	59,06	31,49	2,21	0,88	3,14	1,61	0,45	0,21	0,89	0,67	0,27	18,79
52xN-1	x1	57,28	30,81	2,53	4,18	2,57	1,68	0,26	0	0,28	0,18	0,23	16,06
52xN-2	x2	59,29	31,19	2,87	1,66	3,15	0,56	0,48	0,40	0,38	0,33	0,26	14,33
52xN-3	x3	56,01	31,35	3,43	0,92	2,39	1,09	2,59	0,41	0,71	0,98	0,12	12,05
52xN-4	x4	59,03	29,60	2,75	3,40	2,66	0,96	0,30	0,27	0,34	0,47	0,20	14,20
52xN-5	x5	57,99	30,42	2,65	3,35	3,02	0,32	0,74	0,31	0,53	0,39	0,29	15,14

Gemessen wurden die Elemente an der EDX

Die Fe₂O₃-Anreicherungen sind mit 29,6 und 31,5 Gew.% (das entspricht Fe: 20,7 bis 22 Gew.%) überaus hoch (Abb. 5.4 und Tabelle 5.2), mit SiO₂-Gehalten von 56 bis 59,3 Gew.%. Auffallend für diese Nontronitbildungen sind die relativ geringen Al₂O₃-Gehalte, die im Bereich von 2,2 bis 3,4 Gew.% liegen (Al: 1,34 - 1,82 Gew.%). Vergleichsweise wurden in den sedimentären Nontronitlagen bis zu 8,7 Gew.% Al analysiert (Tabelle 5.1). Die Mn-Anreicherungen erreichen nur in einer Probe mit 2,1 Gew.% einen relativ hohen Wert, liegen jedoch in den anderen Probenpunkten weit unter einem Prozent. Dies ist vermutlich auf Verunreinigungen von Manganoxiden zurückzuführen. Die MgO-Gehalte liegen mit bis zu 4,2 Gew.% (0,9 bis 4,2 Gew.%) relativ hoch, was auf einen hohen Meerwasseranteil im mineralisierenden Fluid schließen lässt. Allerdings sind die Na₂O-Werte mit 0,3 bis 1,6 Gew.% relativ niedrig. Außerordentlich hoch für hydrothermal gebildete Nontronite sind mit bis zu 3,2 Gew.% die K₂O-Werte. Die Fe₂O₃/SiO₂-Verhältnisse bewegen sich in einem sehr engen Bereich von 0,5 – 0,54, was einem Fe/Si-Verhältnis von 0,75 – 0,8 entspricht. Bei Elementmessungen am EDX werden die gemessenen Elemente auf 100 % gerechnet. Die nicht von dem EDX messbaren Elemente sind im Ergebnis nicht berücksichtigt. Ebenso verhält es sich mit Elementen, deren Gehalte unter 0,5 Gew.% liegen. Die Nebenelemente Cu und Zn sind in den Nontroniteinschaltungen mit bis zu 136 ppm Cu und 441 ppm Zn angereichert (Probe 52 CD-xN; Tab. 5.1).

5.3.1 Geochemie der Seltenerd-Elemente (REEs)

Die absoluten Gehalte der Seltenerd-Elemente in den Nontronitproben sind in der Tabelle IV.2 im Anhang aufgeführt. Die Konzentrationen der Seltenerd-Elemente in den untersuchten Nontronit-Proben sind generell um den Faktor 10^5 bis 10^6 höher als die Meerwasserkonzentration. Die REE-Anreicherungen in den verschiedenen Nontronitproben werden als PAAS-normierte („Post Archean Australian Shale“; Daten von Lipin & McKay, 1989) Muster dargestellt (Abb. 7.5).

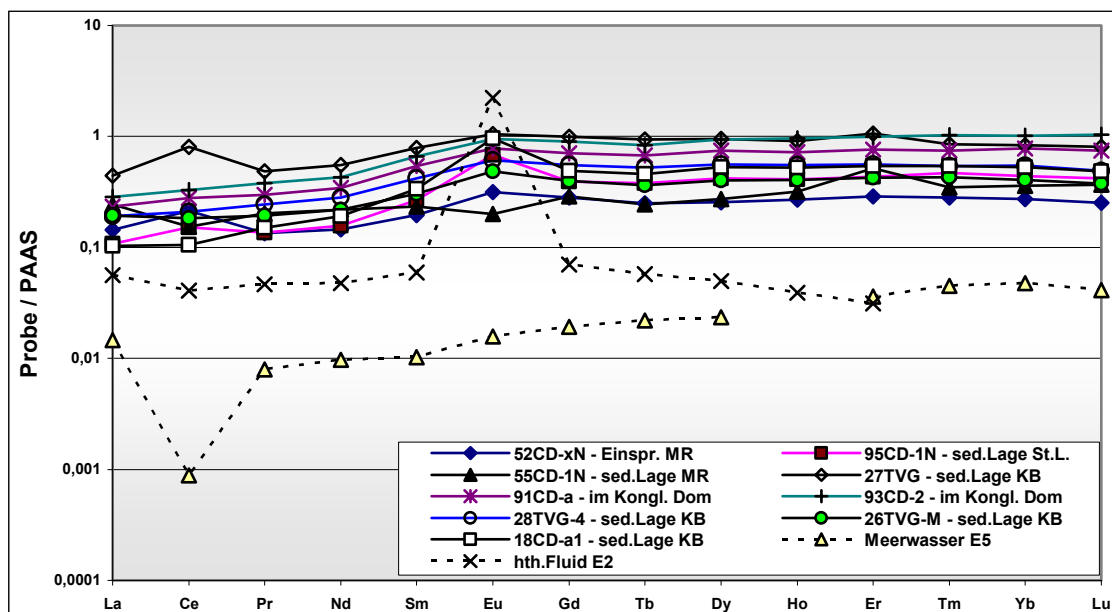


Abbildung 5.5: Verteilungsmuster der PAAS-normierten REE in den Nontronitlagen und der Nontroniteinschaltungen im Vergleich zu Meerwasserdaten $\times 10^5$ („SW E5“; aus German, 1990 und Nozaki, 1997) und dem Durchschnitt von verschiedenen untersuchten hydrothermalen Fluiden $\times 10^2$ („hth. Fluid E2; n = 7, aus Klinkhammer et al., 1994).

Die Proben stammen aus dem Kahouanne Basin (Proben 18 CD, 26, 27, und 28 TVG) und vom Montserrat Ridge (55 CD-1N), die Nontroniteinsprenglinge aus der massiven Krusten (52CD-xN) ebenfalls vom Montserrat Ridge. Die Nontronitlagen in den Sedimenten 91 CD-a und 95 CD-a1 stammen aus Dominica bzw. aus St. Lucia

In allen dargestellten Verteilungsmuster (Abb. 5.5) ist eine leichte Anreicherung der HREE_n gegenüber der LREE_n zu erkennen. Die Verteilungen in den sedimentären Lagen, bis auf die Probe 18 CD-a, zeigen keine bis leicht negative Ce_n-Anomalien bei meist positiven Eu_n-Anomalien. Die Proben 18 CD-a und 52 CD-xN zeigen positive Eu_n-Anomalien. Zu einer ausführlichen Diskussion der besonderen REE -Verteilungsmerkmale der Nontronite wird auf Kapitel 6.5.2 verwiesen.