

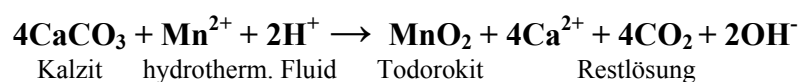
6. Diskussion der Untersuchungsergebnisse

6.1 Mineralogie der Manganpräzipitate

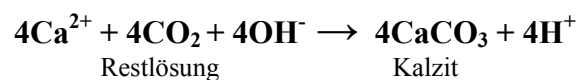
Im Folgenden werden anhand von Texturmerkmalen der Manganmineralisationen in den massiven Krusten die Wachstumsstrukturen und ihre Mechanismen diskutiert. In der Diskussion um die Genese wird auf die einwirkenden hydrothermalen Einflüsse besonderes Augenmerk gelegt.

Die radialstrahlig gewachsenen Todorokitminerale, die sehr massive Strukturen bilden sowie die bänderförmigen Ausfällungen von Todorokit deuten auf typisch hydrothermale Bildungen. Die Manganminerale sind aus einer Mn^{2+} -reichen Lösung, einem hydrothermalen Fluid vermischt mit Meerwasser innerhalb oder auf porösem Sediment präzipitiert.

Die Randbereiche der Karbonatfragmente (Abb. 4.3 b) zeigen oft Spuren von Verdrängung und Korrosion, was auf die Reaktion der Karbonate mit einem sauren, Mn^{2+} -haltigen hydrothermalen Fluid zurückzuführen ist. Es erfolgte eine Lösung der Kalzite und eine Mobilisierung des Karbonats mit einhergehender Mineralisation von Manganoxiden. Die Reaktion des Kalzits mit einer hydrothermalen Lösung bewirkt die Freisetzung von OH^- -Ionen. Dadurch wird die Lösung zunehmend alkalisch, was die Fällung von Manganoxiden (Todorokit) begünstigt. Die vereinfachte Reaktionsgleichung lautet:



Aus der Restlösung wurde in Gängen und Dehydratationsklüften innerhalb der Manganoxidlagen Kalziumkarbonat aus der Lösung wieder ausgefällt bzw. rekristallisiert:



Das Protonenangebot (H^+ -Ionen) im hydrothermalen Fluid bzw. in der Restlösung hat offenbar nicht ausgereicht, um das karbonatische Material vollständig in Lösung zu bringen und abzutransportieren. Deshalb wird davon ausgegangen dass der pH-Wert vom Porenwasser in den Klüften gepuffert wird und so die freigesetzten H^+ -Ionen nicht lange aktiv waren.

Das Wechselspiel von primärer Manganisierung (Präzipitation von Manganoxiden im Sediment) und sekundärer Karbonatisierung (der Kluftsysteme innerhalb der massiven Bereiche in den Manganoxidlagen) wie es in den Krustenlagen zu beobachten ist, führt zu der Annahme, dass eine komplexe Abfolge von hydrothermalen Prozessen die Genese der einzelnen Krustenlagen gesteuert hat.

Da nur in einigen Bereichen der Kruste vulkanoklastische Sedimentpartikel eingeschlossen sind und sonst relativ große Karbonatklasten vorherrschen, ist davon auszugehen, dass die Bildung der inneren Krustenbereiche innerhalb der obersten Lagen des Meeresbodens, im karbonatischen Sediment stattgefunden hat. Demnach könnte die Kruste bei ihrer Entstehung zeitweise nicht im direkten Kontakt mit dem Meerwasser gestanden haben. Die klastischen Karbonatkörner sind aufgrund ihrer kantigen Ausbildung nicht transportiert worden und wurden als die primär vorhandenen Sedimente von den Manganoxiden eingeschlossen. Die vulkanoklastischen Sedimente wurden, bevor sie in die sich bildende Kruste eingebaut wurden, verschiedenen Transport- und Umlagerungsprozessen unterworfen.

Die These der hydrothermalen Krustenbildung innerhalb der obersten Sedimentlagen des Meeresbodens lässt sich mit den Verteilungsmerkmalen bestimmter Elemente effektiver diskutieren und nachweisen. Auf die chemischen und physikalischen Bedingungen während der Bildung dieser Krustenlagen wird in den Kapiteln 6.3 und 6.4 noch genauer eingegangen.

In den Anschliffbildern (Abb. 4.4, Kap. 4.1) sind Bereiche der lagigen Präzipitationen von Manganoxiden dargestellt. Aus einem hydrothermalen Fluid, das von unten in das poröse Sediment eingedrungen ist, kam es zu einer rhythmischen Ausfällung von Manganoxiden. Durch das Wachstum der Manganminerale wurden die Sedimentkörner zunehmend verdrängt. Vermutlich ist das Fluid durch ein Kluftsystem in die obersten Bereiche des Meeresbodens aufgestiegen und ist so zunehmend abgekühlt. Durch die sich ändernden chemischen Verhältnisse (Erhöhung der Eh- und pH-Werte) bei der zunehmenden Mischung des Fluids mit dem sauerstoffreichen Meerwasser und/oder beim Stoffaustausch zwischen Fluid und Sediment sind Manganoxide (Todorokit) aus der manganreichen Lösung ausgefallen. Das Wachstum erfolgte offensichtlich in mehreren Schüben, was durch zwei verschiedene Wachstumsrichtungen (Abb. 4.3 und 4.4) deutlich wird.

Die Todorokit-Mineralisationen deuten auf oxidierende Bedingungen im mineralisierenden Fluid während der Präzipitation. Hierauf wird im Kapitel 6.6 der geochemischen Modellierung noch genauer eingegangen. Nach Jeffries und Stumm (1976) lässt sich der Oxidationsgrad des Mangans im Todorokit durch ein Mangan/Sauerstoff-Verhältnis von 1:1,79 ausdrücken.

Eine Bildung des Todorokits durch frühdiagenetische Prozesse kann aufgrund charakteristischer chemischer Merkmale der inneren Krustenlagen ausgeschlossen werden: hohe Mn-Konzentrationen bei sehr geringen Gehalten der Nebenelemente Cu, Ni und Zn (vergl. Kapitel 5; Hein et al., 1997, 1999).

Die feinverteilten grauen Körnchen in der Abbildung 4.3 a und 4.4 c (Bereiche als „D“ gekennzeichnet) lassen Reste pelagischer Tonminerale vermuten. Offensichtlich sind in einigen Krustenbereichen relativ große Mengen detritaler Komponenten eingebracht worden. Die feinen Tonmineralpartikel konnten durch das hydrothermale Fluid und die sich bildenden Oxide nicht verdrängt werden und sind in die Manganoxidlagen eingebaut worden. Sie sind für die Helligkeitsunterschiede in den Wachstumsstrukturen der bänderförmigen Manganoxide verantwortlich.

Die nachträgliche Karbonatisierung ist auf hydrothermale Restlösungen oder Porenwässer zurückzuführen, die durch ein sich bildendes feines Kluftsystem durch die einzelnen Manganoxid-Mikrolagen zirkulieren und das Karbonat aus den eingebetteten Sedimentpartikel mobilisieren und wieder ablagern.

In Abbildung 4.4 a sind drei hauptsächliche Wachstumsphasen mit verschiedenen Richtungen zu erkennen: **P1**: erste Wachstumsphase mit Manganpräzipitation – erste Manganisierung. **P2**: Aufbrechen von Klüften und Präzipitation von remobilisiertem CaCO_3 – Karbonatisierung. **P3**: erneute Wachstumsphase mit Manganpräzipitationen.

In den inneren Bereichen der botryoidal ausgebildeten äußeren Krustenlagen (Abb. 4.6 a und 4.6 b) sind oft Sedimentpartikel eingebettet, welche in den äußersten Partien nicht beobachtet wurden. Dieses Merkmal weist auf ein schnelleres Wachstum der inneren, im Gegensatz zu den äußeren Bereichen. Durch die verschiedenen wirkenden Wachstumsmechanismen handelt es sich bei den beprobten massiven Krusten also um teils hydrothermal, teils hydrogenetisch gebildete Mischkrusten.

Ohne auf die Diskussion in Kapitel 6.2.1 vorzugreifen, sei hier angemerkt, dass mit Hilfe der Co-Daten Wachstumsraten von durchschnittlich etwa 2 bis 5 mm pro Mio. Jahre bestimmt werden konnten, was einem maximalen Alter von etwa 400 000 bis 650 000 Jahren für diese äußere Lage entspricht. Das Alter der inneren Krustenlagen, wie das Alter der dafür verantwortlichen hydrothermalen Aktivität im Bereich des Montserrat Ridge muss demnach höher sein.

6.2 Geochemie der Haupt- und Nebenelemente in den Manganpräzipitaten

Zu einer Charakterisierung der untersuchten Manganpräzipitate werden erst die Gehalte der Hauptelemente Mn und Fe diskutiert. Anschließend wird eine weiterführende genetische Klassifikation mit Hilfe der Konzentrationen diverser Neben- und Spurenelemente durchgeführt.

Der Grad der Fraktionierung zwischen Mn und Fe liefert wichtige Hinweise zur Differenzierung einer hydrothermalen oder hydrogenetischen Bildung. Bei den Krusten zeigen die inneren (manganoxidischen) Lagen ein sehr großes Mn/Fe-Verhältnis von 14 bis zu 87. Ein derart hohes Verhältnis ist für hydrothermal gebildete Mn-Präzipitate typisch (Usui et al., 1992; Hein et al., 1997). Diese Fraktionierung zwischen Mn und Fe wird verursacht durch das unterschiedliche Lösungsverhalten von Mn und Fe, abhängig vom Redoxpotential, dem pH-Wert und der Temperatur der mineralisierenden Lösung (siehe Kapitel 6.6). Fe wird bei reduzierenderen Bedingungen und niedrigeren pH-Werten aus der Lösung ausgefällt als Mn. Wenn sich das hydrothermale Fluid mit Meerwasser vermischt, werden bei der Verfügbarkeit von SiO₂ in der Lösung Eisensilikate wie Nontronit (vergl. Kapitel 7) ausgefällt. Bei Abwesenheit von Kieselsäure im Fluid werden Fe-Oxidhydroxide wie Goethit gebildet (Harder, 1978; Thompson, et al., 1985). Manganoxide bilden sich erst bei relativ niedrigen Fluidtemperaturen (< 70°C, Hein et al., 1997) unter oxidischen Bedingungen und bei niedrigeren pH-Werten.

In den äußeren Krustenlagen steigen die Fe-Anreicherungen teilweise sehr stark an, bei abnehmenden Mn-Gehalten. Besonders der Überzug der massiven Kruste zeigt ein fast ausgeglichenes Mn/Fe-Verhältnis von 1,3 (Abb. 5.1.2). Niedrige Mn/Fe-Verhältnisse sind in der Regel typische Merkmale einer Präzipitation aus normalem Meerwasser (hydrogenetisch; Hein et al., 1997). In den anderen Mn-Präzipitaten (Mn-Inkrustierungen

auf Vulkaniten und Sedimenten) sprechen relativ konstante Mn/Fe-Verhältnisse zwischen 2,5 und 7 für eine vorwiegend hydrogenetische Bildung.

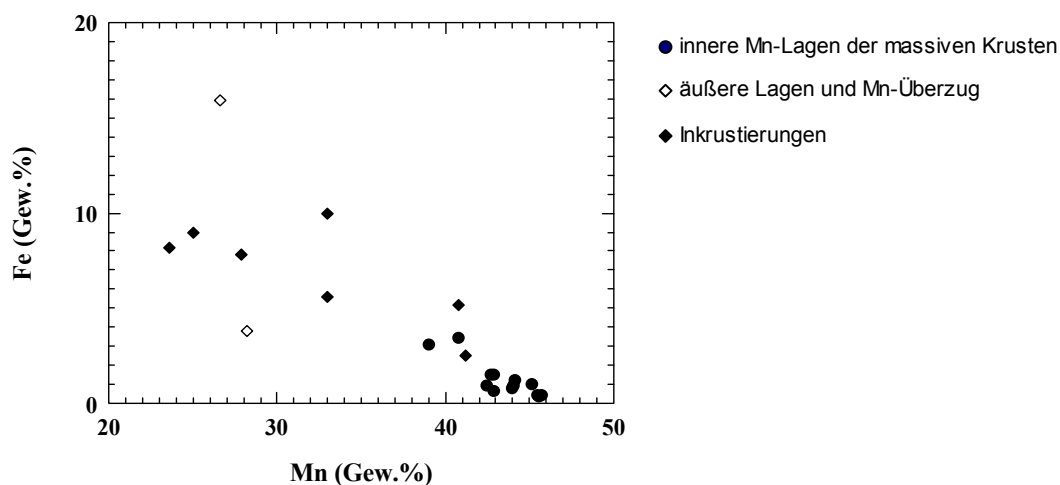


Abbildung 6.2.1: Diagramm Mn- gegen Fe-Gehalte von inneren und äußeren Krustenlagen sowie Inkrustierungen.

Im Diagramm (Abbildung 6.2.1) wird neben den großen Konzentrationsunterschieden von Mn und Fe in den drei Typen von Manganoxid-Präzipitaten auch die negative Korrelation zwischen diesen beiden Elementen deutlich (Korrelationskoeffizient $R^2 = -0,7$). Besonders in den äußeren Krustenlagen und in den Inkrustierungen treten hohe Fe-Gehalte von bis zu 17 Gew.% auf, bei relativ niedrigen Gehalten von Mn. Bei der Probe mit den höchsten Fe-Gehalten handelt es sich um einen vernaditischen Überzug auf der Kruste 52 CD-x.

Generell zeigen Mangan-Präzipitate, die aus einer hydrothermalen Lösung präzipitieren, neben sehr hohen Mn/Fe-Verhältnissen sehr geringe Gehalte an Nebenelementen (Übergangsmetalle wie Co, Ni, Cu, Pb und Zn) und an Spurenelementen (REE, Y, Nb, Ta, etc.; Hein et al., 1997). Dies ist insbesondere in den inneren Manganoxid-Lagen der massiven Krusten vom Montserrat Ridge zu sehen. Demnach kann man hier von einer hydrothermalen Bildung ausgehen.

Für eine bessere Zuordnung zu einer hydrothermalen oder hydrogenetischen Entstehung von Manganpräzipitaten wurden von diversen Autoren (z.B. Halbach et al., 1981, Bonatti et al., 1972, Usui et al., 1986) zur graphischen Darstellung Drei-Komponenten-Diagramme

unter Berücksichtigung der Elemente Fe, Mn und Co, bzw. Fe, Mn, und Cu+Ni+Zn vorgeschlagen.

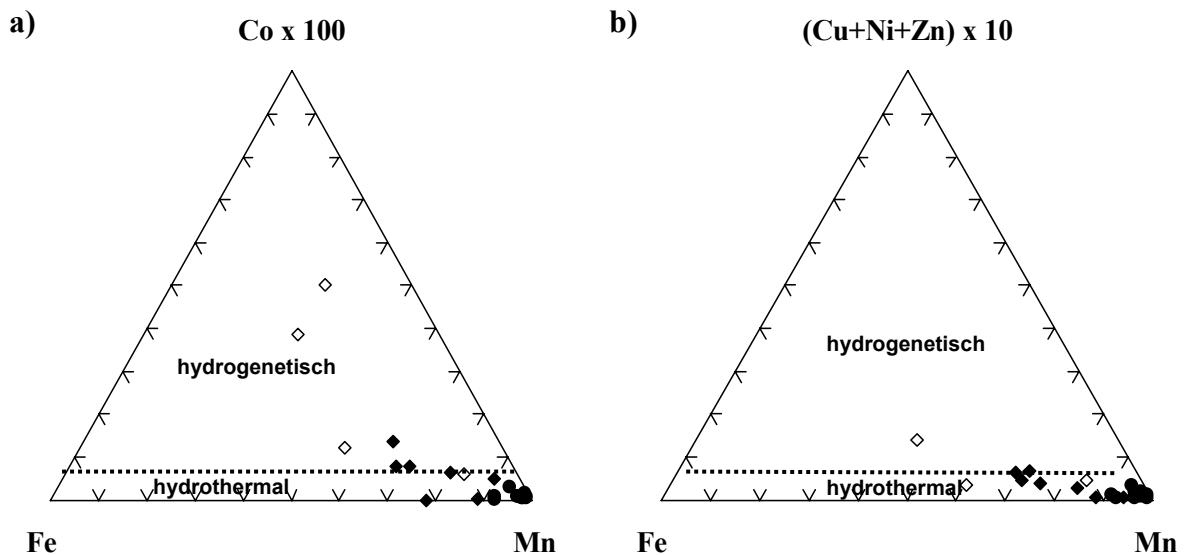


Abbildung 6.2.2: Drei-Komponenten-Diagramme der Verhältnisse $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MnO}$ gegen **a)** $\text{Co} \times 100$ (nach Bonatti et al., 1972) und **b)** $(\text{Ni}+\text{Cu}+\text{Zn}) \times 10$ (nach Usui et al., 1986).

Legende: ●: innere Mn-Oxid-Lagen der massiven Krusten; ◇: äußere Lagen und Überzug der massiven Krusten; ◆: Inkrustierungen auf Sedimenten.

In den Ternärdiagrammen (Abb. 6.2.2) ist zu erkennen, dass die äußeren Krustenlagen (und besonders der Überzug der massiven Kruste 52 CD-x) aufgrund ihrer relativ hohen Spurenelementgehalte vorwiegend im hydrogenetische Feld liegen. Die Inkrustierungen fallen wegen ihrer eher moderaten Gehalte von Cu, Ni und Zn mehr an den Grenzbereich zwischen hydrogenetischer und hydrothermaler Bildung, während die inneren Krustenlagen ausnahmslos in den hydrothermalen Bereich (Ecke des Mangans) fallen.

Die Ternärdiagramme dienen nur zu einer ersten Einteilung der Manganpräzipitate. Eine genauere Klassifizierung wird mit den Gehalten und Verteilungen der Seltenerd-Elemente sowie mit den Zusammensetzungen der radiogenen Isotopen vorgenommen (siehe Kapitel 6.3 und Kapitel 6.4).

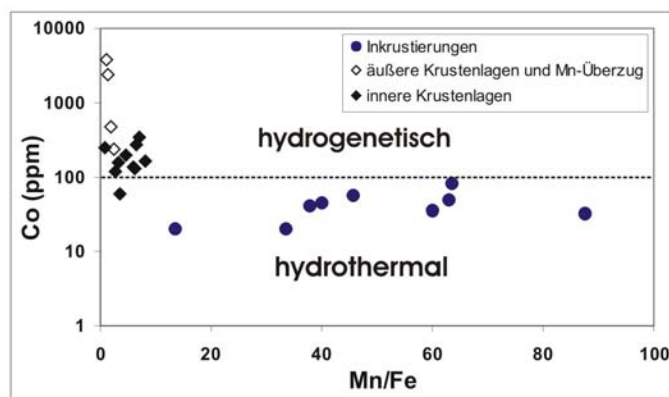


Abb. 6.2.3: Diagramm der Mn/Fe-Verhältnisse gegen die Co-Gehalte einiger Manganoxidlagen der massiven Krusten und einiger Inkrustierungen zur Unterscheidung von Bildungsbedingungen und -mechanismen (hydrothermal oder hydrogenetisch). Der Mn-Überzug auf Kruste 52CD-x (Probe 52CD-x1) mit den hohen Co-Gehalten ist im Diagramm nicht berücksichtigt.

deutlich, dass Präzipitate mit hohen Mn/Fe-Verhältnissen nur sehr geringe Konzentrationen an Co aufweisen. Dies weist auf eine schnelle Präzipitation, d.h. auf eine direkt-hydrothermale Bildung hin. Insbesondere zeigen die inneren Lagen der massiven Krusten vom Montserrat Ridge (Probe 52 CD-a, 52 CD-x) sehr deutlich diese Merkmale. Bei langsamerer Präzipitation wird Co aus dem Meerwasser in die Präzipitate eingebaut. Durch das „oxidative Scavenging“ (analog zum Ce, vergl. Kap. 4.3.1) wird in der Wassersäule auf den negativ geladenen Manganoxidoberflächen Co^{2+} zum schwerlöslichen Co^{3+} oxidiert und so sukzessive angelagert (Halbach et al., 1983, Hein et al., 1997). Demnach sind besonders hohe Co-Werte bei einem ausgeglichenen Mn/Fe-Verhältnis deutliche Anzeichen einer hydrogenetischen Bildung. Die hydrothermal gebildeten Krusten vom Montserrat Ridge (Proben 52 CD) dienten als Substrat, an dem sich die Manganoxide aus dem Meerwasser anlagerten.

Mit den Co-Anreicherungen in Mangan-Präzipitaten kann man auf Wachstumsmechanismen und -bedingungen schließen. Co wird fast ausschließlich aus der Wassersäule an die Mangan-oxidoberflächen adsorbiert und ist bei geringen Anreicherungen in den Mangankrusten meist ein Hinweis auf eine schnelle Präzipitation aus einem hydrothermalen Fluid (Halbach, et al., 1983). Aus der Abb. 6.2.3 wird

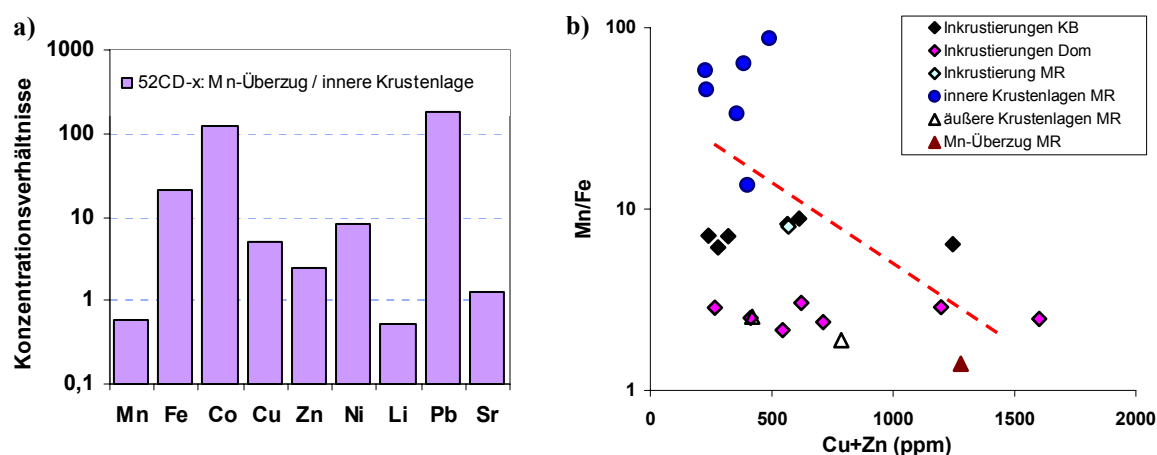


Abbildung 6.2.4: a) zeigt die Konzentrationsverhältnisse einiger Elemente zwischen einer inneren Krustenlagen und dem Überzug der massiven Kruste 52 *CD-x* vom Montserrat Ridge.

In **Abb. 6.2.4 b)** werden die Mn/Fe-Verhältnis gegen die Anreicherungen der Spurenelemente Cu+Zn in den verschiedenen Typen von Manganpräzipitaten vom Montserrat Ridge (MR), aus dem Kahouanne Basin (KB) und westlich von Dominika (Dom) dargestellt.

Im Balkendiagramm (Abb. 6.2.4.a) werden die Konzentrationsverhältnisse der Elemente Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Ni, Li, Pb und Sr von einer inneren Krustenlage zum Überzug der massiven Kruste 52 *CD-x* verdeutlicht. Ein besonders großes Konzentrationsgefälle zeigen die Elemente Co und Pb mit einer über hundertfachen Anreicherungen im Überzug im Verhältnis zum Krusteninneren (vergl. Abb. 4.3.1 des Krustenprofils). Die Pb und Co-Gehalte weisen in den inneren Lagen extrem niedrige Gehalte von wenigen Zehner ppm auf und steigen im Überzug auf über tausend ppm an (auf 2400 ppm Co). Auch Fe und Ni sind im Krustenüberzug bis zu zwanzigmal höher angereichert als in den inneren Krustenlagen. Die geringen Gehalte von Co, Pb, Cu, Zn und Ni der inneren Krustenlagen sind typisch für direkt hydrothermal gebildete Präzipitate. Die Verfügbarkeit von Elementen wie Pb, Cu und Zn im hydrothermalen Fluid ist abhängig von der Fluidtemperatur, seinem Redox-Potential sowie von der mineralogischen und chemischen Zusammensetzung der gelaugten Gesteine im Untergrund (Michard et al., 1998). Mangan fällt aufgrund seiner hohen Löslichkeit erst aus einem späten Fluid aus (vergl. Kap. 6.6), während die Elemente Cu, Zn und Pb bereits bei höheren Temperaturen (offenbar im Untergrund) in früher präzipitierten Mineralphasen (z.B. Sulfide) gebunden werden. Lediglich die Elemente Mn und Li sind in den inneren Lagen um den Faktor 2 höher angereichert als im Überzug. Sr zeigt wenig Unterschiede zwischen den inneren Lagen und dem Überzug. In den massiven Krusten vom Montserrat Ridge sind auf wenigen Millimetern zwei völlig verschiedene Prozesse der Manganpräzipitation (hydrothermal und

hydrogenetisch) zu erkennen. Demnach zeigen die dargestellten Konzentrationsunterschiede (Abb. 6.2.4.a) auch die Anreicherungsverhältnisse der jeweiligen Elemente zwischen einer hydrothermalen und einer hydrogenetischen Bildung.

Im Diagramm (Abb. 6.2.4.b) sind die Manganpräzipitate nach ihren Typen und nach den Probenlokalitäten gegliedert. Ähnlich wie beim Vergleich Mn/Fe gegen die Co-Gehalte (Abb. 6.2.3) wird eine negative Korrelation zwischen den Mn/Fe-Verhältnissen und den Anreicherungen der Nebenelemente Cu und Zn deutlich ($R^2 = -0,52$).

Co, Ni und Pb werden vornehmlich aus der Wassersäule an die Manganoxide angelagert (Koschinsky, 1994; Hein et al., 1997). Deshalb spiegeln hohe Gehalte dieser Elemente eine hydrogenetische Bildung wider. Dies trifft im Besonderen auf den Mn-Überzug der Kruste 52 CD-x zu. In einigen der Inkrustierungen (Proben 92 CD-1, 18 CD-a, 95 CD-1, 26 TVG-1 und 26 TVG-5) sind erhöhte Anreicherungen der Elemente Cu und Zn zu beobachten (bis 1045 ppm Zn und bis 659 ppm Cu), was auf einen hydrothermalen Einfluss bei der Krustenbildung hinweist, da Cu und Zn charakteristischerweise in hydrothermalen Auftriebswolken angereichert sind: bis 0,14 mmol/kg Cu (Edmond et al., 1995) und bis 3 mmol/kg Zn (Foquet et al., 1991). Speziell in den Inkrustierungen aus dem Kahouanne Basin sind erhöhte Cu- und Zn-Werte zu beobachten. Besonders Probe 18 CD weist mit 659 ppm Cu und 587 ppm Zn sehr hohe Gehalte auf. Auch die Probe 26 TVG zeigt erhöhte Cu- und Zn-Gehalte (siehe Tabelle 4.1). In Verbindung mit niedrigen Co-Gehalten (130 ppm in Probe 26 TVG-a) liegt die Vermutung nahe, dass Cu und Zn aus einer hydrothermalen Wolke an die Manganoxide adsorbiert wurden und anschließend in die Präzipitate eingebaut wurden, so dass man auf eine indirekt-hydrothermale Entstehung schließen kann. Die Einteilung der Proben in aszendente- und kurzfristig deszendente-hydrothermale (direkt und indirekt hydrothermale) Präzipitate wird in der Diskussion der Seltenerd-Elemente (Kapitel 6.3) noch einmal aufgegriffen.

6.2.1 Bestimmung der Wachstumsraten

An Proben mit niedrigen Mn/Fe-Verhältnissen und relativ hohen Co-Gehalten ist es möglich, mit Hilfe der Co-Anreicherungen die Wachstumsraten der Mn-Präzipitaten zu bestimmen. Bei kontinuierlich gewachsenen Krustenlagen (bis rezent) ist es in Verbindung mit der Mächtigkeit der Lage demnach auch möglich, das Alter grob zu kalkulieren.

Manheim und Lane-Bostwick (1988) haben die Kobalt-Formel folgendermaßen definiert:

$$WR = 0,68 / (Co_n)^{1,67}$$

Wobei gilt: **WR**= Wachstumsraten in mm/Myr;

$$Co_n = Co \cdot 50 / (Fe + Mn)$$

Co-, Fe- und Mn-Konzentrationen in ppm

Mit Hilfe dieser Co-Formel wurden die Wachstumsraten der Inkrustierungen sowie einiger Manganoxidlagen der massiven Krusten bestimmt (Tabelle 6.1):

Tabelle 6.1: Die Fe-, Mn- und Co-Gehalte und die errechneten Wachstumsraten einiger Manganpräzipitate

Proben-Nr.	Proben- beschreibung	Mn (Gew.%)	Fe (Gew.%)	Co ppm	WR mm/Mio J.
18 CD	schichtgeb. Lage	33,25	4,71	120	692,7
26 TVG-5	Inkrust. auf Sediment	31,8	5,17	130	579,9
28 TVG	Inkrust. auf Sediment	29,8	7,9	165	402,3
52 CD-a1	äußere Krustenlage	23	9,01	204	214,7
52 CD-a3	Innere Krustenlage	45,48	0,52	39	7506,7
52 CD-x1	Krustenoberfläche	22	18	2400	5,1
52 CD-x2	Krustenoberfläche	21,43	18,2	3935	2,2
52 CD-x3	Innere Krustenlage	41,84	1,51	41	5195,8
52 CD-x7	Innere Krustenlage	44,03	1,31	53	3646,5
83 CD-1	Inkrust. auf Sediment	19,26	7,34	504	34,8
85CD	Inkrust. auf Sediment	26,93	9,05	223	225
92 CD-1	Inkrust. auf Sediment	40,03	4,07	269	231,1
92 CD-1a	Inkrust. auf Sediment	41,17	1,13	371	126,0
95 CD-1	Inkrust. auf Sediment	33,02	9,99	172	467,7

In hydrothermal gebildeten Manganoxidlagen ist die Anwendung der Co-Formel mit Schwierigkeiten verbunden, da der Eintrag von Co in die Kruste hydrothermal und nicht kontinuierlich über einen langen Zeitraum aus der Wassersäule erfolgte. Hydrothermale Lösungen weisen nur sehr niedrige Co-Gehalte auf. Die inneren, hydrothermal gebildeten Krustenlagen zeigen Wachstumsraten von bis zu 7500 mm/Mio. Jahre, was mehr als das tausendfache der Werte von hydrogenetischen Krusten darstellt (Tabelle 6.1). Diese hohen Werte decken sich annähernd mit Wachstumsraten hydrothermalen Krusten vom Galapagos Ridge, die mit Hilfe der Thorium-Isotopie ermittelt wurden (Moore and Vogt, 1976), deren Wachstumsraten bis 2000 mm/Mio. Jahre betragen.

Bei den Inkrustierungen (den indirekten hydrothermalen Präzipitaten, siehe Seite 43) und bei den äußeren Krustenlagen (insbesondere der Überzug 52 CD-x1) ist aufgrund der relativ hohen Spurenelementgehalte (vergl. Tabelle 4.1 und 4.2) davon auszugehen, dass diese Elemente hauptsächlich aus dem Meerwasser an die Manganoxide adsorbiert wurden. Dadurch ist in diesen Präzipitaten konstanter Co-Fluß über den gesamten Bildungszeitraum gewährleistet, was die Anwendung der Co-Formel sinnvoll macht. Dennoch werden die durch diese Methodik ermittelten Wachstumsraten, die mehrere 100 mm pro Mio. Jahre übersteigen nicht mehr als realistisch angesehen, da bei derartig hohen Wachstumsraten von einem hydrothermalen Einfluss während des Krustenwachstums ausgegangen werden kann und somit die kontinuierliche Anreicherung von Co nicht gewährleistet ist (Manheim et al., 1988). Zudem wird die Co-Formel im Bereich höherer Wachstumsraten aufgrund ihrer Exponentialfunktion ungenau.

Mit den errechneten Wachstumsraten wird nun versucht, das Krustenalter zu errechnen. Diese Berechnungen wurden an fünf Proben durchgeführt, deren Wachstumsraten 200 mm/Mio. Jahre nicht weit übersteigt, da sonst von einer erheblichen hydrothermalen Beeinflussung während der Krustengenese ausgegangen wird.

Es wurde folgende Formel angewendet:

$$\text{Mächtigkeit/WR} = \text{Krustenalter (Mio. J.)}$$

Es wird vorausgesetzt, dass in den ausgewählten Manganpräzipitaten keine Wachstumspausen existiert haben.

Tabelle 6.2: Wachstumsraten und Mächtigkeiten und errechnete Alter einiger Manganpräzipitate

Proben-Nr.	Mächtigkeit (mm)	Co (ppm)	WR (mm/Mio.J.)	Alter Mio.J.	Mittelwert Mio.J.
52 CD-a1	12	204	214,7	0,06	
52 CD-x1	2	2400	5,1	0,39	0,65
52 CD-x2	2	3935	2,2	0,91	0,65
83 CD-1	9	504	34,8	0,26	
85 CD	11	223	225	0,05	
92 CD-1a	6	371	126	0,05	

In der Tabelle 6.2 sind die aus den Wachstumsraten errechneten Alter von drei Inkrustierungen einer äußeren Krustenlage der Kruste 52 CD-a und dem Überzug der Kruste 52 CD-x angegeben (Proben 52 CD-x1 und 52 CD-x2; aufgrund der unterschiedlichen Werte wurde hier ein Mittelwert errechnet). Die angegebenen Alter stellen den Zeitpunkt dar, an dem die Präzipitation der jeweiligen Manganoxide einsetzte.

Da diese Methode der Altersermittlung aufgrund verschiedener Faktoren sehr ungenau ist (der Fehler setzt sich aus verschiedenen Faktoren zusammen: Messungenauigkeiten bei den Elementanalysen, kein kontinuierlicher Elementeintrag bzw. Wachstumspausen, Mächtigkeitsvariationen innerhalb einer Lage, etc.), können die angegebenen Werte nur als Anhaltspunkte für ein ungefähres Krustenalter herangezogen werden. Für eine genaue Altersbestimmung der Manganpräzipitate werden deshalb Datierungen auf Basis der Isotopenzusammensetzungen der Elemente Th und Be benötigt (zur Be-Datierung siehe Kapitel 6.4).

6.2.2 Statistische Methoden (Korrelations- und Faktorenanalyse)

Wie bereits im Kapitel 3 (Mineralogie) gezeigt wurde, setzt sich das untersuchte Probenmaterial aus verschiedenen Mineralphasen zusammen. Das bedeutet, dass die geochemische Zusammensetzung der Präzipitate durch unterschiedliche Mischung so genannter Endglieder kontrolliert wird. Diese Endglieder definieren sich durch bestimmte Elementanreicherungen und -korrelationen. In der vorliegenden Arbeit werden als hauptsächliche Endglieder die hydrothermalen (direkt und indirekt hydrothermal) und hydrogenetischen Mineralbildungen, sowie der vulkanogene und der karbonatische Detritus betrachtet.

Um Zusammenhänge zwischen Elementen einer Probengruppe zu ermitteln, wird meist zunächst die relativ einfache Methode der **Korrelationsanalyse** angewendet. Hier wird über den Korrelationskoeffizienten eine Berechnung der Interelementbeziehung vorgenommen (siehe Tabelle III.1 der Korrelationsmatrix der hydrothermal beeinflussten Proben im Anhang). Bei großen Datenmengen sind jedoch die resultierenden Zahlenmatrizen nicht besonders leicht überschaubar. Zudem können aufgrund von Scheinabhängigkeiten zwischen bestimmten Elementen infolge empirischer Korrelationen die Ergebnisse verfälscht werden.

Eine bewährte Methode der Datenreduzierung, ohne entscheidenden Informationsverlust bietet die **Faktorenanalyse**. Diese Methode der multivariaten Statistik ergänzt die Verfahren der Korrelationsanalyse und ermöglicht es, viele wechselseitig hoch korrelierende Variablen durch wenige voneinander unabhängige Faktoren zu ersetzen.

Mit Hilfe der Faktorenanalyse wird nun versucht, einzelne Elemente (Variablen) einigen wenigen Mineralphasen (Faktoren) zuzuordnen, um so Rückschlüsse auf die

Bildungsprozesse treffen zu können. Die Faktorenladungen widerspiegeln den relativen Anteil des jeweiligen Elements im jeweiligen Faktor (siehe Abb. 5.2.1). Nach McMurtry et al., 1991 wird bei Elementen mit einer Faktorenladung $> 0,5$ („hoch ladende Elemente“) davon ausgegangen, dass diese in derselben Mineralphase vorkommen, oder durch denselben Prozess angereichert wurden.

Bei der Faktorenanalyse wurde als Rotationsmethode Varimax gewählt. Bei einer automatischen Faktorenwahl wurden fünf verschiedene Faktoren ermittelt, wobei der fünfte Faktor nicht genau definierbar ist. Deshalb wurde als Abbruchkriterium die Anzahl der zu extrahierenden Faktoren auf vier eingestellt.

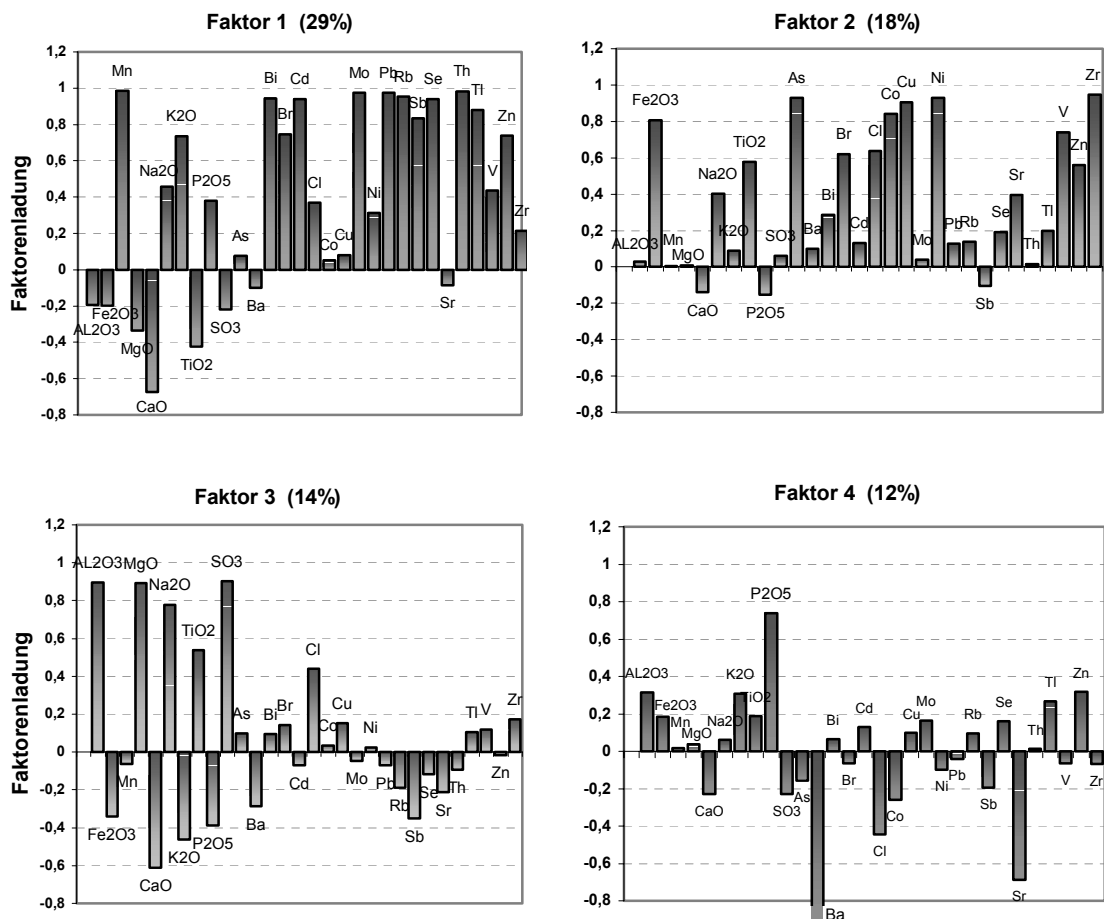


Abb. 6.2.2.1: Ergebnisse der Faktorenanalysen mit den jeweiligen prozentualen Anteilen der Faktoren. Die Faktorenladungen, dargestellt als Balkendiagramme, der hydrothermal beeinflussten Proben. Es wurde mit 16 Proben (Profil der Probe 52 CD-x, Probe 52 CD-a, sowie der Proben 18 CD und 95 CD) kalkuliert. Die numerischen Werte der rotierten Komponentenmatrix sind in **Tabelle III.2** im Anhang aufgeführt.

Es wurden die Analysedaten direkt und indirekt hydrothermal beeinflusster Manganoxid-Krusten (Gesamtgesteinsanalysen mit den allen enthaltenen Mineralphasen) mit Hilfe des

Programms SPSS, Version 9.0. einer Faktorenanalyse unterzogen. Insgesamt wurden 20 Proben ausgewählt. 12 Proben der massive Krusten *52 CD-x*, 4 Proben der massiven Kruste *52 CD-a*, sowie jeweils zwei Proben der Inkrustierungen *18 CD* und *92 CD* mit deutlich hydrothermale Anteil (nach den Ergebnissen der Geochemie und der Isotopenanalysen; vergl. Kapitel 6.2, 6.3 und Kapitel 6.4) wurden zur statistischen Auswertung herangezogen. Die Kalkulationen ergaben vier eindeutig definierbare Faktoren (Abb. 6.2.2.1) die jeweils eine Mineralphase darstellen sollen. In der vorliegenden Faktorenanalyse wird für hochladende Elemente eine Faktorenladung $\geq 0,8$ veranschlagt.

Faktor 1 stellt die **Manganfraktion** (Manganoxide) dar. Mit dieser Mineralphase sind die Elemente Mn, Bi, Cd, Mo, Pb und Rb (Faktorenladung $> 0,8$) und zu einem kleineren Teil K_2O , Br, Sb, Tl und Zn (Faktorenladung um 0,8) assoziiert. Diese Fraktion ist mit einem Faktoranteil von 29 % in der gesamten Probe vertreten.

Als Faktor 2 wurde die **Eisenfraktion** (18 % Faktoranteil) ermittelt. Das Fe zeigt schon in der Korrelationsmatrix (Tabelle II.2 im Anhang) einen gegenläufigen Trend zum Mn, was auf die Bildung einer eigenständigen Eisenphase (offenbar Fe-Hydroxide) hinweist. Fe-Hydroxide konnten allerdings mit den RDA-Daten nicht identifiziert werden (siehe Kap. 3), da diese vermutlich nicht kristallin, sondern als amorphe Phase in der Kruste vorliegen. Die vorkommenden Fe-Silikate in Form von Nontronit konnten mit der Faktorenanalyse nicht nachgewiesen werden, da Si nicht analysiert wurde.

Der dritte Faktor beschreibt mit den Elementen Al, Mg, Na, As, S und Ti offensichtlich den eingetragenen Detritus, der **vulkanoklastischen Sedimenten** entspricht. Der Faktoranteil dieser Fraktion nimmt 14 % ein.

Faktor 4 bezeichnet eine **Phosphatphase** mit P_2O_5 als dominierendes Element sowie geringen Konzentrationen an Al, K und Zn. Diese Phase (12 % Faktoranteil) wird von den Elementen Ba und Sr verdünnt, die eindeutig negativ zu dieser Fraktion korrelieren. Da hier auch CaO eine negative Ladung aufweist, stellen Ba, Sr und Ca offensichtlich die **Karbonatfraktion** dar.

6.3 Seltenerd-Element-Geochemie (REEs) der Manganpräzipitate

In diesem Kapitel werden die untersuchten Manganproben nach lokalen und lithologischen Gesichtspunkten gruppiert und in jeder Gruppe die Ergebnisse der Seltenerd-Element-Untersuchungen verglichen und diskutiert.

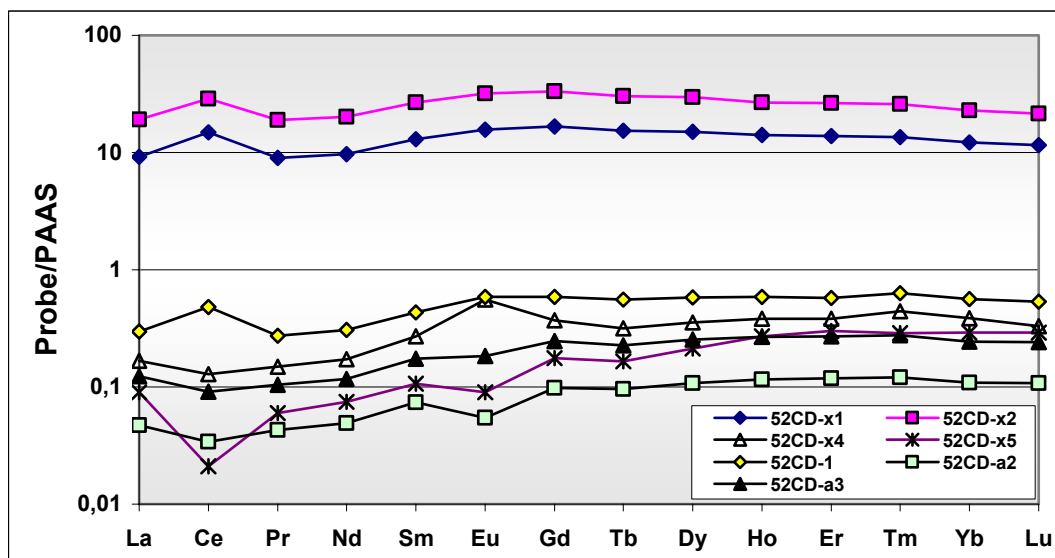


Abb. 6.3.1: Diagramm zur Darstellung der REE-Verteilung (PAAS-normiert) der massiven Krusten vom Montserrat Ridge.

Legende: äußere Krustenlagen: 52 CD-1, -x1 und -x2; innere Lagen: 52 CD-a2, -a3, -x4, -x5.

Im Diagramm (Abb. 6.3.1) wird deutlich, dass Proben mit höheren REE-Gehalten positive Ce_n-Anomalien aufweisen. Hier handelt es sich um den Krustenüberzug 52 CD-x1 und -x2 und die äußere Krustenlage 52 CD-1. Besonders die inneren Krustenlagen 52 CD-x4 und 52 CD-x5 und 52 CD-a2 und 52 CD-a3 weisen negative Ce_n-Anomalien auf, die auf eine schnelle (hydrothermale) Präzipitation hinweisen. In den inneren Krustenlagen weisen die REEs ähnlich niedrige Gehalte auf. Überdies deuten die hydrothermalen Merkmale der REE-Verteilungen auf eine schnelle Präzipitation der Manganoxide aus der hydrothermalen Lösung, da die hydrothermalen Signaturen der REEs mit zunehmender Entfernung von der hydrothermalen Austrittsstelle von Meerwasser-Signaturen überlagert werden (German et al., 1990).

In den äußeren manganoxidischen Krustenlagen 52CD-1 und insbesondere im Überzug der Kruste 52CD-x (Probe 52CD-x1 und -x2) sind die REEs wesentlich höher konzentriert als in den inneren Krustenlagen, was auf ein sehr effektives Scavenging hinweist. Hier sind auch deutlich positive Ce_n-Anomalien zu erkennen, die, in Kombination mit den hohen

REE-Konzentrationen und den niedrigen ermittelten Wachstumsraten (von 2 – 5 mm Ma⁻¹; vergl. Kapitel 6.2.1), deutlich auf eine langsame, hydrogenetische Akkumulation hinweisen (Kuhn et al., 1998). Aufgrund der offensichtlich unterschiedlichen Genesen der einzelnen Manganoxidlagen innerhalb einzelner massiven Krusten wird hier von teils hydrothermal, teils hydrogenetisch gebildeten Krusten gesprochen. Dieses Phänomen wird weiter unten anhand eines Profils durch eine einzige massive Kruste noch einmal gezeigt und diskutiert.

In einigen der Manganoxid-Lagen innerhalb der massiven Krusten ist eine deutlich negative Eu_n-Anomalie ausgebildet, die in den schnell präzipitierten (hydrothermalen) Lagen am deutlichsten zu sehen ist.

Hydrothermale Fluide zeigen in der Regel positive Eu-Anomalien (gemessen an den mittelozeanischen Rücken; Klinkhammer et al., 1994). Dieser Überschuss an Eu in den Fluiden ist darauf zurückzuführen, dass im reduzierenden hochtemperierten Milieu (wie beispielsweise in den MOR-Fluiden) das Eu im zweiwertigen Zustand vorliegt und bei Alterationsprozessen aus den Gesteinen gelaugt wird. Deshalb ist in den Fluiden Eu höher konzentriert als die restlichen REEs (Klinkhammer et al., 1994 und vergl. Kap. 4.3).

Die negative Eu_n-Anomalie in den untersuchten hydrothermalen Manganoxid-Lagen könnte auf niedrige Temperaturen der hydrothermalen Fluide unterhalb des Ozeanbodens zurückzuführen sein, wodurch eine Aufnahme und Anreicherung von reduzierten Eu (2+) gehemmt wird. Allerdings wird auch eine Fraktionierung der REEs innerhalb der mineralisierenden Fluide vor der Präzipitation der Manganoxide nicht ausgeschlossen. So könnten bereits innerhalb der oberen ozeanischen Kruste, hervorgerufen durch einsetzende Oxidationsprozesse aufgrund der Vermischung sauerstoffhaltigen Meerwassers, ein Teil der REEs und vor allem das Eu in früher präzipitierten Phasen (wie Silikate oder Fe-Oxyhydroxide) eingebaut werden (Hein et al. 1992).

Die offensichtliche Verarmung an Eu in einigen Lagen der massiven Mangankrusten (vor allem in jenen mit dem größten hydrothermalen Einfluss) kann folgende Ursache haben: wenn eine niedrigthermale Lösung Basalte oder Andesite "laugt", dann werden die Feldspäte von der hydrothermalen Alteration nicht zersetzt und bleiben weitgehend erhalten. Da in den Feldspäten – besonders im Plagioklas – Eu im Vergleich zum Gesamtgestein höher angereichert ist (Douville et al., 1999), besitzen diese eine positive Eu_n-Anomalie. Infolgedessen hat eine niedrig temperierte "Laugungslösung" eine negative Eu_n-Anomalie. Werden aus diesem Fluid Fe-Mn-Oxide oder -Oxyhydroxyde präzipitiert, dann können diese Präzipitate folglich auch nur eine negative Eu_n-Anomalie aufweisen

(Bau et al., 1997 und Bau et al., 1998). Auf diese Problematik wird im Kapitel 6.3.1 noch genauer eingegangen.

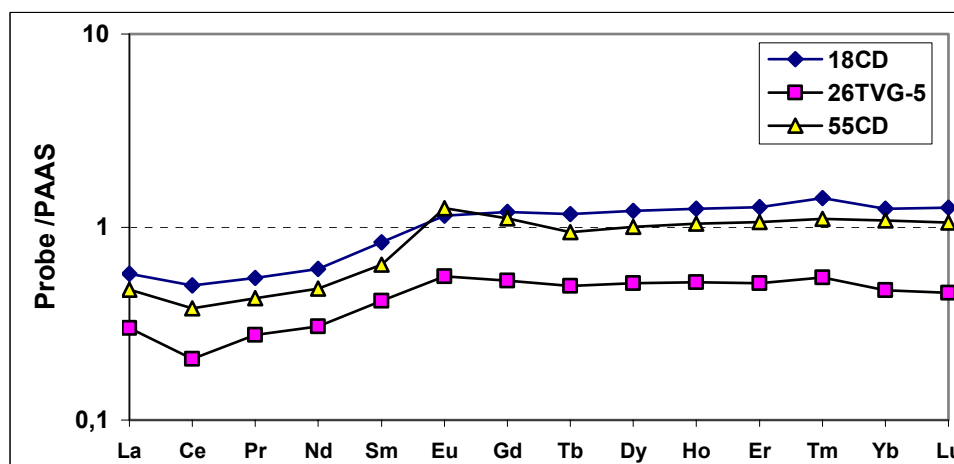


Abbildung 6.3.2: REE-Verteilung (PAAS-normiert) der Manganoxid-Inkrustierungen auf Sedimenten und konkordanter Lagen von Manganoxiden im Sediment aus dem Kahouanne Basin (*28TVG-4* bzw. *18CD*), sowie einer weiteren Manganoxid-Inkrustierungen auf kalkigem Sediment (*55CD*) vom Montserrat Ridge.

Die Manganoxid-Inkrustierungen auf Sedimenten und die konkordanten Lagen innerhalb der Sedimente weisen ähnliche REE-Gehalte auf. In ihren Verteilungen bzw. relativen Anreicherungen von Ce und Eu sind Unterschiede zu erkennen (Abb. 6.3.2). So sind in den Sedimentlagen (*18 CD*) und in den Inkrustierungen (*55 CD*) mit ihren etwas höheren REE-Gehalten nur schwach negative Ce-Anomalien ausgebildet. Demnach wird hier nicht von einer rein hydrogenetischen Bildung (Akkumulation der REEs aus der Wassersäule an die Manganoxidoberflächen) ausgegangen. Die Inkrustierung *26 TVG-5* weist eine relativ deutlich negative Ce_n-Anomalie auf. Diese rund 8 mm mächtige Manganoxidlage liegt auf einem nontronithaltigem Sediment auf. Offenbar wurden bei ihrer Bildung aufgrund der relativ hohen ermittelten Wachstumsraten (es wurden mit der Co-Formel etwa 580 mm pro Mio. Jahre berechnet, vergl. Kapitel 6.2.1) und den überdurchschnittlich hohen Gehalten von Cu und Zn (369 ppm Cu und 244 ppm Zn; vergl. Kap. 6.2 und Tab. 4.1) Partikel aus einer hydrothermalen Wolke eingebaut. Hier handelt es sich also um indirekt hydrothermale Manganpräzipitate. Eine genaue Einteilung der untersuchten Präzipitate in direkt- und indirekt-hydrothermale wird weiter unten vorgenommen.

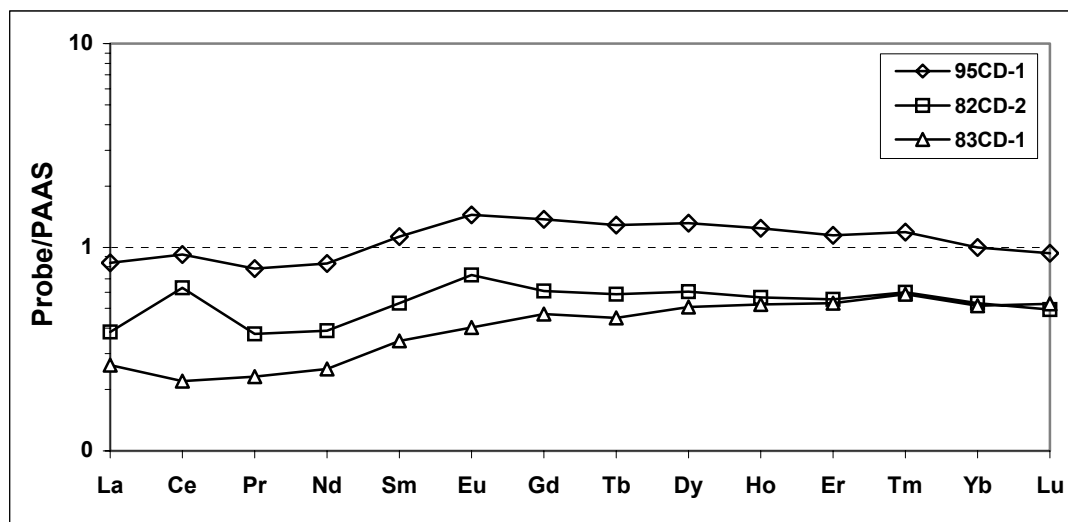


Abbildung 6.3.3: REE-Verteilung (PAAS-normiert) der Manganoxid-Inkrustierungen auf Sedimenten westlich von Dominica (Areal 2, 82 CD-2 und 83 CD-1), sowie in der Matrix eines Konglomerats westlich von St. Lucia (Areal 3, 95 CD-1).

Beim Vergleich der REE-Verteilungsmuster zwischen drei verschiedenen Proben von Mn-Inkrustierungen auf tonigen und kalkreichen Sedimenten aus dem Bereich westlich von Dominica und St. Lucia ist eine deutlich positiv ausgebildete Ce_n -Anomalie in der Probe 82 CD-2 ausgebildet (Abb. 6.3.3). In Probe 95 CD-1 ist eine positive Ce_n -Anomalie nur angedeutet während in Probe 83 CD-1 keine Ce_n -Anomalie zu erkennen ist. In den Mustern der drei dargestellten Proben wird eine relative Anreicherung der HREE_n zu den LREE_n deutlich, wie sie auch bei der REE-Verteilung im Meerwasser zu erkennen ist. Diese Fraktionierung, im Zusammenhang mit positiven Ce_n -Anomalien, ist typisch für rein hydrogenetisch gebildete Manganpräzipitate (Elderfield, 1988; Hein et al., 1990, 1997, Kuhn et al., 1998). Demzufolge wurden die Inkrustierungen 83 CD und 95 CD rein hydrogenetisch gebildet.

Die relativen Anreicherungen der Elemente Ce und Eu sind in den Proben individuell verschieden und spiegeln deren Entstehung (Ablagerungsmechanismen, -zeitraum und -milieu, etc.) wider. Rechnerisch wird die Ce_n -Anomalie definiert als:

$$Ce/Ce^* = Ce_n / ((La_n + Pr_n) / 2)$$

Analog dazu definiert sich die Eu_n -Anomalie als:

$$Eu/Eu^* = Eu_n / ((Sm_n + Gd_n) / 2)$$

Proben mit einer positiven Ce_n -Anomalie ($Ce/Ce^* > 1$) deuten mit zunehmendem Ce-Überschuss auf eine Aufnahme der Seltenerd-Elemente sowie anderer Spurenelemente aus dem Meerwasser (Bau et al., 1996; Kuhn et al., 1998). Zum Vergleich eignet sich das Element Co besonders gut, da dies ebenfalls aus der Wassersäule an Manganoxide adsorbiert wird (Halbach et al. 1988; Hein, 1990; Usui et al., 1997).

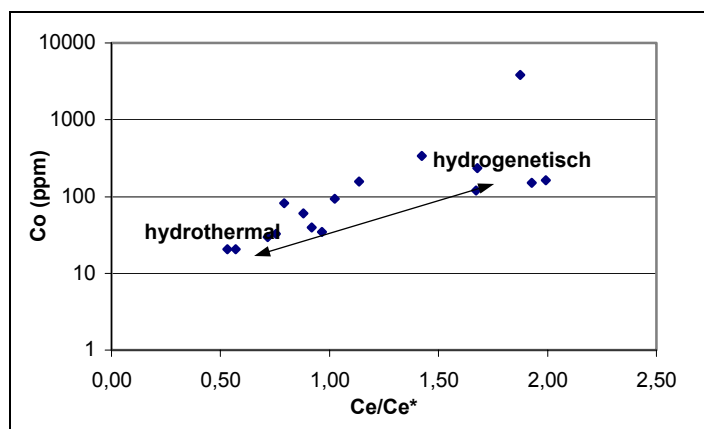


Abbildung 6.3.4: Darstellung der Korrelation zwischen der Co-Konzentration und der Ce-Anomalie

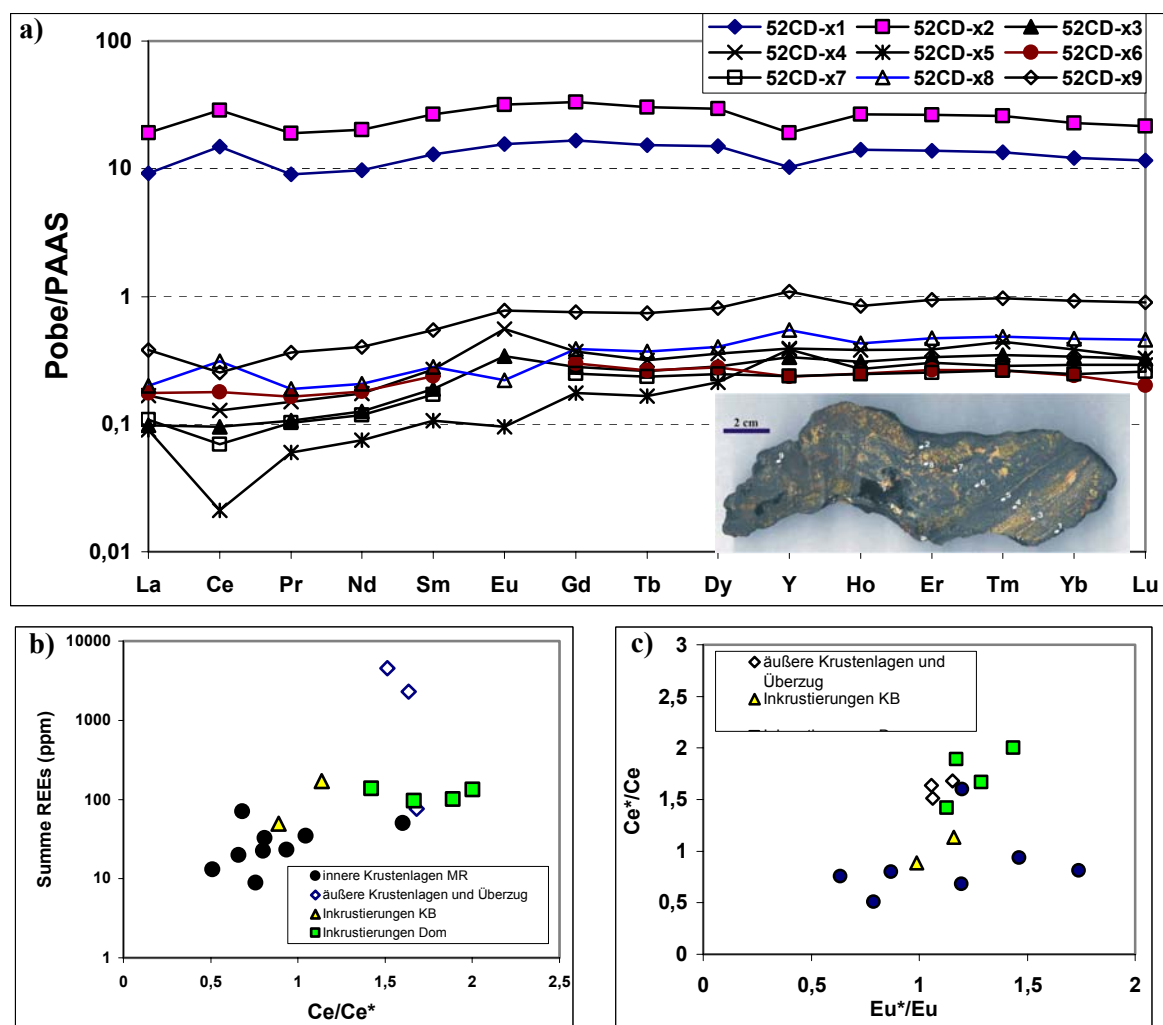
In der Abb. 6.3.4 wird die positive Korrelation zwischen den Co-Gehalten und der Ce_n -Anomalie in den beprobten Mangan-Präzipitaten deutlich (Korrelationskoeffizient $R^2 = 0,71$). Proben mit einer positiven Ce_n -Anomalie ($Ce/Ce^* > 1$) zeigen in der Regel Co-Gehalte > 100 ppm. Auch dies

ist ein Effekt des oxidativen Scavenging, da Co sich bei der Adsorption an die Manganoxide ähnlich verhält wie Ce. Bei den Proben mit niedrigen Co-Gehalten und einer negativen Ce_n -Anomalie wird davon ausgegangen, dass Ce und Co nur durch beigemengtes Meerwasser in die hydrothermalen Fluide eingebracht wurde. Demzufolge ist auch die Wechselbeziehung der Elemente Ce und Co in ihren Gehalten in den untersuchten Präzipitaten gut zu sehen ($R^2 = 0,78$). Der Datenpunkt mit dem extrem hohen Co-Gehalt (2400 ppm Co) entspricht der Probe 52CD-x1 (hydrogenetischer Überzug auf der massiven Kruste 52 CD-x).

Wie die Seltenerd-Elemente (außer Ce) tritt das Element Yttrium (Y) im niedrig temperierten, oxidierenden Milieu ebenfalls als dreiwertige Spezies auf. Die REEs (außer Ce und Eu) sowie das Y werden als nicht-redoxsensitive Elemente bezeichnet (Kuhn et al., 1998). Aufgrund der gleichartigen physikochemischen Eigenschaften der REEs und des Yttriums wird ihr Verhalten durch dieselben Prozesse bedingt.

In der Probe 52 CD-x wurden entlang einer Profillinie (siehe Abb. 4.4.1 im Kapitel 4.4.1) einzelne Manganoxidlagen auf ihre REE-Gehalte + Y untersucht. Das Y wurde im Verteilungsdiagramm der REEs zwischen Dy und Ho integriert, da die Größe des

Ionenradius von Y zwischen die Radien dieser beiden Elemente fällt (Bau et al. 1996). Im Folgenden werden die REEs und Y als REY bezeichnet.



Abbildungen 6.3.5 a: PAAS-normierte Verteilungsmuster der Seltenerd-Elemente + Yttrium (REY) der verschiedenen Manganoxidlagen entlang einer Profillinie der massiven Kruste 52 CD-x vom Montserrat Ridge (siehe Bild). **Abb. 6.3.5 b:** die Ce-Anomalie (als Ce/Ce*) gegen die Summe der REEs und **Abb. 6.3.5 c:** die Eu-Anomalie gegen die Ce-Anomalie der Inkrustierungen aus dem Kahouanne Basin (KB) und westlich von Dominika (Dom) sowie der inneren und äußeren Krustenlagen vom Montserrat Ridge (MR).

Im Diagramm (Abb. 6.3.5 a) ist der Wechsel der Ce_n -Anomalie von negativ nach positiv besonders auffällig. Zwischen der Ce-Anomalie und den Gehalten der REEs ist in den Manganpräzipitaten eine positive Korrelation zu erkennen (Abb. 6.3.5 b), d.h. bei negativen Ce-Anomalien sind die REE-Gehalte relativ niedrig, was ein typisch hydrothermales Merkmal ist. Die Ce-Anomalie korreliert positiv mit der Eu-Anomalie in den Manganpräzipitaten was darauf hinweist, dass die hydrothermalen Präzipitate zum Teil

auch negative Eu_n -Anomalien aufweisen, was auf die Temperatur des hydrothermalen, mineralisierenden Fluids zurückzuführen ist (siehe Kapitel 6.3.1).

In Abb 6.3.5 a sind die Variationen der Y-Gehalte relativ zu den REEs zu erkennen. Die inneren Krustenlagen (52 CD-x5, -x8 und -x9) zeigen positive Y-Anomalien. Deutlich ausgeprägt sind die negative Y_n -Anomalie in den Proben 52 CD-x1 und -x2 des hydrogenetischen Überzuges der massiven Kruste. Y wurde nicht im gleichen Maße an die Oberflächen der Manganoxide adsorbiert wie die REE's und so von diesen entkoppelt. Dies ist ein Effekt der schwächeren Oberflächenkomplexierung von Y im Gegensatz zum Ho (Bau et al., 1998). Es stellte sich hier während des Scavenging von Y an die Manganoxide ein Gleichgewicht zwischen der Manganoxidoberfläche und dem Meerwasser rascher ein als bei der Adsorption der REEs.

Die Anreicherung von Yttrium in Mangan- oder Eisenpräzipitaten steht demnach – analog zu den REEs – in engem Zusammenhang mit der Wachstumsgeschwindigkeit, d.h. der Adsorption (Scavenging) an die Oberflächen der Mn- oder Fe-Oxide (Bau et al., 1997; Douville et al. 1999).

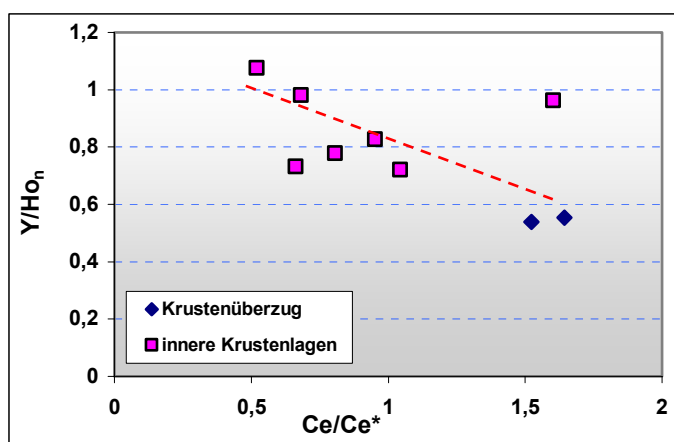


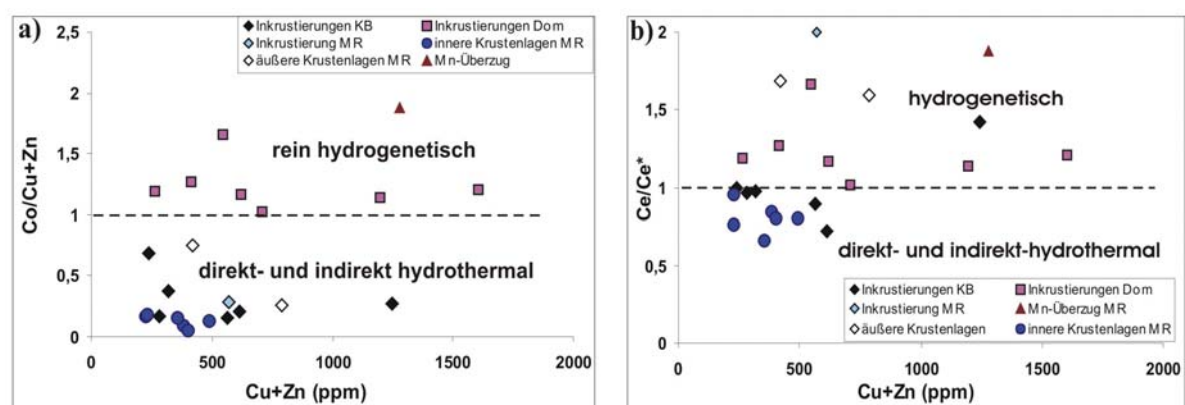
Abb. 6.3.6: Diagramm Ce/Ce^* gegen Y/Ho (C1-normiert) einzelner Manganoxidlagen der massiven Kruste 52CD-x mit Trendlinie der Korrelation. Der Korrelationskoeffizient (R^2) beträgt **-0,61**.

Um die Beziehung zwischen der Wachstumsgeschwindigkeit und der Fraktionierung von Y und Ho innerhalb der Probe 52 CD-x zu veranschaulichen, wurde als Indikator eines hydrothermalen Einflusses die Ce-Anomalie (Ce/Ce^*) zum Vergleich herangezogen. In Abbildung 6.3.6 wird eine negative Korrelation zwischen den Y/Ho -Verhältnissen und

der Ce-Anomalie deutlich, d.h. bei zunehmender Präzipitationsdauer wird mehr Ho als Y in die Kruste eingebaut. Das bedeutet, dass während des Scavenging-Prozesses, bei der Adsorption der REEs aus dem Meerwasser, im Laufe der Zeit die Fraktionierung von Y zu seinem chemischen Zwilling Ho zunimmt. Ein hoher Fraktionierungsgrad von etwa $\leq 0,6$ zwischen diesen beiden Elementen weist auf eine hydrogenetische Bildung, wie dies in den Proben 52 CD-x1 und -x2 des manganoxidischen Überzugs der Kruste zu beobachten ist.

Ist keine Fraktionierung zwischen diesen beiden Elementen zu verzeichnen, kann von einer direkt-hydrothermalen Bildung der jeweiligen Krustenlage ausgegangen werden. Dies ist in drei der im Diagramm (Abb. 6.3.5 a) dargestellten Krustenlagen der Fall.

Die Unterschiede in den Verteilungen und Anreicherungen der Seltenerd-Elemente innerhalb weniger Millimeter Krustentiefe sind beträchtlich. Es ist offensichtlich, dass die REEs der inneren Krustenlagen (52 *CD-x3* bis *-x9*) vollkommen andere Merkmale aufweisen als jene der Krustenoberfläche. So steht außer Frage, dass der innere Krustenbereich anderen Bildungsmechanismen unterworfen war als die Oberfläche. Anknüpfend an die Diskussion der mineralogischen Merkmale (siehe Kapitel 6.1), wird hier eine Krustenbildung in zwei Phasen postuliert: **direkt hydrothermal**, als initiale Präzipitation aus einem hydrothermalen Fluid, innerhalb oder auf der obersten Lagen des Sediments. Danach erfolgten Verdrängungs- und Austauschreaktionen des hydrothermalen Fluids mit den vorhandenen Karbonaten (vergl. Kap. 4.1 und Abb. 4.3). Durch Erosion oder sich ändernde ozeanographische Verhältnisse (Änderung der Bodenströmungen) gelangte anschließend die gebildete Kruste an die Oberfläche des Meeresbodens und stand fortan im Kontakt mit dem Meerwasser. Ab diesem Zeitpunkt erfolgte ausschließlich eine kontinuierliche Präzipitation (bis rezent) der Manganoxide aus dem Meerwasser, ein **hydrogenetisches** Wachstum.



Abbildungen 6.3.7: Diagramme des Verhältnisses $\text{Co}/\text{Cu}+\text{Zn}$ bzw. der Ce_n -Anomalie (Ce^*/Ce ; PAAS-normiert) gegen die Summen der Elemente $\text{Cu} + \text{Zn}$ der verschiedenen Typen von Manganpräzipitaten vom Montserrat Ridge (MR), aus dem Kahouanne Basin (KB) und westlich von Dominika (Dom; hier ist auch eine Inkrustierung westlich von St. Lucia enthalten).

Um die Proben in direkt- und indirekt-hydrothermale (aszendent- und kurzfristig deszendente-hydrothermale) Präzipitate zu untergliedern wurde das Verhältnis $\text{Co}/\text{Cu}+\text{Zn}$

gegen die Gehalte Cu+Zn gegenübergestellt (Abb. 6.3.7 a). Die Ce_n -Anomalie, als eindeutiger Nachweis einer hydrothermalen Bildung (mit $Ce^*/Ce < 1$) wurde ebenfalls mit der Summe der Elemente Cu+Zn verglichen (Abb. 6.3.7 b). Bei einem Verhältnis $Co/Cu+Zn > 1$ wird von einer rein hydrogenetischen Bildung ausgegangen, da Co zum größten Teil aus dem Meerwasser an die Manganoxide adsorbiert wird und nur in sehr geringen Mengen hydrothermal eingetragen wird (Hein et al., 1997, 1999). Erhöhte Gehalte der Elemente Cu und Zn ($\sum Cu+Zn > 500$ ppm) in Manganoxiden mit typisch hydrothermalen Merkmalen (mit $Ce^*/Ce < 1$) sind auf eine Präzipitation aus einer hydrothermalen Wolke zurückzuführen. In beiden Diagrammen fallen die Proben *18 CD*, *26 TVG*, *26 TVG-1*, *26 TVG-5* und *28 TVG* aus dem Kahouanne Basin (KB) in den direkt- und indirekt-hydrothermalen Bereich (aszendent- und kurzfristig deszendente hydrothermal). Demnach sind in die Präzipitate aus diesem Bereich Partikel aus einer hydrothermalen Wolke (plume fall-out particle) eingebaut worden. Die Probenlokalitäten im Kahouanne Basin befinden sich sehr nahe an einer aktiven Störungszone (die "shoe rock spur" siehe Kapitel 1.3 und Abb. 1.2). Hier konnten offensichtlich hydrothermale Fluide austreten, woraus Partikel in die Mn-Präzipitate eingebaut wurden. Wegen ihrer hohen Zn- und Cu-Werte mit bis zu 1045 ppm Zn und 560 ppm Cu, der positiven Ce_n -Anomalien und den $Co/Cu+Zn$ -Verhältnissen > 1 werden die Inkrustierungen von Dominica und St. Lucia als rein hydrogenetische Präzipitate interpretiert.

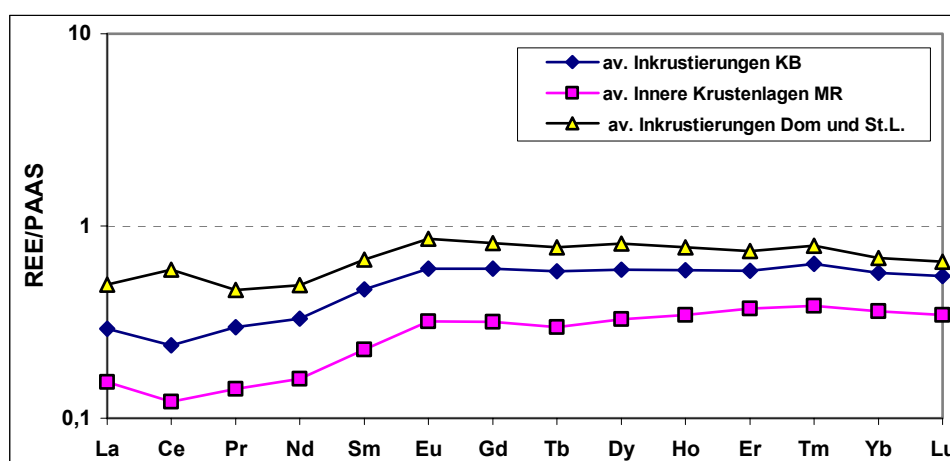


Abbildung 6.3.8: Diagramm der durchschnittlichen REE-Verteilungen (PAAS-normiert) in den Manganpräzipitaten aus den Arbeitsbereichen Kahouanne Basin (KB), Montserrat Ridge (MR) und westlich von Dominika (Dom).

Beim Vergleich der Gehalte und Verteilungen der REEs in den Präzipitaten aus den verschiedenen Arbeitsgebieten sind deutliche Unterschiede zu erkennen (Abb. 6.3.8). Die

inneren Krustenlagen der massiven Krusten vom MR zeigen generell niedrigere Σ REE-Gehalte (bis 50 ppm) und negative Ce_n -Anomalien. Dies deutet auf eine aszendente hydrothermale Bildung dieser Krustenlagen, in unmittelbarer Nähe zur hydrothermalen Austrittsstelle. In den Inkrustierungen aus dem KB sind die REE-Gehalte etwas erhöht (Σ REE-Gehalte bis 100 ppm), jedoch sind auch hier negative Ce_n -Anomalien ausgebildet, was auf eine kurzfristig deszendente hydrothermale Bildung deutet, auf die Anwesenheit von plume-fall-out-Partikeln in den Präzipitaten. In den Inkrustierungen von Dominica ist eine positive Ce_n -Anomalie bei vergleichsweise hohen REE-Gehalten zu erkennen, was auf eine rein hydrogenetische Bildung schließen lässt.

Dies bestätigt die Ergebnisse der Nebenelement-Gehalte und -Verteilungen in den Präzipitaten der verschiedenen Arbeitsbereiche, so dass

- die innere Krustenlagen der massiven Krusten vom Montserrat Ridge als **aszendente-hydrothermale** Manganpräzipitate
- die Mn-Inkrustierungen und schichtgebundenen Mn-Lagen aus dem Kahouanne Basin als **kurzfristig deszendente-hydrothermale** Präzipitate und
- die Inkrustierungen aus Dominica und St. Lucia als **rein hydrogenetische** Präzipitate

definiert werden.

6.3.1 Identifizierung des mineralisierenden Fluids mit Hilfe der Seltenerd-Element-Anreicherungen

Mit bestimmten Verteilungsmerkmalen der REEs in hydrothermalen Präzipitaten ist es möglich, die physikalisch-chemischen Eigenschaften des mineralisierenden Fluids zu bestimmen. So wird beispielsweise die Fraktionierung der LREEs zu den HREEs durch die Temperatur des mineralisierenden Fluids gesteuert (Mills et al. 2001). Diese Fraktionierung wird durch das Verhältnis Nd_n/Yb_n ausgedrückt. Zur Kalkulation dieser Parameter werden die Chondrit-normierten Werte (gekennzeichnet durch „cn“) herangezogen (vorgeschlagen von Mills et al., 2001), da offensichtlich ein erheblicher Anteil der Seltenerd-Elemente in den hydrothermal beeinflussten Proben durch Fluid/Gesteins-Wechselwirkungen (Laugung) aus den vulkanischen Gesteinen im Untergrund stammen.

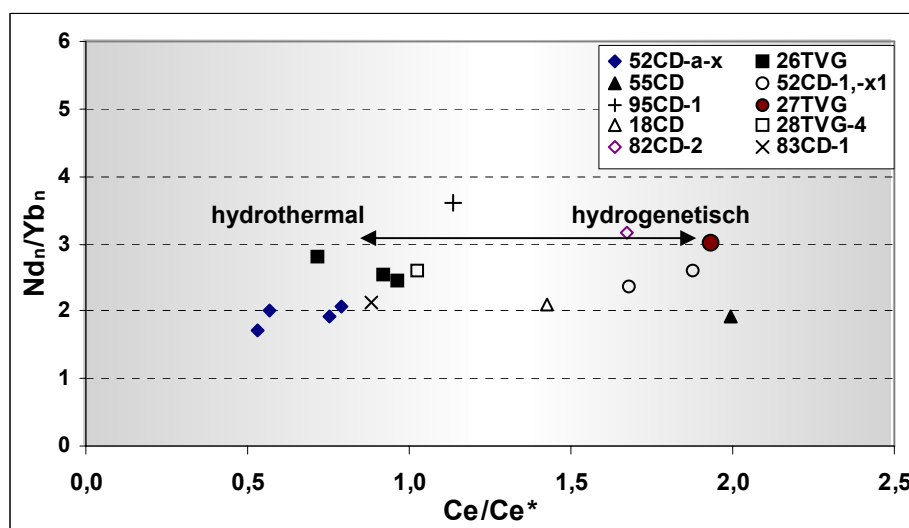


Abbildung 6.3.9: Diagramm zur Darstellung der Parameter Nd_n/Yb_n (normiert nach C1-Chondrit) gegen Ce/Ce^* (verändert nach Mills et al., 2001). Die REE-Konzentrationen, die Werte der Ce_n -Anomalien sowie der Fraktionierungsgrad sind in Tabelle II.2 im Anhang aufgeführt.

Legende: 18 CD: schichtgebundene Mn-Oxid-Lage KB; 52 CD-a-x: innere Krustenlagen MR; 52 CD-1-x1: äußere Krustenlagen MR; 55 CD: Inkrustierung MR; 82 CD, 83 CD: Inkrustierungen Dom. Im Diagramm sind auch nontronithaltige Sedimente (26 TVG und 27 TVG), sowie Manganoxid-Krusten mit hohem Nontronit-Anteil (bis zu 20 Gew.% Fe in Probe 28 TVG-4) enthalten.

Da im Hydrothermalbereich das Nd_{cn}/Yb_{cn} -Verhältnis nur in einer Probe 3 leicht übersteigt (diese Zahl wurde von Mills et al., 2001 für niedrig temperierte Präzipitate vorgeschlagen) und die verbleibenden Proben des hydrothermalen Bereiches ein ähnliches Verhältnis wie die Proben des hydrogenetischen Bereiches aufweisen (Abb. 5.3.9), wird von einem sehr niedrigtemperierten Fluid ($< 30^\circ C$ bei der Mn-Präzipitation) ausgegangen. Die

Mischungsverhältnisse Meerwasser/Fluid bei der Präzipitation der Manganoxide lagen nur in den inneren, hydrothermalen Krustenlagen mit bis zu 3:1 sehr niedrig und den äußeren Krustenlagen steigen sie sehr stark an. In den Inkrustierungen von Dominika und St. Lucia liegen reine Meerwasserpräzipitate vor. Zur Kalkulation des hydrothermalen Anteils in den Manganpräzipitaten sei auf Kapitel 6.4.2.1 der Isotopen verwiesen.

Besonders wichtig für die chemische Zusammensetzung der hydrothermalen Fluide sind allerdings die physikalischen und chemischen Bedingungen während der Fluid-Gesteins-Wechselwirkungen im Untergrund, wie die Redox-Bedingungen, der pH-Wert und die Fluidtemperatur.

Die Möglichkeit einer annähernd quantitativen Ermittlung der Temperatur des mineralisierenden (hydrothermalen) Fluids während der Gesteinslaugung besteht in einem direkten Vergleich der REE-Gehalte in den hydrothermalen Manganoxiden mit den REE-Gehalten in den beprobten Vulkaniten. Hierzu wurden Basalte, die in der Nähe der massiven Krusten beprobt wurden, auf ihre REE-Gehalte untersucht und anschließend mit den REE-Verteilungen verschiedener Manganoxidlagen der vorwiegend hydrothermal gebildeten Mangankrusten *52 CD-1* und *52 CD-x* verglichen.

Zum Vergleich wurden zwei Basalt-Proben und eine Andesit-Probe aus dem Kahouanne Basin herangezogen, da in unmittelbarer Nähe der Probenlokalitäten der massiven Krusten am Montserrat Ridge keine Vulkanite beprobt werden konnten. Nach den Ergebnissen der Vulkanituntersuchungen (Kapitel 2.2) und nach den Daten von White et al. (1986) und Macdonald et al. (2000) sind Basalte, basaltische Andesite und Andesite auch die hauptsächlich vertretenen Basement-Vulkanite um die Insel Montserrat (vergl. Kapitel 2.2).

Tabelle 6.3: Gehalte der Seltenerd-Elemente in Basalten des Kahouanne Basins.

Vulkanite (ppm)	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
24CD-IV	11,3	28,9	3,29	13,5	2,9	0,91	2,35	0,32	1,86	0,37	1,07	0,15	0,93	0,15
35CD-I	9,18	21,9	2,71	11,3	2,58	0,75	1,95	0,27	1,66	0,32	0,87	0,14	0,85	0,13
24CD-a	11,6	29,8	3,36	14	3,13	0,98	2,35	0,34	2	0,39	1,03	0,16	1,02	0,15
Mittelwert	10,69	26,86	3,12	12,93	2,87	0,88	2,22	0,31	1,84	0,36	0,99	0,15	0,93	0,14

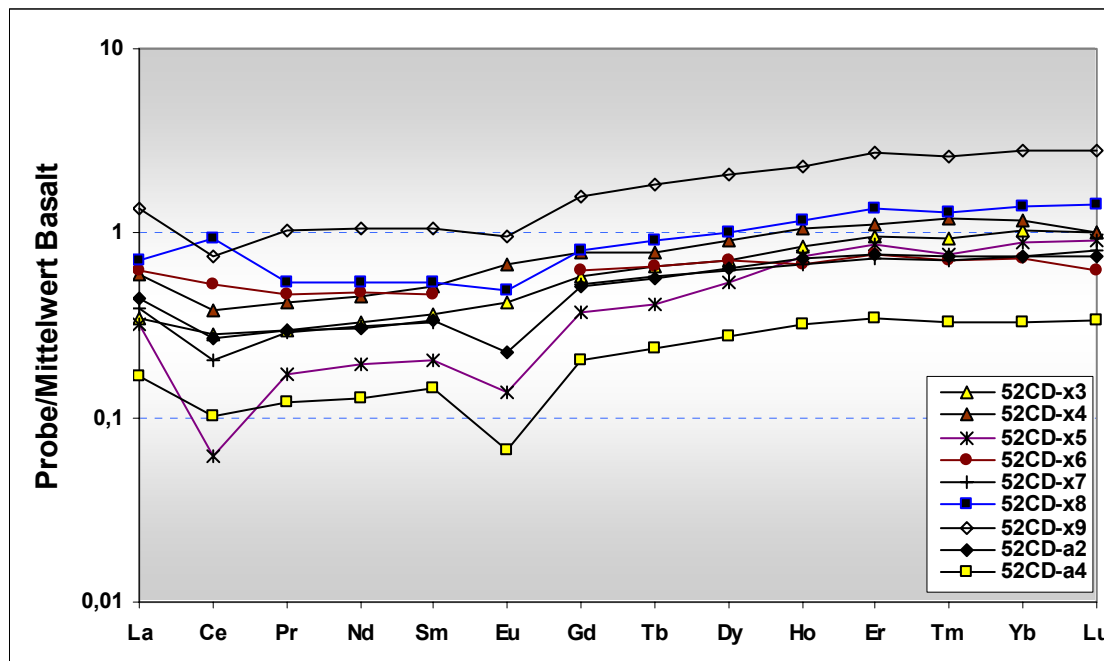


Abbildung 6.3.10: REE-Verteilungsdiagramm der inneren Lagen der massiven Kruste 52 CD-a (52 CD-a1, -a4) und 52 CD-x5 bis -x9, normiert auf einen Durchschnittswert der REE-Gehalte von Basalten (Proben 24CD-IV, 24CD-a) und eines Andesits (35CD) aus dem Kahouanne Basin (siehe Tabelle 6.3). In den Proben 52 CD -x6 und -x7 konnte aufgrund von Überlagerungen mit erhöhten Ba-Werten Eu nicht gemessen werden.

Die Verteilungsmuster (Abb. 6.3.10) zeigen generell niedrigere Gehalte der REEs in den Manganpräzipitaten mit einer HREE_n-Anreicherung im Vergleich zu den Basalten. Auffallend sind die deutlich negativen Eu_n-Anomalien in einigen der Krustenlagen (besonders in den Proben 52 CD-a2, 52 CD-a4 und 52 CD-x5). Bei einer Fluid-Gesteins-Wechselwirkung verursacht das hydrothermale Fluid durch eine fortschreitende Zerstörung der gesteinsbildenden Minerale eine variierende Freisetzung von Eu²⁺-Ionen (Eu ist durch die Substitution von Ca²⁺ durch Eu²⁺ besonders im Plagioklas angereichert; Douville et al., 1999), die mit der Lösung abtransportiert werden. Die Konzentration von Eu im hydrothermalen Fluid wird also im wesentlichen durch die Alteration von Plagioklasen im Untergrund gesteuert. Allerdings werden durch das hydrothermale Fluid zuerst die Glasbestandteile in der Matrix gelöst. Dort sitzt, besonders an den Korngrenzen der Minerale, der größte Anteil der REEs, die während der Kristallisation nicht in die gesteinsbildenden Minerale des Basalts eingebaut wurden (da sie nicht auf die jeweiligen

Gitterplätze der Mineralstruktur passen). Im Laufe der Kristallisation wird also ein großer Teil der REEs vor den sich bildenden Mineralen „hergeschoben“ und reichert sich um dessen Korngrenzen in der Matrix an (Bau et al., 1998). Bei einer hydrothermalen Alteration der Vulkanite wird erst die Matrix zerstört und die enthaltenen Elemente werden vom hydrothermalen Fluid abtransportiert. Bei sich ändernden physikochemischen Bedingungen werden sie wieder aus der Lösung ausgefällt und bilden neue Minerale.

Offensichtlich ist das Eu^{2+} nicht wie die dreiwertigen REEs aus dem Gestein gelöst worden. Demnach war die Temperatur des laugenden Fluids nicht hoch genug (und das Fluid war auch nicht reduzierend genug) um die Mineralstrukturen aufzubrechen und das reduzierte Eu aus den relativ alterationsresistenten Plagioklasen zu lösen.

Douville et al. (1999) untersuchten hydrothermale Fluide an verschiedenen hydrothermalen Systemen in der Tiefsee und stellten die ermittelten REE-Gehalte der Präzipitate jenen des umgebenden vulkanischen Gesteins und im Besonderen der enthaltenen Plagioklase gegenüber. In seinen Diagrammen zeigten Fluide, die die Gesteine mit einer Temperatur von über 300°C laugten positive Eu_n -Anomalien. Nach Zierenberg et al. (1995) beginnt mit einer Temperatur von $220 - 250^{\circ}\text{C}$ die Alteration von gesteinsbildenden Mineralen wie Plagioklas im Basalt. Demnach muss die Temperatur des hydrothermalen Fluids, aus dem ein Teil der untersuchten Manganoxide präzipitierten, bei der Gesteinslaugung im Untergrund unter 220°C gelegen haben.

Die massiven Mangankrusten waren offensichtlich verschiedenen Bildungsprozessen unterworfen; direkt (aszendent-)hydrothermal (innere Krustenlagen) und hydrogenetisch (Krustenüberzug). Die REE-Verteilungen zeigen deutlich hydrothermale und hydrogenetische Merkmale. Es wird an einer scharf definierten Grenze (oft ein Erosionshorizont) ein deutlich hydrothermales Wachstum, das in unmittelbarer Nähe einer hydrothermalen Austrittsstelle erfolgte, von einem hydrogenetischen (aus der Wassersäule) abgelöst. Offensichtlich kam es während der Krustengenese zu einer Veränderung der äußeren geochemischen Bedingungen, die ein verändertes Krustenwachstum bewirkten. Dieses Ereignis wurde offenbar durch ozeanographische Prozesse bedingt. Eine dünne, noch nicht verfestigte Sedimentlage, die die Krusten überlagerte, wurde von den Bodenströmungen weggespült, so dass fortan die Kruste im direkten Kontakt mit dem sauerstoffreichen Meerwasser stand.

6.4 Isotopengeochemie der Manganpräzipitate

6.4.1 Beryllium

Mit den Ergebnissen der ^9Be -Konzentrationen sowie den $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$ -Verhältnissen als Funktion der Mächtigkeiten, bzw. der Krustentiefe, ist es möglich die Wachstumsraten und das Alter der einzelnen untersuchten Krustenlagen zu bestimmen.

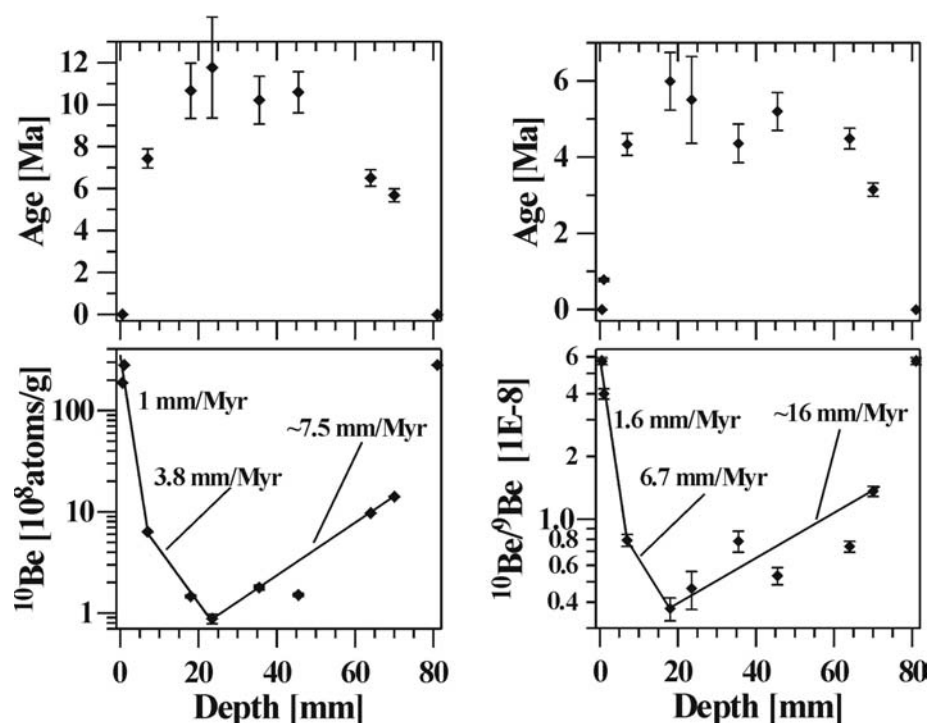


Abbildung 6.4.1.1: Diagramme der ^{10}Be -Daten, bzw. der $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$ -Verhältnisse gegen die Krustentiefe (in mm) der Kruste 52CD-x. Die Proben 52CD-x3 bis -x9 (von 7 bis 70 mm Krustentiefe) sind die inneren, hydrothermal gebildeten Krustenlagen.

In den Diagrammen (Abb. 6.4.1.1) wie in der Tabelle 4.5 im Kapitel 4.4 wird deutlich, dass unterhalb der Krustenoberfläche (> 2 mm Krustentiefe) die Be-Konzentration, wie auch die Verhältnisse $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$ drastisch abnehmen. Bei einer Datierung, die rein auf den radioaktiven Zerfall von ^{10}Be basiert, würde das maximale Alter bei 23 mm Krustentiefe $11,8 \pm 2,4$ Ma betragen. Die resultierenden Wachstumsraten der ^{10}Be -Berechnungen sind in den Oberflächenproben 1-4 mm/Ma (52 CD-x1, -x2) und bis 7 mm/Ma im unteren Krustenteil, was im Bereich eines hydrogenetischen Wachstums liegt (Hein et al., 1997). Für diesen Teil der Kruste decken sich die Resultate der ^{10}Be -Berechnungen mit den

Ergebnissen der Berechnungen mit der Co-Formel (vergl. Kap. 6.2.1). Die Be-Anreicherungen liegen in der Krustenoberfläche bis zum Faktor 40 höher gegenüber der inneren Krustenlage bei 23 mm. Dies ist auf den Verdünnungseffekt im hydrothermalen Fluid zurückzuführen.

Nach den Berechnungen der Wachstumsraten und des Alters auf Basis der $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$ -Isotopenverhältnisse würde das Maximalalter der inneren Krustenlagen bei 18-23 mm bei 6 ± 1 Ma liegen. Jedoch liegen die Wachstumsraten für diesen Krustenteil immer noch im Bereich für hydrogenetische Krusten. Niedrige $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$ -Isotopenverhältnisse werden allerdings nicht ausschließlich dem Alterseffekt zugeschrieben, sondern können auch durch den hydrothermalen Eintrag von Be verursacht werden. Während der Eintrag in den Ozean von ^{10}Be durch hydrothermale Fluide, die die lokalen Gesteine (die möglicherweise geringe Gehalte von ^{10}Be aufweisen) laugten, vernachlässigbar ist, ist der hydrothermale Eintrag von ^9Be erheblich und durchaus zu berücksichtigen. Nach Bourlés (1991) und Seyfried (2003) beinhalten hydrothermale Fluide durchschnittlich dreimal mehr ^9Be als das umgebende Meerwasser. Dies könnte eine Erklärung für die niedrigen $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$ -Verhältnisse der inneren Krustenlagen sein. Aus diesem Grund werden die hier berechneten $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$ -Alter als Maximalalter eingestuft. Zudem zeigen die manganoxidischen Lagen mineralogische Merkmale eines nicht kontinuierlichen Wachstums (vergl. Kap. 4.1), sondern dass das Krustenwachstum durch hydrothermale Schübe begünstigt, bzw. bei fehlender hydrothermalen Aktivität, gehemmt wurde (Wachstumspausen). Die berechneten Wachstumsraten nach der Co-Formel fallen viel höher aus als die ^{10}Be -Kalkulationen (vergl. Kap. 6.1.3), was ebenfalls darauf zurückzuführen ist, dass auch Co zum Teil hydrothermalen Ursprungs ist. Demnach ist es sehr wahrscheinlich, dass die $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$ -Datierungen eher hydrothermale Zyklen in der Vergangenheit repräsentieren, als dass sie das Produkt eines kontinuierlichen Wachstums anzeigen.

Betrachtet man das Alter des jungen vulkanischen Basements – des Untergrundgesteins der Mangan-Präzipitate, so ergeben sich zusätzliche Einschränkungen bezüglich des berechneten Krustenalters: Das Maximalalter des Soufriere-Hills-Vulkans, dem jüngsten Teil der nahegelegenen Insel Montserrat beträgt 1,6 Millionen Jahre (vergl. Kap. 2.2). Die ältesten Gesteine des inneren Inselbogens sind Andesite im nordwestlichen Teil mit $4,5 \pm 0,5$ Millionen Jahre (Bouysse et al., 1990), während Gesteine >5 Ma am inneren Inselbogen nicht ausfindig gemacht werden konnten. Die ältesten Formationen des

zentralen und nördlichen Inselbogens bilden Laven und Brekzien an der Ostküste von Dominica. Diese Gesteine wurden von Martin-Kaye (1969) mit der K-Ar-Methode auf das obere Miozän datiert. Im Norden wird vermutlich der gesamte miozäne Inselbogen vom rezenten Bogen überlagert. Demnach sind die Meeresbodengesteine nahe der Insel Montserrat vermutlich einige Millionen Jahre älter als die Inselgesteine, was in guter Übereinstimmung mit den $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$ -Datierung ist und darauf hinweist, dass die hydrothermale Aktivität in den ältesten Teilen der Kruste im Zusammenhang mit der Bildung des Basements stand. Wenn man allerdings den hydrothermalen Eintrag von ^9Be während der aktiven Bildung der manganoxidischen Präzipitate berücksichtigt, ist es sehr wahrscheinlich, dass die hydrothermal gebildeten Lagen der Kruste weitaus jünger sind als die ermittelten Alter mit Hilfe der Be-Datierung. Somit stellen die ermittelten Be-Alter allenfalls das maximale Krustenalter dar.

6.4.2 Radiogene Isotopen

Um den hydrothermalen Anteil des jeweiligen Elements und die Mischung zwischen dem hydrothermalen Fluid und dem Meerwasser ermitteln zu können, muss man die Isotopenzusammensetzungen dieser beiden Endglieder miteinander vergleichen. Als Meerwasserdaten werden (außer für Sr) die hydrogenetischen Krusten(teile) herangezogen und mit den Literaturdaten verglichen. Zu den Berechnungen wurden die Daten der vulkanischen Gesteine der nahegelegenen Inseln herangezogen, da unterstellt wird, dass das hydrothermale Fluid ein Produkt der Gesteinslaugung im Untergrund ist und keine zusätzliche Mantelkomponente beinhaltet. Die $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ - und die ϵ_{Nd} -Werte der lokalen Gesteine wurden der GEOROCK-Database (URL: <http://georoc.mpch-mainz.gwdg.de>) und von White et al. (1986) entnommen.

Beginnend mit dem System Pb ist zu bemerken, dass in den Diagrammen $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ gegen $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ und $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ gegen $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ die Messdaten in einem nahezu linearen Bereich liegen (6.4.2.1). Die vulkanischen Gesteine der Kleinen Antillen zeigen eine klare Entwicklung von weniger radiogenen Pb-Isotopenzusammensetzungen im Norden (St. Kitts, Redonda, Sant Eustatius) zu höher radiogenen Isotopenzusammensetzungen im Süden. Dies ist darauf zurückzuführen, dass mit den MOR-Basalten verschiedene Mengen von Sedimenten subduziert und aufgeschmolzen wurden und von den Magmen der Arc-

Gesteine assimiliert wurden (White and Dupré, 1986). Die Pb-Isotopendaten der massiven Krusten liegen fast ausnahmslos auf einem engen Bereich parallel zu den Inselvulkaniten. Ein großer Teil der Pb-Daten fallen nicht zwischen dem Bereich des Meerwassers und der Vulkanite, was darauf hinweist, dass es sich nicht um eine Zwei-Komponenten-Mischung zwischen dem Meerwasser und den Verwitterungsprodukten der Inselgesteine handelt.

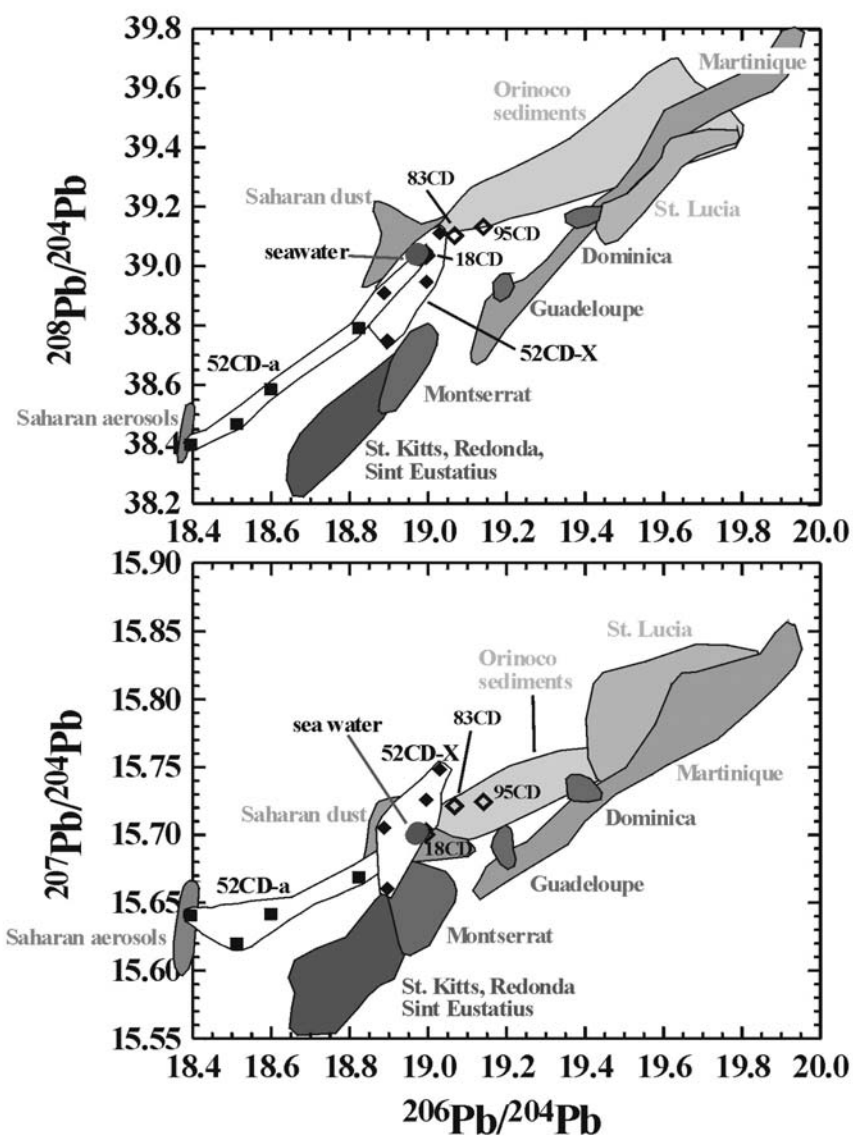


Abb. 6.4.2.1: Diagramm der Isotopenverhältnisse $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, bzw. $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ gegen $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ der Mn-Krusten, der Bereiche der lokalen Inselgesteine, sowie der Bereiche des Sahara-Staubs und der Orinoko-Sedimente.

Da die Pb-Werte der untersuchten Krusten nicht als ein einfaches Mischungsprodukt zwischen dem Meerwasser und den Inselgesteinen interpretiert werden können, wird davon

ausgegangen, dass zwei zusätzliche Komponenten involviert sein müssen. Beim radiogenen Endglied könnte es sich um Material des Orinocos handeln. Wasser und sedimentäres Material des Orinoco-Stroms fließt in nördlicher Richtung an der südamerikanischen Ostküste bis in den Bereich der Karibik (Nesbitt and Young, 1997). Eine weitere mögliche Quelle involvierter Partikel mit gegebener Pb-Signatur könnte Sahara-Staub sein, eingetragen durch Aerosole in relativ großen Quantitäten (Hamelin et al., 1989).

Die niedrig-radiogenen Signaturen der Sahara-Proben fallen exakt in den Bereich, wo das Mischungsmitglied der Probe 52 CD-a erwartet würde (Abb. 6.4.2.1). Dies lässt vermuten, dass diese hydrothermale Kruste während ihrer Bildung erhebliche Pb-Gehalte von Aerosolen der westlichen Sahara eingebaut hat. Die Tatsache, dass nur eine der untersuchten Krusten Einflüsse von Sahara-Pb zeigt, würde beim Vergleich der anderen gemessenen Isopensysteme mit den Pb-Isotopen auch die großen Unterschiede zwischen den einzelnen Proben erklären. Das Diagramm $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ geg. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (Abb. 6.4.2.2) zeigt, dass viele der Proben sehr nahe am Bereich des Meerwasser-Sr liegen, insbesondere die Proben der Kruste 52 CD-a mit sehr niedrigen $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ -Verhältnissen. Die Probe 18 CD aus dem Kahouanne Basin zeigt in ihrer Sr-Isotopensignatur eine Abweichung zum Meerwasser. Diese Abweichung ist offensichtlich auf Partikel einer hydrothermalen Wolke zurückzuführen, die in diese Inkrustierung eingaut wurden.

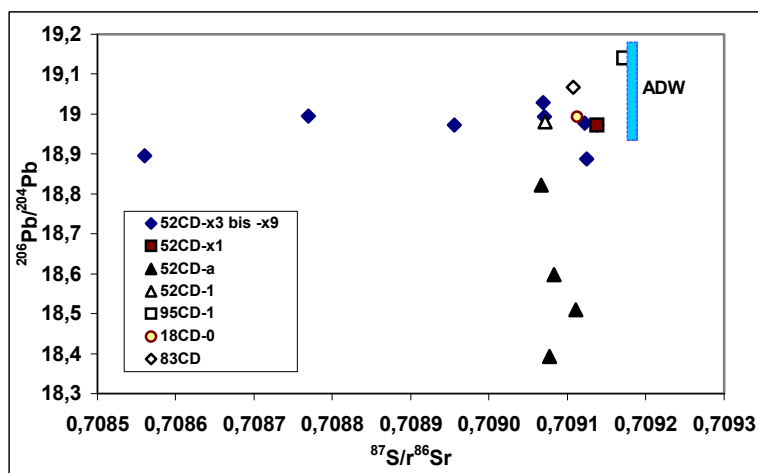


Abb. 6.4.2.2: Diagramme der $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ -Isotopenverhältnisse gegen $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ Isotopenverhältnisse der Manganerz-Präzipitate mit dem Bereich der Atlantischen Tiefenwässer (ADW).

Die unterschiedlichen Signaturen der gemessenen Pb-Isotope zwischen den massiven Krusten 52 CD-a und 52 CD-x, die aus der gleichen Dredge stammen und deshalb höchstens 2 km voneinander gebildet wurden (als maximale Länge der Dredgenspur), weisen darauf hin, dass

die Zusammensetzung der hydrothermalen Fluide, die die Arc-Gesteine laugten, sehr heterogene Zusammensetzungen hatten. Dies könnte auf eine unterschiedliche chemische Zusammensetzung der Untergrundgesteine auf engstem Raum zurückzuführen sein.

Auch die Werte der $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnisse und der ϵ_{Nd} -Werte, wie auch die ϵ_{Hf} -Werte zeigen in den einzelnen Proben markante Unterschiede.

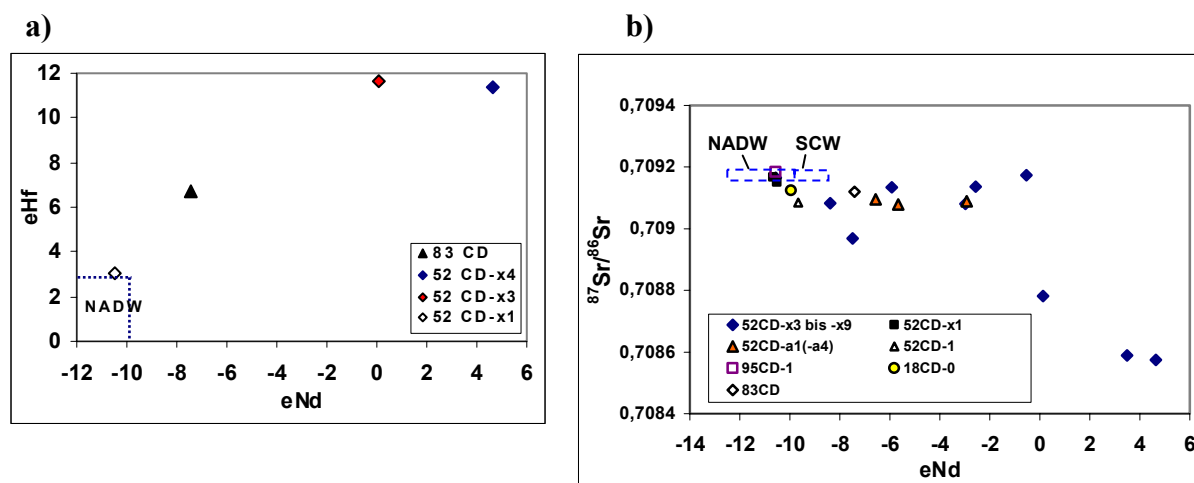


Abbildung 6.4.2.3: a): Diagramm ϵ_{Nd} (eNd) gegen ϵ_{Hf} (eHf) drei verschiedener Manganoxid-Lagen der massiven Mangankruste 52 CD-x (52 CD-x3 bei 7 mm Krustentiefe, 52 CD-x4 bei 18 mm, 52 CD-x1: äußerer Rand) und einer Inkrustierung auf Sediment der Probe 83 CD. Außerdem ist der Bereich NADW-Werte aus White et al., 1986 und Godfrey et al., 1997; die Hf-Werte des NADW stammen von einer Vielzahl untersuchter Mangankrusten und Knollen aus diesem Bereich). **b):** ϵ_{Nd} (eNd) gegen $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ verschiedener Manganpräzipitaten und die Bereiche des NADW und SCW (Piepgras et al., 1989)

Im Diagramm (Abb. 6.4.2.3 a) wird die Beziehung zwischen den hohen ϵ_{Nd} -Werten und hohen ϵ_{Hf} -Werten deutlich. Aufgrund des großen Aufwandes bei der Messung der Hf-Isotopenzusammensetzung wurden nur vier ausgewählte Proben untersucht. In den beiden Messpunkten der Manganoxidlagen der massiven Kruste (52 CD-x3 und -x4) unterscheiden sich die Verhältnisse $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ sehr deutlich von der Meerwasserzusammensetzung (NADW). Dies bedeutet, dass auch das gemessene Hf wie auch das Nd in diesen Lagen einen hydrothermalen Ursprung hat. Der manganoxidische Überzug der Kruste (52 CD-x1) liegt im Bereich der Meerwasserzusammensetzung. Die hohen ϵ_{Hf} -Werte der Inkrustierung 83 CD würden für einen hydrothermalen Einfluss bei der Bildung dieser Präzipitate mit einem relativ hohen Gehalt von hydrothermalen Hf sprechen. Das Diagramm ϵ_{Nd} (eNd) gegen $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ zeigt die großen Variationen der gemessenen Proben in den Isotopenzusammensetzungen dieser beiden Elemente.

Während des Aufstiegs und der Abkühlung des hydrothermalen Fluids in der oberen ozeanischen Kruste könnte es auch zu einer Sedimentlaugung gekommen sein, wodurch ein

gewisser Anteil der Elemente Nd, Pb und Sr aus dem Sediment mobilisiert und in die Mangan-Präzipitate eingebaut wurden.

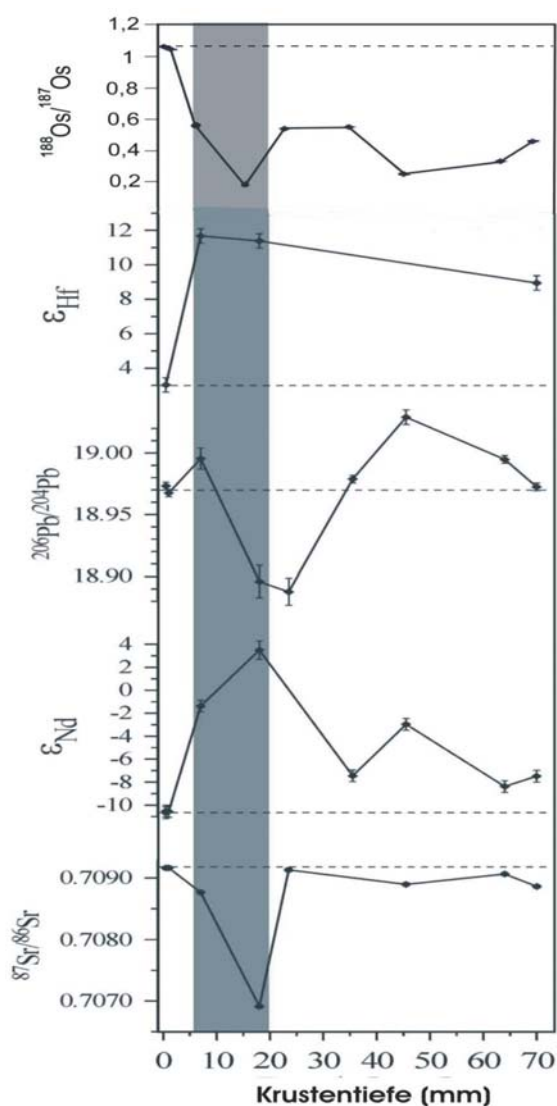


Abbildung 6.4.2.4: Radiogene Isotopenzusammensetzung der Elemente Sr, Nd, Pb, Hf und Os als Funktion der Krustentiefe auf einem Profil der massiven Kruste **52 CD-x** (oberes Bild; Punkte 1 und 2 sind der Mn-Überzug, die Punkte 3 - 9 entsprechen 8 - 70 mm Krustentiefe). Der graue Balken Markiert den am stärksten hydrothermal beeinflussten Teil der Kruste.

In der Abbildung 6.4.2.4 wird die eindeutige Beziehung der einzelnen untersuchten Isotopensysteme in einem Profil der massiven Kruste **52 CD-x** deutlich. Der am stärksten hydrothermal beeinflusste Bereich der Kruste (graue Balken), mit den höchsten ermittelten Alter nach der $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$ -Datierung (Kap. 5.4.1) bei ca. 7 – 18 mm Krustentiefe. Dieser Bereich zeigt in allen untersuchten Isotopensystemen die größten Abweichungen von der radiogenen Meerwasserzusammensetzung (durch gestrichelte Linien gekennzeichnet). Auch im Falle des Os zeigt sich bei 17 mm Krustentiefe der niedrigste $^{188}\text{Os}/^{187}\text{Os}$ -Wert von 0,16. Diese niedrigen $^{188}\text{Os}/^{187}\text{Os}$ -Werte liegen sehr nahe an den niedrigsten gemessenen Werten aller Inselvulkanite (und nahe am Wert des oberen Mantels mit 0,12). Demnach hatten auch die hydrothermalen Fluide ähnlich niedrige Werte. Die niedrigen $^{188}\text{Os}/^{187}\text{Os}$ -Werte im Zusammenhang mit den hohen Werten von ϵ_{Hf} (+11) und ϵ_{Nd} (+3) sprechen dafür, dass diese Elemente aus einem basaltischen Gestein gelaugt wurden.

6.4.2.1 Ermittlung der hydrothermalen Komponente

- Die prozentuale Verteilung der vier Elemente in hydrothermalen Fluiden, bzw. im Meerwasser in den untersuchten Manganpräzipitaten wird durch Massenausgleichs-Rechnungen kalkuliert. Für das Sr wird die Formel von Mills and Elderfield (1998) für die Kalkulation des hydrothermalen Anteils in der mineralisierenden Lösung herangezogen:

% hydrothermale Komponente = 100 x

$$\frac{[^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_{\text{MW}} \times (\text{Sr})_{\text{MW}}] - [^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_{\text{M}} \times (\text{Sr})_{\text{MW}}]}{[^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_{\text{MW}} \times (\text{Sr})_{\text{MW}}] - [^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_{\text{HT}} \times (\text{Sr})_{\text{HT}}] + [^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_{\text{M}} \times [(\text{Sr})_{\text{HT}} - (\text{Sr})_{\text{MW}}]}}$$

Wobei gilt: $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnisse und Sr-Konzentrationen: MW: Meerwasser, HT: hydrothermales Fluid, M: gemessener Wert im Präzipitat.

Da keine Messungen der hydrothermalen Fluide im Bereich der Kleinen Antillen (und allgemein sehr wenige Fluid-Daten aus Back-Arc-Bereichen) zur Verfügung stehen, wurden für die Berechnungen die $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Werte von Basalten und Andesiten der Kleinen Antillen (Mindestwert: 0,70359; White and Dupré, 1986) herangezogen. Die Sr-Konzentration im Meerwasser beträgt 7,6 ppm und in den hydrothermalen Fluiden wurden Daten von Messungen in diversen vergleichbaren geologischen Milieus (durchschnittliches hydrothermales Fluid: 10,6 ppm Sr; Palmer and Edmond, 1989) übernommen.

Tabelle 6.6: Die Isotopenverhältnisse $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ und der Anteil der hydrothermalen Sr-Komponente

52CD-x (mass. Kr.)	Krustentiefe (mm)	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	HT-Komp. (Gew.%)	andere Krusten	Bemerkung	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	HT-Komp. (Gew.%)
52 CD-x1	0-1	0,7091557	0,15	52CD- a4	innere Lage	0,7090942	1,11
52 CD-x2	0-2	0,7091519	0,2	52CD-1	äußere Lage mass.Kruste	0,7090602	1,55
52 CD-x3	6-8	0,7087655	5,43	52CD-a1	innere Lage	0,7090082	2,23
52 CD-x4	17-19	0,7069117	32,87	52CD-a2	innere Lage	0,7090626	1,51
52 CD-x5	23-24	0,7091318	0,62	52CD-a3	innere Lage	0,7090913	1,14
52 CD-x5	23-24	0,7091243	0,55	95CD-1	Inkr.auf Sedim.	0,7090913	0,74
52 CD-x6	35-36	0,7091219	0,58	18CD	Sed. mit Mn- Matrix	0,7090838	1,20
52 CD-x7	44-47	0,7088967	3,69	83CD	Inkr.auf Sedim.	0,7091281	0,79
52 CD-x8	61-67	0,7090637	1,5				
52 CD-x9	19-21 (v.u.)	0,7088627	4,14				

HT-Komp.: hydrothermale Komponente im mineralisierenden Fluid; **v.u.:** von unten (Seite der massiven Kruste mit Bewuchs); **WM:** Wiederholungsmessung

Die hydrothermalen Komponenten wurden ausschließlich für die reinen Manganoxide kalkuliert (Tab. 6.6). Diese Proben wurden durch eine Laugung von der Karbonatfraktion befreit (Laugungsanleitung siehe Kap. 3.2). Besonders auffallend ist, dass im Zentrum der massiven Kruste *52 CD-x* (bei 18 mm Krustentiefe) ein erheblicher Anteil hydrothermalen Sr (über 32 %) an der Mineralisation der Manganoxid-Lagen beteiligt war. Der Gehalt des hydrothermalen Sr in der Kruste *52 CD-x* nimmt nach außen hin drastisch ab. In der massiven Kruste *52 CD-a* und in den Inkrustierten Sedimenten wurden lediglich bis um 2 % hydrothermalen Sr ermittelt. Die Rolle des hydrothermalen Sr für den Gesamt-Sr-Haushalt der Ozeane ist bereits umfangreich untersucht worden (etwa 70 % des globalen durchschnittlichen Sr-Eintrags erfolgt von den Kontinenten; Palmer and Edmond, 1989). In Anbetracht dessen sind die hohen ermittelten Gehalte hydrothermalen Sr nicht besonders außergewöhnlich. Die kalkulierten Maximalwerte sind jedoch etwa halb so hoch wie die Gehalte hydrothermalen Sr in Anhydriten vom TAG-Hydrothermalfeld (Mills and Elderfield, 1995). Dies belegt, dass die inneren Bereiche der Kruste in unmittelbarer Nähe einer hydrothermalen Austrittsstelle gebildet wurden.

Die Verteilung der anderen drei Elemente bezüglich ihrer hydrothermalen Anteile in den untersuchten Mangankrusten ist relativ schwer zu ermitteln. Dies ist in erster Linie auf die starken Konzentrationsunterschiede des hydrothermalen Endgliedes im mineralisierenden Fluid zurückzuführen. Bei Nd kann beispielsweise die Konzentration im hydrothermalen Fluid 10- bis 400-mal größer sein als im umgebenden Meerwasser (Mitra et al., 1994; Klinkhammer et al., 1994). Jedoch wird das hydrothermale Nd beim Kontakt Fluid-Meerwasser sehr schnell aus der Lösung ausgefällt (German et al., 1990; Halliday et

al., 1992), was die großen Variationen in der Nd-Konzentration erklären könnte. Demnach kann hydrothermales Nd in Präzipitaten nur in unmittelbarer Nähe zu den Fluid-Austrittsstellen gefunden werden. Wenn nun die Meerwassergehalte an Nd 3,3 pg/g betragen und die Gehalte im hydrothermalen Fluid sich zwischen 25 und 1200 pg/g (Klinkhammer et al., 1994) bewegen, würden sich für die Kalkulationen des hydrothermalen Nd-Anteils in den inneren Bereichen der Kruste 52 CD-x – analog zu den Berechnungen mit Sr-Isotopen –, je nach den oben genannten Nd-Konzentrationen im Fluid, zwischen 1,6 und 45 % ergeben. Schon der untere Bereich der angegebenen Konzentration hydrothermalen Nd ist um einiges höher als die ermittelten Werte für eine hydrothermale Kruste aus dem TAG-Feld (Mills, 2001).

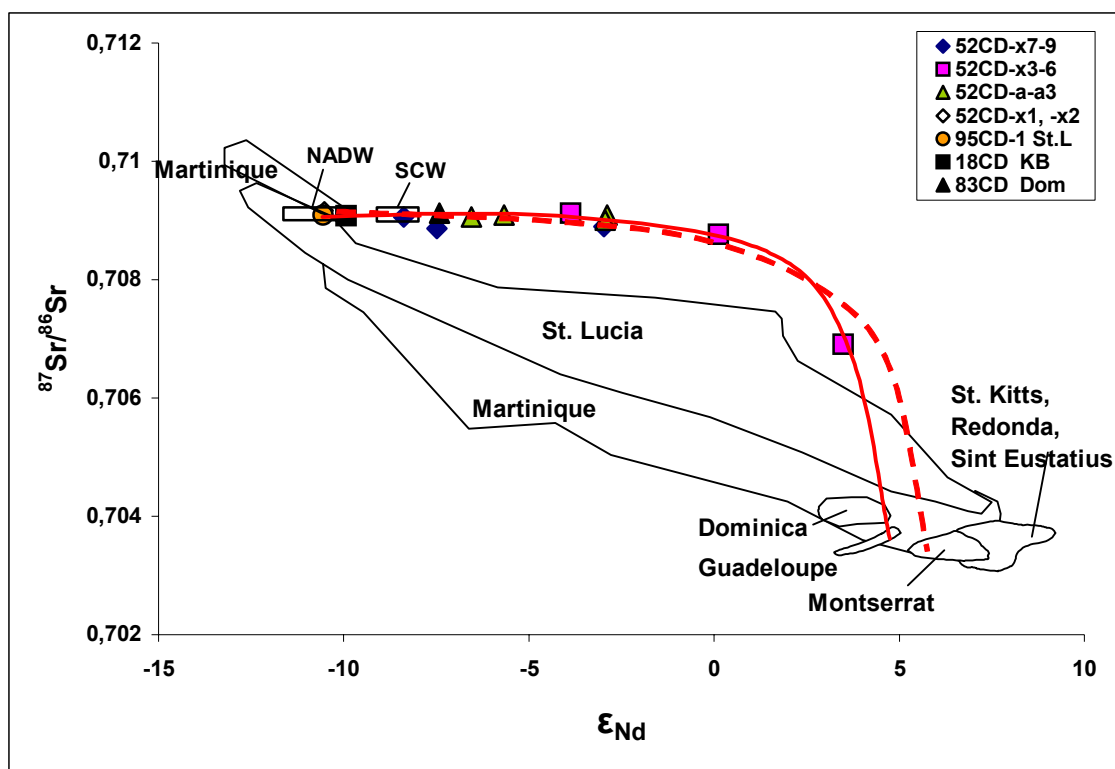


Abbildung 6.4.2.5: Diagramm ϵ_{Nd} gegen $^{87}Sr/^{86}Sr$ mit den Bereichen der Inselgesteine, dem Meerwasser sowie eingezeichneten Mischungslinien zwischen Meerwasser und hydrothermale Fluid.

Die Vulkanite von St. Lucia und Martinique nehmen in ihren Sr- und Nd-Isotopenzusammensetzungen einen sehr großen Bereich ein, während die Daten der nördlichen Inseln relativ eng begrenzt sind (Abb. 6.4.2.5). Die Krustendaten fallen auf eine

definierte Mischungslinie zwischen der radiogenen Isotopenzusammensetzung des Meerwassers und der vulkanischen Inselgesteine von Guadeloupe, bzw. Montserrat. Dies zeigt eine eindeutige Zwei-Komponenten-Mischung des Sr und des Nd in den Fe-Mn-Oxihydroxiden zwischen dem Meerwasser und den hydrothermalen Fluiden der nahe gelegenen Inseln. Zur Verbindung der Daten wurden zwei Mischungslinien ermittelt. In der Kalkulation der Zwei-Komponenten-Mischung variieren zwei Parameter, die Nd-Konzentration und die Nd-Isotopenzusammensetzung in den hydrothermalen Fluiden. Die weiteren Parameter, wie die Nd-Konzentration und die Nd-Isotopenzusammensetzung im Meerwasser (3,3 pg/g bei einem ϵ_{Nd} -Wert von -10,7) sowie die Sr-Konzentrationen und -Isotopenverhältnisse im Meerwasser (7,6 ppm bei einem $^{87}Sr/^{86}Sr$ -Verhältnis von 0,70918 im Meerwasser und 10,6 ppm bei einem $^{87}Sr/^{86}Sr$ -Verhältnis von 0,7035 im hydrothermalen Fluid) bleiben konstant. Die beste Übereinstimmung erreicht man bei einer Nd-Konzentration im Fluid von 150 pg/g im hydrothermalen Fluid und einem ϵ_{Nd} -Wert von +4, ähnlich den Werten der vulkanischen Gesteine auf der Insel Guadeloupe (durchgezogene Linie in Abb. 6.7). Wenn die Mischungslinie mit einem ϵ_{Nd} -Wert von +6 berechnet wird (ähnlich der Gesteine auf Montserrat), können mit dieser Linie nicht alle Daten erfasst werden und zudem wird eine Nd-Konzentration im hydrothermalen Fluid von nur 60 pg/g benötigt (gestrichelte Linie in Abb. 6.7). Dies würde dem unteren bekannten Konzentrationsbereich von Nd in hydrothermalen Fluiden entsprechen (Klinkhammer et al., 1994). Der ermittelte Anteil hydrothermalen Neodymiums in den am größten hydrothermal beeinflussten Krustenlagen der Kruste 52 CD-x von bis zu 30-35 % ist der höchste je ermittelte Gehalt in hydrothermalen Präzipitaten.

Während der hydrothermale Eintrag von Sr in die Ozeane relativ gut bekannt ist, wurde im Falle des Nd bisher nur in einem Fall beobachtet, dass die Nd-Isotopenzusammensetzung in hydrothermal gebildeten Fe-Mn-Präzipitaten hydrothermale Signaturen aufweisen, als Produkt einer Mischung zwischen hydrothermale Fluid und dem Meerwasser (Mills et al., 2001). Dieses Beispiel stand im Zusammenhang mit niedrig-temperierten Fluiden am TAG-Hydrothermalfeld. Alle anderen untersuchten hydrothermalen Fe-Mn-Krusten zeigen in ihren Nd-Isotopenzusammensetzungen reine Meerwasser-Signaturen, auch wenn die Pb-Isotopenzusammensetzungen hydrothermale Merkmale aufweisen (Vastelic et al., 2002; Albarède et al., 1997; van der Flierd et al., submitted). Der Grund für dieses Verhalten liegt in der schnellen Immobilisierung des Nd in unmittelbarer Nähe von hydrothermalen Austrittstellen, oder innerhalb der Vents (German et al., 1990; Halliday et al., 1992). Die,

bei den Kalkulationen benötigten niedrigen Nd-Konzentrationen (siehe oben) in den Fluiden weisen ebenfalls (wie schon in Kapitel 5.3 mit Hilfe der Seltenerd-Element-Verteilungen gezeigt wurde) auf niedrig temperierte Fluide, aus denen die hydrothermalen Metalle präzipitierten.

Bezüglich des Hf bestehen weitaus größere Einschränkungen bei der Abschätzung des hydrothermalen Anteils in den Präzipitaten. Dies liegt in erster Linie daran, dass keine Informationen über die Hf-Konzentrationen in hydrothermalen Fluiden vorliegen. Untersuchungen an Fe-Mn-Krusten ergaben, dass hydrothermale Fluide relativ große Mengen an Hf führen und freisetzen, so dass hydrothermales Hf durchaus zum Hf-Haushalt der Ozeane, gekennzeichnet durch hohe Hf-Isotopenverhältnisse, beitragen kann (Godfrey et al., 1997). Die Ergebnisse einer neuen Studie deuten allerdings auf das Gegenteil: bei fehlenden hydrothermalen Pb-Signaturen wurden auch keine typischen hydrothermalen Hf-Signaturen entdeckt, was bedeutet, dass hydrothermales Hf bei der Abwesenheit von hydrothermale Pb nicht durch Fluide in den Ozean eingebracht wird (van der Flierdt et al., submitted). Der Vergleich der Hf-Isotopenzusammensetzungen der untersuchten Mn-Präzipitate mit den Inselgestein-Endgliedern zeigt, dass bis zu 100 % des Hf in den am höchsten hydrothermal beeinflussten Krustenlagen aus hydrothermalen Fluiden stammen könnte. Ein derartiger Vergleich mit dem weitaus besser erforschten Nd, welches bekanntlich nur in äußerst geringen Mengen durch hydrothermale Fluide in den Ozean eingebracht wird, und hydrothermal in sehr großen Mengen in den untersuchten Krusten zu finden ist, zeigt wiederum, dass das Hf aus niedrig temperierten hydrothermalen Fluiden (wie beim Nd) sehr nahe an den Fluid-Austrittsstellen, in die Mn-Präzipitaten eingebaut wurde.

Im Falle des Pb ist bekannt, dass hydrothermales Pb über weite Strecken innerhalb hydrothermalen Wolken transportiert werden kann, bevor es in Präzipitate eingebaut wird (Barret et al., 1987; Vlastélic et al., 2002). Messungen der Endglied-Konzentrationen in heißen hydrothermalen Fluiden ergaben Gehalte zwischen 90 und 1650 nmol/kg (van Damm et al., 1985; Chen et al., 1986; Hinkley and Tatsumoto, 1987; Godfrey et al., 1994; Metz and Trefry, 2000). Ähnlich wie beim Nd ist dieser große Konzentrationsbereich möglicherweise auf die schnelle Ausfällung aus der heißen Lösung beim Kontakt mit dem Bodenwasser zurückzuführen. Demnach ist das Pb in den Fluiden um den Faktor 18 000 bis 33 000 höher angereichert im umgebenden Tiefenwasser (um 0,05 nmol/kg). Mit den

vorhandenen Pb-Werten ist es nicht möglich zu berechnen, wie viel Pb aus den hydrothermalen Fluiden stammt, da neben dem Meerwasser offensichtlich noch andere Pb-Quellen wie die eingebrachten Sedimentpartikel aus den Sahara-Aerosolen und den Sedimenten des Orinokos Einfluss während der Bildung der untersuchten Krusten ausübte. Blei fällt in der Regel bereits bei relativ hohen Temperaturen aus dem Fluid aus und bildet mit Schwefel, Zink, Eisen und/oder Kupfer Sulfidminerale. Da es sich bei den mineralisierenden hydrothermalen Fluiden um niedrig temperierte Lösungen handelte, ist bei der primären Existenz von hydrothermalen Blei in der Lösung davon auszugehen, dass dieses Blei bei noch höheren Fluidtemperaturen bereits in früh gebildete hydrothermale Phasen wie beispielsweise Sphalerit, Pyrit, Chalkopyrit und/oder Galenit im Untergrund präzipitierte. Diese Vermutung kann allerdings nicht bestätigt werden, da keine sulfidischen Mineralisationen im Untersuchungsgebiet gefunden wurden.

6.5 Diskussion der Ergebnisse der Nontronituntersuchungen

6.5.1 Mineralogische Aspekte

Die Ergebnisse der Röntgendiffraktometrie (Proben 26 *TVG-M* - Abb. 5.2, sowie 27 *TVG*, 27 *TVG-4* und 28 *TVG-a*) zeigen deutlich die dioktaedrische 2:1 Smektit-Struktur. Durch die stärkste Reflexion bei 14 Å in Koexistenz mit den weiteren Reflexionen bei 4,4 Å, 2,5 Å und 1,5 Å erkennt man an den gemessenen Smektiten eine deutliche Nontronit-Struktur. Die klar definierten Peaks deuten auf einen gut kristallisierten Nontronit. Dies ist auch in den REM-Bildern zu erkennen (siehe Abb. 5.3). Die Nontroniteinschlüsse innerhalb der massiven Kruste zeigen sowohl am REM als auch unter dem Auflicht-Mikroskop klare Grenzen zu den benachbarten Manganmineralen, wie auch zu den Kalziten. Es sind keine Verwachsungsstrukturen zwischen den Nontroniten und den Manganmineralen der angrenzenden massiven Bereiche zu erkennen. Diese Textur deutet darauf hin, dass die Nontronite vor den Mangan-Oxiden gebildet wurden und danach von Manganmineralen (Todorokit) umschlossen wurden. Offensichtlich sind die Nontronite zuerst präzipitiert und danach von den ausfallenden Manganmineralen umschlossen worden und wurden so in die massiven Krusten eingebettet. In einer späteren hydrothermalen Phase wurden die eingebetteten Nontronite von einer hydrothermalen Lösung durchdrungen.

6.5.2 Geochemie

Die Al- und Fe-Gehalte der **sedimentären Nontronite** (als Sedimentlagen oder Anreicherungen in der Matrix von Konglomeraten) von durchschnittlich 3,8 bzw. 14,1 Gew.% unterscheiden die untersuchten Tonminerale deutlich von ihren mineralogisch verwandten Mineralen (der Smektit-Gruppe) Montmorillonit und Beidellit. Die Mg-Gehalte liegen mit durchschnittlich 2,2 Gew.% niedriger als vergleichbare Daten von authigen gebildeten Nontroniten (Schöps et al., 1993). Im Vergleich zu den Einsprenglingen in der massiven Manganerz-Kruste sind die Gehalte der immobilen Elemente Hf, Th, U, Zr, Nb, Ta und Al in den sedimentären Nontroniten deutlich erhöht, was auf Sekundärminerale einer Basalt- oder Andesit-Verwitterung hinweist. Ein weiterer Hinweis auf Verwitterungsprodukte sind die vergleichsweise geringen Fe/Al-Verhältnisse, die sich im Bereich von 4 bewegen.

Ein Vergleich der Nontronitbildungen mit relativ frischen Ozeanbodengesteinen aus der nächsten Umgebung zeigt, dass in den Nontroniten eine Verarmung hauptsächlich der Elemente Ca, Na und Mg erfolgte. Während der Alteration von vulkanischen Gesteinen (der Wechselwirkung von einem niedrigtemperierten hydrothermalen Fluid mit den Vulkaniten) werden vorwiegend Na, Ca sowie teilweise Mg an das Meerwasser abgegeben, während der größte Teil des Si, Fe, K und Al die Smektitstruktur aufbaut.

Die **Nontroniteinschaltungen** innerhalb der massiven Mn-Krusten weisen durchschnittliche Al- und Fe-Werte von 1,5 bzw. 21,5 Gew.% auf (Fe/Al-Verhältnisse von 12,1 bis 18,8). Diese hohen Fe-Anreicherungen im Zusammenhang mit den niedrigen Al-Werten sind ein typisches Merkmal eines erheblichen hydrothermalen Einflusses bei der Tonmineralbildung. Diese Nontronite wurden kurz nach dem Austreten eines niedrigtemperierten hydrothermalen Fluids bei der Mischung mit Meerwasser gebildet. Aufgrund der relativ geringen Mg- und Na-Gehalte (durchschnittlich 1,4 bzw. 0,7 Gew.%) war das Mischungsverhältnis Meerwasser/Fluid nicht sehr hoch. Ausgehend von einer Maximaltemperatur des hydrothermalen Fluids von 350°C und einer Minimaltemperatur des Meerwassers von 4°C, sind innerhalb der angegebenen Temperatur-Stabilitätsgrenzen die Mischungsverhältnisse Fluid/Meerwasser in Tabelle 6.2 angegeben.

Tabelle 6.2: Mischungsverhältnisse Fluid/Meerwasser innerhalb der Temperatur-Stabilitätsgrenzen für hydrothermale Nontronitbildungen.

Temperatur (°C)	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	105
Fluid:Meerwasser	1:56,67	1:20,63	1:12,31	1:8,61	1:6,52	1:5,18	1:4,24	1:3,55	1:3	1:2,6	1:2,45

Den hydrothermalen Anteil bestimmter Elemente wie Sr und Nd in den Nontronitbildungen kann man jedoch nur mit Hilfe der Isotopenzusammensetzung dieser Elemente ermitteln. Sr- und Nd-Isotopenbestimmungen wurden jedoch nur an den benachbarten Manganoxiden durchgeführt. Es wird daher auf das Kapitel 6.4.2 verwiesen.

Mn weist in einer Probe mit 2 Gew.% einen sehr hohen Wert auf, was vermutlich durch eine Verunreinigung durch Manganoxide zurückzuführen ist. In den restlichen Messpunkten liegen die Mn-Gehalte bei durchschnittlich 0,3 Gew.%.

Die Zn-Gehalte sind etwa vier Mal so hoch wie bei den untersuchten sedimentären Nontroniten, was ebenfalls ein Hinweis auf einen hydrothermalen Einfluss ist, da Zn in hydrothermalen Fluiden mit bis zu 3 mmol/kg angereichert ist (Foquet et al., 1991). Ba ist mit 748 ppm deutlich höher angereichert als in den authigenen Nontroniten (mit durchschnittlich 200 ppm). Dies weist darauf hin, dass ein erheblicher Teil des Ba hydrothermal während der Tonmineralbildung eingebracht wurde.

Typisch für hydrothermale Nontronite sind die geringen Al-Gehalte, die im Bereich von 2,2 bis 3,4 Gew.% liegen. Die MgO-Gehalte liegen mit bis zu 4,2 Gew.% (0,9 bis 4,2 Gew.%) relativ hoch, was auf eine hohe Meerwasserkomponente 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. Das K⁺ stammt zum größten Teil aus dem Meerwasser, kann in geringen Mengen aber auch hydrothermal eingetragen werden. Die K-Werte können demnach als Indikator für die Quantität der Meerwasserkomponente herangezogen werden. Dies ist allerdings nur eingeschränkt möglich, da neben dem hydrothermalen Eintrag das K⁺ auch aus der Alteration der Gesteine stammen könnte, was die Quantifizierung der Meerwasserkomponente zusätzlich erschwert.

Die Verteilungen der **Seltenerd-Elemente (REEs)** in den Nontronitmineralen liefern Hinweise auf die Bildungsbedingungen und -mechanismen. Die Prozesse des adsorptiven Scavenging der REEs aus der Wassersäule spielen im Gegensatz zu den Manganoxiden (vergl. Kapitel 5.3) nur eine sehr geringe Rolle, da die Nontronitbildung vorwiegend im suboxischen Milieu stattfindet. Für die hydrothermal präzipitierten Nontronite ist die

direkte Inkorporation der REEs aus dem hydrothermalen Fluid in die Tonmineralstruktur von entscheidender Bedeutung (Alt and Jiang, 1991; Percival and Ames, 1993). Jedoch sind die Mechanismen (und der genaue Zeitpunkt) der Tonmineralbildung in hydrothermalen Milieus (als direktes Präzipitat aus einem hydrothermalen Fluid bei der Vermischung mit Meerwasser) noch weitestgehend unerforscht.

Um einen direkten Vergleich zwischen den verschiedenen Nontronitbildungen mit den in unmittelbarer Nähe beprobten Vulkaniten zu erhalten, wurden die REE-Verteilungsmuster dieser beiden Sedimente einander gegenübergestellt.

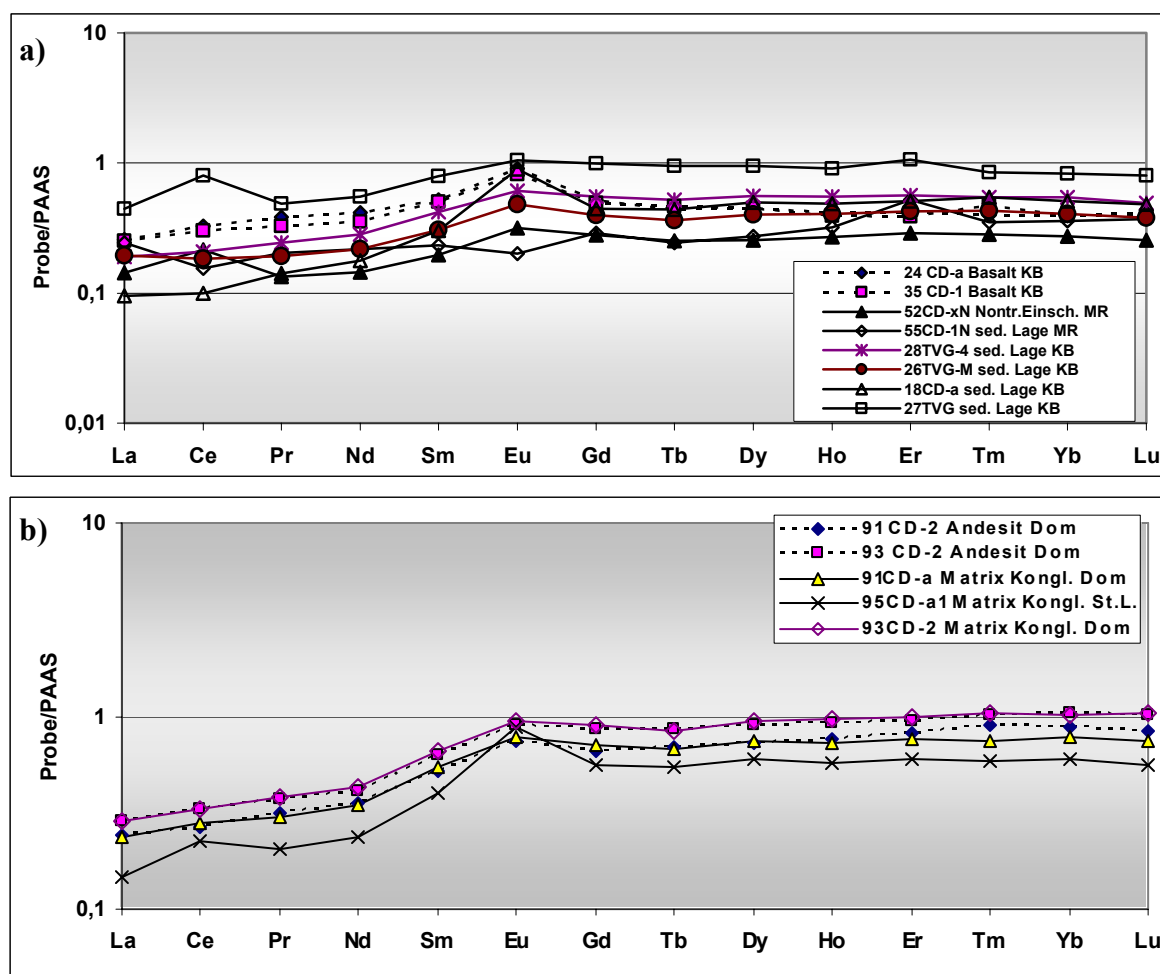


Abb. 6.5.2.1: Vergleichsdiagramme der REE-Verteilungsmuster (PAAS-normiert); **a)**: drei Nontronit-Lagen (26-, 27- und 28 TVG) und zwei frische Basalte (24- und 35 CD-I) aus dem Kahouanne Basin (KB) sowie eine Sedimentlage (55 CD) und eine Nontroniteinschaltung (52 CD-xN) vom Montserrat Ridge (MR). **b)**: Nontronit-Anreicherungen in der Matrix von Konglomeraten (91 CD-a und 93 CD-2, westlich von Dominica (Dom) und 95CD-a1 westlich von Sant Lucia (St.L.) sowie zwei frische Andesit-Proben (91 CD-2 und 93 CD-2; Dom).

Die sedimentären Nontronitlagen 26 TVG-M und 28 TVG-4 aus dem Kahouanne Basin zeigen in ihren REE-Konzentrationen und -Verteilungen sehr große Ähnlichkeiten zu den

lokalen Basalten (Abb. 6.5.2.1 a). Daher kann von einer sekundären Bildung dieser Nontronite ausgegangen werden (durch Basalt-Verwitterung). Die REE-Konzentrationen der Probe 27 *TVG* liegen deutlich höher als in den Vulkaniten. Ein weiteres Merkmal ist die positive Ce_n -Anomalie, die in den anderen Proben aus dem Gebiet nicht zu erkennen ist. Die Proben 18 *CD-a* wie die Nontroniteinschlüsse in der massiven Kruste 52 *CD-xN* weisen generell geringere REE-Gehalte (LREE) und eine deutlich positive Eu_n -Anomalie auf, was ein deutlicher Hinweis auf einen hydrothermalen Einfluss ist. Die Proben 18 *CD-a* und 52 *CD-xN* zeigen positive Eu_n -Anomalien was auf einen hydrothermalen Einfluss während der Bildung weist (Severmann, 2004). Demnach stellen die Nontroniteinschlüsse (Probe 52 *CD-xN*) innerhalb der massiven Kruste 52 *CD-x* vom Montserrat Ridge hydrothermale Präzipitate dar. Die ausgeprägte positive Eu_n -Anomalie in Probe 18 *CD-a* weist ebenfalls auf einen hydrothermalen Einfluss. Demnach haben offensichtlich auch im Kahouanne Becken unter hydrothermalen Bedingungen Tonmineralbildungen stattgefunden.

Die Er_n -Anomalien (Erbium) in den Proben 55 *CD* und 27 *TVG* sind vermutlich auf eine Kontamination der Labor-Glasgefäße zurückzuführen (Gespräch mit Dr. P. Dulski vom GFZ-Potsdam).

In den Proben 91 *CD-a* und 93 *CD-2* sind die REE_n -Muster mit den Andesiten nahezu identisch (Abb. 6.5.2 b), was darauf hinweist, dass es sich um Nontronitbildungen als Produkte einer autigenen Verwitterung von Andesiten handelt. Die positive Eu_n -Anomalie der Probe 95 *CD-a1* hebt sich deutlich von den anderen Proben ab und deutet darauf hin, dass es sich hier um Produkte einer hydrothermalen Alteration handelt.

Eine negative Ce_n -Anomalie könnte auf einen Meerwassereinfluss während der Bildung der Tonminerale hinweisen, da das Meerwasser/Fluid-Verhältnis bei der Bildung hydrothermalen Nontronite etwa zwischen 3 und 7 liegt (vergl. Tab. 6). Eine positive Ce_n -Anomalie könnte auch auf eine Verunreinigung der untersuchten Proben mit Manganoxiden zurückzuführen sein. Die Nontronitbildung findet nur unter suboxischen Bedingungen statt (Harder, 1976), was die Möglichkeit eines oxidativen Scavenging des Ce ausschließt. Die positive Eu_n -Anomalie an vielen der untersuchten Proben ist ein Hinweis auf einen hydrothermalen Einfluss während der Tonmineralbildung. Die Größe der positiven Eu_n -Anomalie gibt Aufschluss über die Fluidtemperatur und über die Redox-Bedingungen (Klinkhammer et al., 1994). Im Vergleich zu dem REE-Verteilungsmuster eines Durchschnitts mehrerer hochtemperierter hydrothermalen Fluide (zwischen 200 und

300°C) sind die Anomalien in den untersuchten Proben relativ klein. Demnach kann auch hier von einem niedrig-thermalen Fluid ausgegangen werden.

In allen shale- (PAAS-) normierten REE-Mustern ist eine Fraktionierung der HREEs gegenüber der LREEs zu erkennen (Abb. 6.5.2.1). Dies ist darauf zurückzuführen, dass vornehmlich die HREEs in die oktaedrische Schicht der Nontronite eingebaut werden. In der tetraedrischen Schicht befinden sich Kationen mit einem Ionenradius (IR) bis 0,032 nm (Klein und Hurlbut, 1993). Kationen mit größerem IR treten in der oktaedrischen Koordination auf. Die dreiwertigen REEs (IR 0,089 – 0,103 nm) werden hauptsächlich mit Fe^{3+} (IR 0,065 nm) und Mg^{2+} (IR 0,072 nm) in der oktaedrischen Schicht der Nontronitstruktur substituiert. Da bei den REEs mit zunehmendem Atomgewicht der IR abnimmt, kommt es zu einer Anreicherung der HREEs gegenüber der LREEs innerhalb der einzelnen Tonmineralschichten. Der relative Ionenradius spielt demnach eine entscheidende Rolle in der REE-Fraktionierung innerhalb der Nontronitstruktur. Es handelt sich also um eine „kristallographische Fraktionierung“ der REEs (Severmann et al., 2004).

Nach Schöps et al. (1993) spiegeln Nontronite als Alterationsprodukte der ozeanischen Krustengesteine im wesentlichen die REE-Verteilung des Ausgangsgesteins wider und lassen so auf die Phärolithe schließen. Wie in den Verteilungsdiagrammen (Abb. 6.5.2.1) deutlich wird, sind zumindest die sedimentären Nontronitanreicherungen 26 TVG-M, 28 TVG-4, 91 CD-a und 93 CD-3 Produkte einer Basalt- oder Andesitverwitterung und zeigen keinen hydrothermalen Einfluss. Demnach kann eine Alteration unter hydrothermalelem Einfluss an den untersuchten Vulkanitproben (als Komponenten im Konglomerat) ausgeschlossen werden.

Zu einer allgemeinen Übersicht werden in Tabelle 6.3 die untersuchten Nontronitbildungen mit ihren spezifischen lithologischen und geochemischen Merkmalen zur jeweiligen Entstehung zugeordnet.

Tabelle 6.3: Einteilung der Nontronitproben nach ihrer Genese

Lokalität	Probe	lithologische Beschreibung	besondere chemische Merkmale	Genese
Kahouanne Basin	18CD	Lagen innerhalb, oder auf Sedimenten; bis 1,5 cm mächtig	positive Eu_n -Anomalie	Produkt hydroth. Alteration
	26tvq		Fe: 7 bis 18,9 Gew.%; Al: 2 bis 5 Gew.%; Fe/Al von 2,2 bis 7,2; erhöhte Gehalte ΣREE	Sekundär-Bildungen bei Basalt-Verwitterung
	26tvq-1			
	26tvq-a			
	26tvq-5			
	26TVG-M			
	27TVG			
	27TVG-a			
	28TVG-4			
MR	55CD-1N	Einschaltung von Nontroniten (detrital) innerhalb der massiven Kruste 52CD-x ; bis 5 mm im Durchmesser	Fe: bis 26,7; Al: 1,3 bis 1,8 Gew.%; Fe/Al = 15; Cu: bis 136 ppm; Zn: 411 ppm; positive Eu_n -Anomalie	Präzipitat aus einem hydrothermalen Fluid (vermischt mit Meerwasser)
	52CD-xN 52CD-x1 bis -x5			
Dom	91CD-a	nontronitische Anreicherungen in der Matrix im Konglomerat; bis 2 cm mächtig	Fe/Al von 0,67 bis 0,77; erhöhte Gehalte ΣREE	Sekundärminerale bei Basalt-Verwitterung
	93CD-2			
St. Lucia	95CD-1N		Fe/Al = 1,19; positive Eu_n -Anomalie	Sekundärminerale bei hydrothermalen Alteration von Basalt

Legende: MR:Montserrat Ridge; Dom: westlich von Dominika.

Nontronitniederschläge finden in der Regel bei Meerwasser/Fluid-Mischungsverhältnissen von etwa 4 bis 30 statt (vergl. Tab. 6.2) bei Eh-Bedingungen von -0,1 V bis -0,8 V und pH-Werten von 6 bis 9 (Corliss et al., 1978), während Manganoxide bei größeren Meerwasser/Fluid-Mischungsverhältnissen und höheren Eh-Werten präzipitieren.

Im folgenden Kapitel wird im Hinblick auf die hydrothermalen Nontronit- und Manganoxid-Bildungen eine geochemische Modellierung vorgenommen, um die physikochemischen Bedingungen während der Präzipitation dieser Mineralphasen zu rekonstruieren.

6.6 Geochemische Modellierung der Manganoxide und Nontronite

Eine Möglichkeit zur Beschreibung der physikochemischen Bedingungen, die bei der Vermischung des hydrothermalen Fluids mit Meerwasser zur Ausfällung bestimmter Mineralphasen führen, bietet die komplexe Methode der **geochemischen Modellierung**. Mit dem Programm **“Geochemists Workbench®”** (der Fa. Rockware) ist man in der Lage, chemische Prozesse, die zur Mineralpräzipitation führen, nach thermodynamischen Gesichtspunkten zu simulieren.

Es wird eine Vermischung eines hydrothermalen Fluids mit Meerwasser simuliert, um die physikochemischen Bedingungen bei der Präzipitation der in den Proben vorliegenden hydrothermalen Mineralphasen Nontronit und Todorokit zu ermitteln. Hierzu werden folgende Fragen formuliert:

- Bei welcher Temperatur und bei welchen Eh- und pH-Werten werden die Minerale Nontronit bzw. Todorokit aus der Lösung ausgefällt?
- Wie hoch muss der Gehalt an gelöstem Mn (Mn^{2+}) bzw. an gelöstem Fe^{2+} in der Lösung sein, dass Todorokit bzw. Nontronit präzipitiert wird?
- Welche Konzentrationen an gelöstem Mn (Mn^{2+}) Fe^{2+} und SiO_2 sind noch in der Restlösung vorhanden?

Die Konzeption einer Modellreaktion erfordert eine Ausgangslösung. Als solche muss die Zusammensetzung eines heißen hydrothermalen Fluids definiert werden, das sich bei abnehmender Temperatur mit Meerwasser vermischt. Hierzu wurde das Endglied eines hydrothermalen Fluids vom South-East Pacific Rise bei 18,5°S (Charlou et al., 1996; Tabelle 6.6) herangezogen.

Tabelle 6.6: Zusammensetzung der Endglieder eines hydrothermalen Fluids vom South-East Pacific Rise (SEPR) bei 18,5°S (Charlou et al., 1996) und des Meerwassers (Von Damm et al., 1985).

	Temp. (°C)	pH	mmolal							µmolal					(aq) O ₂
			Na ⁺	K ⁺	Mg ⁺⁺	Ca ⁺⁺	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ⁼⁼	H ₂ S	SiO ₂	Al ⁺⁺⁺	Mn ⁺⁺	Fe ⁺⁺	
SEPR	300	3	137	2,8	-	6,6	600	2	~0	27	14	4,1	450	3400	0
MW	4	8,1	480	10,7	54,5	10,5	559	2,4	29,5	~0	0,17	0,005	0,001	0,001	123

Ein hydrothermales Fluid mit gegebener chemischer Zusammensetzung (Tabelle 6.6) vermischt sich beim Aufstieg in den oberflächennahen Sedimentschichten des Meeresbodens zunehmend mit Meerwasser und kühlt ab. Bei einer gewissen Fluid-Temperatur werden Manganminerale bzw. Nontronite gefällt.

Die Modellreaktion basiert auf einer schrittweise ausgeführten Titration des Meerwassers (Reaktant) mit einem kg des angegebenen Fluids. Das Programm berechnet für jeden Schritt das Gleichgewicht zwischen der Lösung und dem Reaktanten, bis es zur Ausfällung von Manganmineralen bzw. Nontronit kommt.

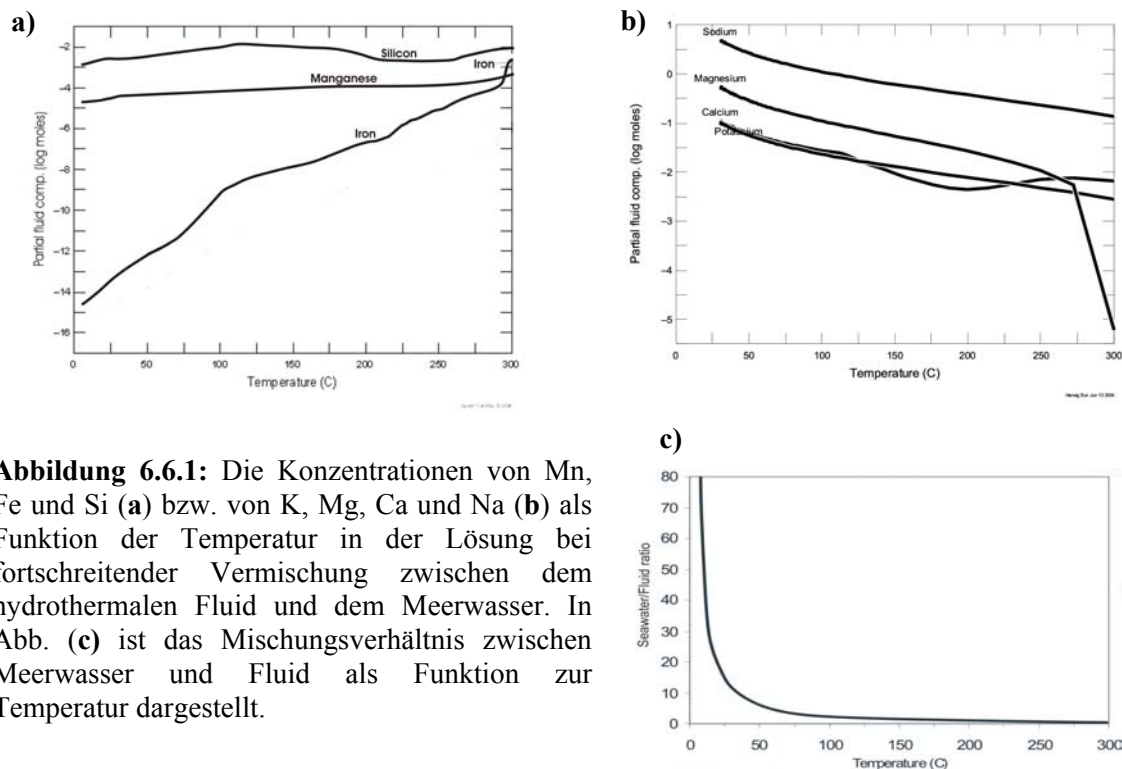


Abbildung 6.6.1: Die Konzentrationen von Mn, Fe und Si (a) bzw. von K, Mg, Ca und Na (b) als Funktion der Temperatur in der Lösung bei fortschreitender Vermischung zwischen dem hydrothermalen Fluid und dem Meerwasser. In Abb. (c) ist das Mischungsverhältnis zwischen Meerwasser und Fluid als Funktion zur Temperatur dargestellt.

Die chemische Zusammensetzung der Lösung bezüglich der Elemente Fe, Mn und Si bei zunehmender Meerwasser/Fluid-Mischung zeigt eine schnelle Entfernung von Fe aus der Lösung im Vergleich zu Mn und Si (Abb. 6.6.1 a). Die Konzentration von Si bewegt sich während der Vermischung in einem engen Bereich zwischen $10^{-1,9}$ mol (12 mmolal) und $10^{-2,9}$ mol (1,2 mmolal). Die Mn-Konzentration in der Lösung verringert sich im Sinne der Beimengung von Meerwasser verhältnismäßig langsam, bis bei einer Temperatur von etwa 30-40°C ein deutlicherer Rückgang der Mn-Konzentration zu erkennen ist. Diese Temperatur entspricht einem Meerwasser/Fluid-Verhältnis von 7:1 bis 9:1 (Abb. 6.6.1 c). In der Restlösung bei 4°C betragen die Konzentrationen von Mn und Fe etwa $10^{-4,9}$ mol Mn (0,012 mmolal) und $10^{-14,5}$ mol Fe (0,0035 pmolal). Die Elemente K, Mg, Na und Ca sind im Meerwasser wesentlich höher angereichert als im hydrothermalen Fluid (siehe Tabelle 6.6) und reichern sich deshalb bei zunehmender Meerwasser/Fluid-Mischung im System an (Abb. 6.6.1 b). Mg zeigt im oberen Temperaturbereich (zw. 300°C und 275°C) eine

sprunghafte Anreicherung. Ab 275°C erfolgt die initiale Präzipitation von Mg-Mineralen. Unter 275°C reichert sich Mg kontinuierlich bis auf etwa 0,6 Mol in der Lösung an. Die Anreicherung der Elemente K und Na erfolgt im Sinne der Vermischung bis etwa 0,1 mol K bzw. 5 mol Na bei etwa 25°C. Ca zeigt einen leichten Konzentrationsrückgang zwischen 270 und 130°C und reichert sich > 130°C mit abnehmender Temperatur kontinuierlich bis 0,1 Mol an. Die Konzentrationskurven enden bei 25°C, da unterhalb dieser Temperatur für Na, Mg, Ca und K keine thermodynamischen Daten zur Verfügung stehen. Die Prozesse und Bedingungen der Elementab- und anreicherungen im System werden bei der Betrachtung einzelner Spezies dieser Elemente deutlich (Abb. 6.6.2).

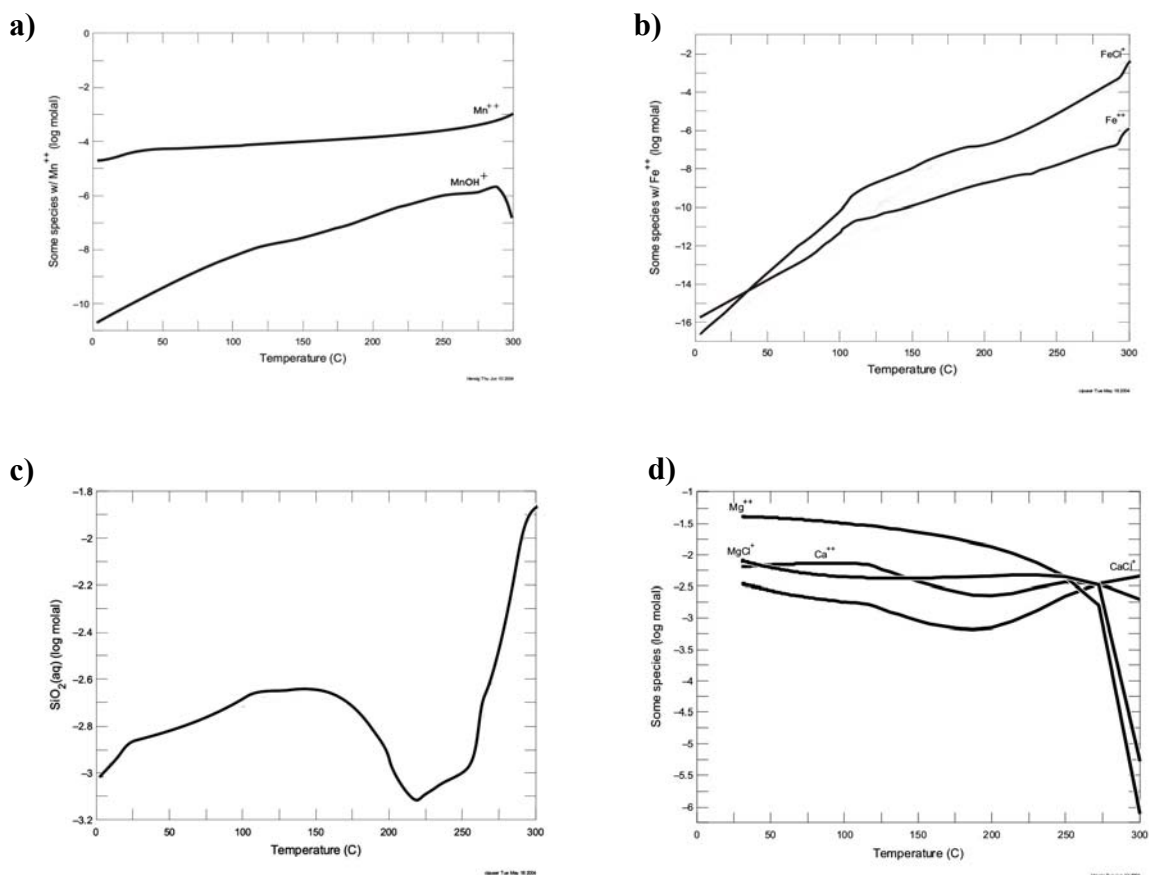


Abbildung 6.6.2: Die Konzentration verschiedener Spezies von Mn (a), Fe (b), SiO₂ (c) und von Ca und Mg (d) als Funktion der Temperatur in der Lösung bei fortschreitender Vermischung zwischen dem hydrothermalen Fluid und dem Meerwasser.

Die Aktivität von Mn²⁺ in der Lösung verringert sich zunächst durch die Vermischung mit Meerwasser relativ gleichförmig, bis bei einer Temperatur von etwa 40°C und 0,039 mmolal Mn²⁺ ein deutlicherer Rückgang zu erkennen ist (Abb. 6.6.2 a). In diesem Temperaturbereich kommt es zur Ausfällung von Manganoxiden aus der Lösung. Durch

die zunehmende Anwesenheit von OH-Ionen im System aufgrund der Beimengung von Meerwasser wird MnOH^+ ($\text{Mn}^{2+} + \text{OH}^-$) als weitere Mn-Spezies in der Lösung gebildet. Eisen liegt in der Lösung größtenteils als FeCl^+ vor (Abb. 6.6.2). Die schnelle Entfernung von Eisen im Temperaturbereich zwischen 290 und 270°C (Abb. 6.6.1 und 6.6.2) ist im wesentlichen auf die Präzipitation von Pyrit (FeS_2) zurückzuführen, die bei etwa 290°C einsetzt. Untergeordnet ist auch die Fällung der Minerale Chalcopyrit (CuFeS_2) und Bornit (Cu_3FeS_4) mit der Abnahme von H_2S in der Lösung für die Abreicherung von Fe aus der Lösung verantwortlich. Ab einer Temperatur von etwa 100°C ist eine stärkere Entfernung von Fe (Fe^{2+} und FeCl^+) im System zu erkennen, was im Zusammenhang mit der Bildung von Nontronit ($\text{Fe}_4\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4$) steht. Die rasche Abnahme von SiO_2 in der Lösung im oberen Temperaturbereich (300 – 210°C; Abb. 6.6.2 c) steht im Zusammenhang mit der Bildung von Antigorit ($\text{Mg}_3\text{OHSi}_4\text{O}_8$) und Talk ($\text{Mg}_3(\text{OH})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$). Der Rückgang der SiO_2 -Aktivität bei etwa 90°C resultiert aus der Präzipitation von Nontronit (Abb. 6.6.4 d). Ab etwa 20°C ist ein deutlicher Abfall der SiO_2 -Aktivität zu erkennen was durch die Fällung von amorpher Kieselsäure verursacht wird. Auf die Fällung von Talk und Antigorit aus der Lösung sind die Knicke in den Mg-Kurven (Mg^{++} und MgCl^+) bei etwa 275°C zurückzuführen (Abb. 6.6.2 d). Die Abnahme von Ca (CaCl^+ und Ca^{++}) aus der Lösung bei einer Temperatur zwischen 270 und 130°C wird im wesentlichen durch die Fällung von Anhydrit (CaSO_4) verursacht (Abb. 6.6.2 d).

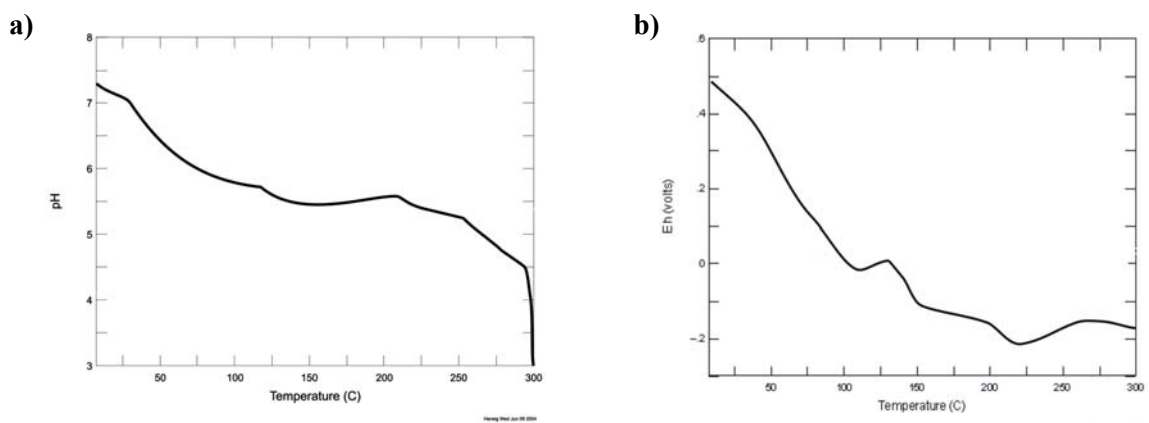


Abbildung 6.6.3 a: Die Entwicklung des pH-Werts bzw. **(6.6.3 b)** des Eh-Werts in der Lösung als Funktion der Temperatur bei fortschreitender Vermischung zwischen dem hydrothermalen Fluid und dem Meerwasser.

Die Erhöhung des Eh- und pH-Werts in der Lösung ist neben der Vermischung mit alkalischem Meerwasser ebenfalls von der Präzipitation von Mineralen aus der Lösung

abhängig (Abb. 6.6.3). Die Verflachung der pH-Kurve im oberen Temperaturbereich bei 280°C wird vorwiegend durch die Präzipitation von Pyrit ($\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{FeS} + 2\text{H}^+$) bewirkt. Bei der Bildung von Nontronit, die bei etwa 90°C einsetzt (Abb. 6.6.2 d, Abb. 6.6.5 b und vergl. Kapitel 5.1), beträgt der pH-Wert in der Lösung etwa 5,6. Nach Harder (1978) beschleunigt ein höherer pH-Wert die Bildung von Nontronit. Zwischen 100°C und 30°C ist ein exponentieller Anstieg des pH-Werts zu verzeichnen. Bei etwa 45°C beträgt der pH-Wert ca. 6.2. Hier erfolgt die initiale Ausfällung von MnO_2 aus der Lösung (Abb. 6.6.4 c; Reaktionsgleichung: $\text{Mn}^{2+} + \frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_2 + 2\text{H}^+$). Die Verflachung der pH-Kurve bei ca. 30 - 40°C steht in erster Linie im Zusammenhang mit der MnO_2 -Fällung, mit einhergehender Freisetzung von H^+ -Ionen.

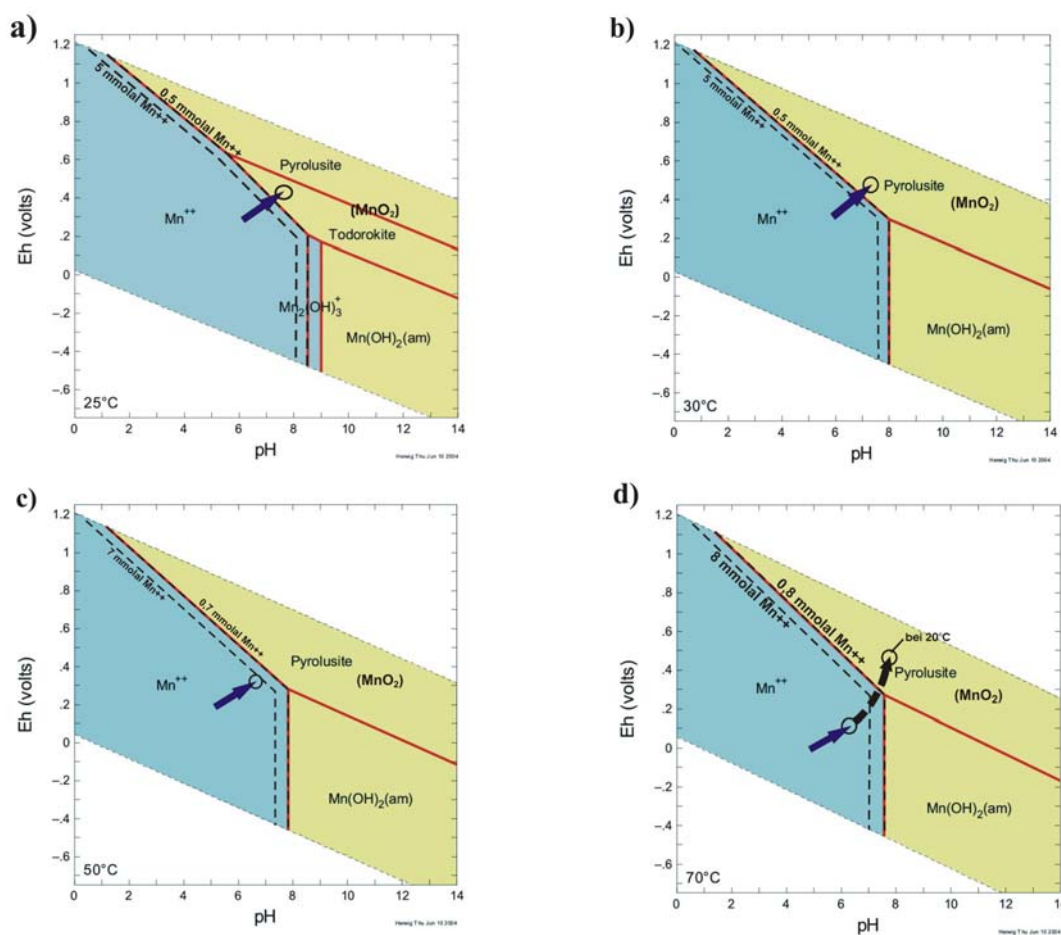


Abbildung: 6.6.4: Eh-pH-Stabilitätsdiagramme für das System Mn-O-H bei 25°C, 30°C, 50°C und 70°C. In den Diagrammen sind an den Grenzlinien zwischen fester und flüssiger Phase die Aktivitäten für Mn^{2+} angegeben (die Mn^{2+} Aktivitäten wurden für jede Temperatur um jeweils den Faktor 10 erhöht). Die Pfeile zeigen die Pfade der Präzipitation. Als MnO_2 wurde Pyrolusit gewählt, da für Todorokit bei $> 25^\circ\text{C}$ keine thermodynamischen Daten zur Verfügung stehen. Es wird deutlich, dass bei gegebenen Eh-pH-Bedingungen (vergl. Abb. 6.6.3) und einer Temperatur von 50°C MnO_2 im System nicht mehr stabil ist. Der gestrichelte Pfeil in Abb. **d**) beschreibt den Reaktions- bzw. Präzipitationsverlauf zwischen 70°C und 20°C. Da die Manganminerale Bixpyrit und Hausmannit in den untersuchten Krustenproben nicht vorkommen, wurden diese Minerale bei der Modellierung unterdrückt.

Die Stabilitätsdiagramme des Systems Mn-O-H zeigen zwischen 70°C und 50°C bei den herrschenden Eh- und pH-Bedingungen (vergl. Abb. 6.6.3) die ausschließliche Dominanz der gelösten Spezies Mn^{2+} . Bei etwa 46°C und einer Mn^{2+} -Aktivität von 7 mmolal kommt es zur Präzipitation von MnO_2 (Pyrolusit und Todorokit) aus der Lösung. Der Präzipitationspfad (Abb. 6.6.2 d) beschreibt den Übergang von der gelösten in die kristalline Phase, der bei gegebenen Eh-pH-Bedingungen bei etwa 45°C liegt.

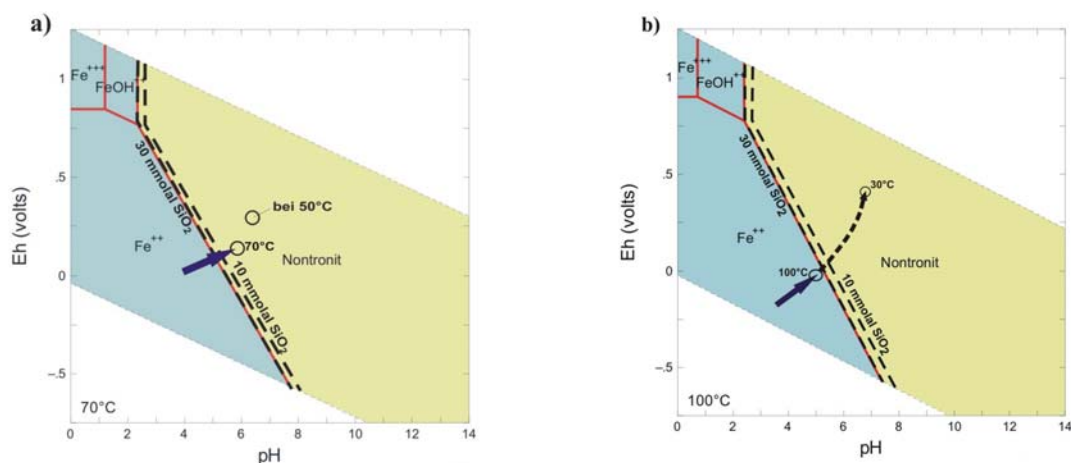


Abbildung 6.6.5: Eh-pH-Stabilitätsdiagramme für das System Fe-O-H+SiO₂+Na+Ca bei 70°C (a) und bei 100°C (b). Nach der Temperatur-Aktivitäts-Modellierung (Abb. 6.6.2 b) beträgt die Aktivität für Fe²⁺ bei 100°C 10⁻¹¹ mol (0,1 nmolal) und bei 70°C 10⁻¹³ mol (0,001 nmolal). Die Kreise repräsentieren die gegebenen Eh-pH-Bedingungen (vergl. Abb. 6.6.3). In Abb. a) sind auch die Eh-pH-Bedingungen bei 50°C angegeben. Es sind zwei Stabilitätslinien zwischen fester und flüssiger Phase für unterschiedliche SiO₂-Aktivitäten im Ausgangsfluid (10 bzw. 30 mmolal bei 300°C) dargestellt. Durch den gestrichelten Pfeil in Abb. 6.6.5 b) wird der Reaktions- bzw. Präzipitationsverlauf zwischen 100°C und 30°C skizziert.

Nach den Stabilitätsdiagrammen (Abb. 6.6.5) setzt die Fällung von Nontronit bei etwa 90°C ein. Unterhalb dieser Temperatur ist Nontronit in einem sehr großen Eh- und pH-Bereich stabil. Durch Variationen der SiO₂-Aktivität in der heißen Ausgangslösung werden die Stabilitätsfelder lediglich geringfügig beeinflusst. Dies ist auf die geringe Konzentration von Fe in der Lösung bei den angegebenen Temperaturen (vergl. Abb. 6.6.1) zurückzuführen. Beim ermittelten Nontronit handelt es sich um einen Ca-reichen Nontronit, da bei der Anwesenheit von Ca in der Lösung dieses stärker in die Nontronite eingebaut wird als Na.

Die Modellierung wurde unter Berücksichtigung der vorhandenen Mineralvergesellschaftung und einem Modellfluid durchgeführt, das in seiner chemischen Zusammensetzung eine relative Anreicherung an Fe im Gegensatz zu Mn zeigt (Fe/Mn =

7,6). Bei der Mischung des hydrothermalen Fluids mit Meerwasser wird die metallhaltige Lösung zunehmend verdünnt und abgekühlt. In einem Temperaturbereich von etwa 90°C kommt es zur Ausfällung von Nontronit. Ab dieser Temperatur nimmt die Konzentration von Fe in der Lösung schneller ab, als im oberen Temperaturbereich bis 280°C. Die Abnahme der Mn^{2+} -Aktivität in der Lösung erfolgt zunächst relativ langsam (im Sinne der Vermischung mit Meerwasser). Ab einer Temperatur von 40°C, bei wesentlich oxidierenderen Bedingungen, ist ein deutlicherer Rückgang der Mn^{2+} -Aktivität zu erkennen, was mit der Fällung von Manganoxyden (Pyrolusit und Todorokit) in Verbindung steht.

Die Ergebnisse der Modellierung verdeutlichen, dass die hydrothermalen Mineralphasen Nontronit und Pyrolusit bzw. Todorokit aus hydrothermalen Fluiden derselben Ausgangszusammensetzungen, aber mit unterschiedlichen Mischungsgraden mit Meerwasser präzipitieren können. Das bedeutet, dass die Bildung dieser Fe- bzw. Mn-Mineralen in einem hydrothermalen Zyklus erfolgen kann. Eisen ist in der Ausgangslösung höher konzentriert als Mangan ($Fe/Mn = 7,6$), jedoch nimmt die Fe-Konzentration in der Mischungslösung mit sinkender Temperatur sehr schnell ab. Dies ist in den oberen Temperaturbereichen ($>250^{\circ}C$) insbesondere auf die Fällung der Fe-Mineralen Pyrit, Chalcopyrit und Bornit zurückzuführen. Bei etwa 90°C und bei sehr niedriger Aktivität von Fe^{2+} von rund 1 nmolal in der Lösung kommt es zur Fällung von Nontronit. Die Verfügbarkeit von Si in der Ausgangslösung ist für die Bildung von Nontronit notwendig. Jedoch werden bei einer Veränderung der SiO_2 -Aktivität in der Ausgangslösung im Bereich zwischen 14 und 30 mmolal (Mol/l) die Stabilitätsbereiche der gebildeten Nontronite nur geringfügig beeinflusst.

6.7 Hinweise auf einen Lava-Abkühlungshydrothermalismus

In den Arbeitsgebieten Montserrat Ridge und Kahouanne Basin (Areal 1) wurden verschiedene Typen hydrothermalen Mangan- und Eisenmineralisationen gewonnen, die direkt aus niedrigtemperierten Lösungen oder aus einer hydrothermalen Wolke ausgefallen sind. In diesem Areal konnten allerdings keine hydrothermalen Mineralbildungen beprobt werden, die höher temperierte Fluide voraussetzen (z.B. Sulfide). Da nicht bekannt ist, in welcher Tiefe die Magmenkammer (deren Existenz durch den aktiven Vulkan Soufrière Hills auf der Insel Montserrat belegt ist) als Wärmequelle lokalisiert ist, wird als Energielieferant für die hydrothermale Aktivität im Bereich der Inseln Guadeloupe und

Montserrat, das Abkühlen der in Störungen und Klüften aufsteigenden Magmen verantwortlich gemacht.

Konvektive Vorgänge bzw. der Wärmetransport durch hydrothermale Fluide sind wichtige Prozesse bei der Abkühlung magmatischer Gesteinskörper. Eine hydrothermale Konvektion sowie die damit verbundene Zunahme der Permeabilität des Magmenkörpers führen zu einer beschleunigten Abkühlung der Schmelze. Der Transport von Wärme und gelösten Stoffen durch hydrothermale Lösungen und die Entstehung von hydrothermalen Konvektionszellen sind an bestimmte physikalische, tektonische und strukturelle Bedingungen gebunden (Neugebauer, 1990). Die Durchdringung eines Gesteins- oder Sedimentkörpers hängt neben den Fluideigenschaften (Viskosität, Dichte, Wärmeleitfähigkeit) auch wesentlich von der Permeabilität des Gesteins ab. Tektonische Vorgänge oder Abkühlungsprozesse, die durch die Entstehung von Spalten, Rissen oder Klüften die Wegsamkeit für eindringendes Meerwasser verbessern, sind in der Lage, in Zusammenarbeit mit chemischen und thermodynamischen Vorgängen eine hydrothermale Zirkulation in Gang zu setzen (Neugebauer, 1990). Das dichte, kalte Meerwasser sickert durch das poröse Gestein nach unten und wird von der Wärmequelle (im vorliegenden Fall von aufsteigenden Magmen in Form von Dikes) aufgeheizt. Aufgrund der verringerten Dichte steigt die hydrothermale Lösung wieder nach oben (Rona, 1987). Während des Aufstiegs kommt es zur Wechselwirkung des Fluids mit dem Gestein, mit einhergehender Laugung des Gesteins und der Lösung bestimmter Elemente, die in der metallreichen Lösung abtransportiert werden.

Im Falle des Montserrat Ridge und des Kahouanne Basin reichen offenbar der Aufstieg und das Abkühlen von Magma aus, um eine hydrothermale Konvektion in Gang zu setzen. Am Montserrat Ridge sind basaltische und andesitische Magmen bis an die Oberfläche des Meeresbodens extrudiert und haben so einen Seamount von etwa 250 m Höhe und 4 km im Durchmesser aufgebaut. Die schnelle Abkühlung der Schmelze, die sowohl durch die Porosität als auch durch ein hohes Wasser/Gesteinsverhältnis verursacht wurde, hat dazu geführt, dass sich nur kurzlebige und auf kleinem Raum begrenzte Konvektionszellen bilden konnten. Diese führten zur Entstehung niedrigtemperierter Fluide, woraus die Mangnoxide und die Nontronite ausgefällt wurden.

Am aktiven Störungssystem im Kahouanne Basin (der "shoe rock spur") sind Magmen in Klüften und Spalten aufgestiegen und in Form von Dikes in der oberen ozeanischen Kruste stecken geblieben. Das Abkühlen dieser Dikes führte zur Bildung von Rissen und Klüften, was in Verbindung mit der herrschenden Extensionstektonik (Grabenbildung) die hydrothermale Zirkulation vorantrieb. Dabei ist zu beachten, dass schmelzflüssiges Material erst in einem Temperaturbereich von 800°C bis 400°C permeabel wird. Das bedeutet, eindringendes Wasser kann erst nach einer gewissen Abkühlung und der damit verbundenen Kontraktion und Kluftbildung im Gestein zirkulieren (Walter, 1988).

Die Dichteunterschiede zum Meerwasser, die Temperatur und die Menge der austretenden hydrothermalen Lösungen an der Shoe Rock Spur reichten offenbar aus, um eine hydrothermale Auftriebswolke (Plume) zu bilden, aus der Partikel ("plume fallout particles") ausgefällt wurden, die in die Manganpräzipitate in der nächsten Umgebung eingebaut wurden.