

7. Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Die mineralogischen und geochemischen Untersuchungsergebnisse der Manganpräzipitate und der Nontronitbildungen liefern eindeutige Hinweise auf eine hydrothermale Bildung dieser Mineralphasen. Sie belegen die Existenz einer submarinen hydrothermalen Aktivität im Bereich der Kleinen Antillen. Im einzelnen lassen sich folgende Aspekte zusammenfassen:

1. Die mineralogischen Merkmale der **massiven Krusten** vom Montserrat Ridge, die auf eine hydrothermale Bildung hinweisen, sind: die bänderförmigen Mineralisationen von Todorokit, die aus einem Mn^{2+} -reichen, niedrig temperierten hydrothermalen Fluid präzipitiert sind. Auch die radialstrahlig gewachsenen Todorokitminerale der angrenzenden massiven Bereiche, innerhalb einzelner Krustenlagen, sowie die in einigen Bereichen eingeschalteten Nontronite werden als hydrothermale Präzipitate gedeutet, die bei etwas höherer Temperatur als die bänderförmigen Mineralisationen ausgefallen sind.
2. Niedrige Gehalte der Nebenelemente Co, Ni, Pb und Zn mit wenigen 10er ppm bei sehr hohen Mn/Fe-Verhältnissen (> 80), wie sie die **inneren Krustenlagen der massiven Krusten** aufweisen, deuten auf aszendente hydrothermale Präzipitate. In den **äußersten Krustenbereichen** und speziell im Überzug der massiven Kruste 52 CD-x steigen die Konzentrationen besonders von Co, Ni, Pb und Fe drastisch an, was auf den Übergang von einer hydrothermalen zu einer hydrogenetischen Bildung hinweist. Auch die Seltenerd-Elemente zeigen in ihren Gehalten wie in den Verteilungsmustern überaus markante Unterschiede zwischen den inneren und den äußeren Krustenbereichen: ΣREE von <10 ppm bis >2600 ppm; von deutlich negativen zu stark positiven Ce_n -Anomalien. Nach den Altersermittlungen mit Hilfe der Co-Anreicherungen muss diese Änderung der Bildungsbedingungen mindestens 400 000 bis 650 000 Jahre zurückliegen. Dies würde auch das Ende der hydrothermalen Aktivität anzeigen.
3. Die untersuchten **Mn-Inkrustierungen auf Sedimenten** weisen niedrige Gehalte der Neben- und Spurenelemente von maximal wenigen 100 ppm auf, bei Mn-Anreicherungen von bis zu 33 Gew.% und Fe-Gehalten zwischen 5 und 10 Gew.% und Mn/Fe-Verhältnissen von 2,6 bis 7,1. Einige Proben aus dem Kahouanne Basin zeigen relativ hohe Cu- (bis 660 ppm) und Zn-Werte (590 ppm), was in Verbindung mit den

REE-Verteilungsmerkmalen (niedrige Σ REE mit negativen Ce_n -Anomalien) auf einen hydrothermalen Einfluss bei der Bildung schließen lässt. Diese Mineralbildungen werden als kurzfristig deszendente-hydrothermale Bildungen interpretiert (indirekt hydrothermale Präzipitate), da hier der Eintrag von Elementen oder Partikeln aus einer hydrothermalen Wolke ("plume fall-out particles") erfolgte.

4. Die für die Präzipitation der Manganoxide und Nontroniteinschlüssen in den massiven Krusten maßgeblich verantwortlichen hydrothermalen Lösungen waren durch sehr niedrige Temperaturen gekennzeichnet. Mit Hilfe der Seltenerd-Element-Verteilungen wurde die Fluidtemperatur während der Manganfällung sowie während der Fluid/Gesteins-Wechselwirkung im Untergrund ermittelt. Die Temperatur des hydrothermalen Fluids muss während der Gesteinsdurchdringung unter 220°C gelegen haben, sonst wären die Plagioklase in den Vulkaniten (Basalt und basaltischer Andesit) durch die Laugung zerstört worden, was sich speziell auf die Eu-Anreicherung in den Präzipitaten ausgewirkt hätte. Nach den Ergebnissen der geochemischen Modellierung fallen bei einer Temperatur zwischen 40 und 50°C und pH 6,2 im oxidierenden Milieu die Manganoxide aus der Lösung aus. Die Präzipitation von Nontroniten setzt bei etwa 90°C und einem pH-Wert von 5,6 in reduzierendem Milieu ein. Die Nontronite wie auch die Manganoxide können demnach aus einem hydrothermalen Fluid gleicher Ausgangszusammensetzung, jedoch bei unterschiedlichen Temperaturen präzipitiert worden sein, d.h. sie sind einem hydrothermalen Zyklus zuzuordnen.
5. $^{10}Be/^{9}Be$ -Datierungen an einer der **massiven Krusten** ergaben maximale Alter von 6 Mio. Jahre für den inneren Krustenbereich. Dieses Alter weist darauf hin, dass die für die Krustenbildung verantwortliche hydrothermale Aktivität mit der Basement-Bildung im nördlichen Bereich der Kleinen Antillen im Zusammenhang stand. Jedoch ist nicht auszuschließen, dass ein bedeutender Teil des 9Be hydrothermal in die Kruste eingetragen wurde, so dass das wahre Alter dieser Probe um wesentliches jünger sein könnte. Diese hohen Alter stehen im Widerspruch zu dem mit der Co-Formel ermittelten Alter von 0,4 bis 0,65 Mio Jahre der äußeren Krustenbereiche. Zudem werden die gelaugten und inkorporierten Sedimente, die sich in den Pb-Isotopensignaturen ausdrücken (siehe Punkt 6) ebenfalls als wesentlich jünger eingestuft.
6. Mit Hilfe der radiogenen Isotopenzusammensetzungen der Elemente Sr, Nd, Hf, Os und Pb wurde der prozentuale hydrothermale Anteil dieser Metalle in den **massiven Krusten** bestimmt. Aus hydrothermalen Fluiden präzipitierte bis zu 33 % des in den Krusten enthaltenen Sr. Für das Nd wurde ein hydrothermaler Anteil von bis zu 45 %

ermittelt, was wesentlich höher ist, als jemals an hydrothermal gebildeten Mangan-Präzipitaten beobachtet wurde. Die Sr- und Nd-Isotopendaten liegen auf einer Mischungslinie zwischen dem Meerwasser und den Endgliedern der lokalen Inselgesteine. Die Hf-Isotopendaten zeigen, dass bis zu 100 % des Hf aus hydrothermalen Fluiden stammt. Auch die Ergebnisse der Os-Isotopenmessungen deuten darauf hin, dass ein erheblicher Teil des in die massiven Krusten eingebrachten Os aus einer hydrothermalen Quelle stammt. Die Isotopendaten der Elemente Sr, Hf und Nd weisen darauf hin, dass die inneren Bereiche Mangankrusten vom Montserrat Ridge nicht aus einer hydrothermalen Wolke ausgefallen sind, sondern direkt an der Austrittsstelle der hydrothermalen Fluide (aszendent-hydrothermal) gebildet wurden, da hydrothermales Nd bei sich ändernden physikochemischen Bedingungen charakteristischer Weise sofort immobilisiert und ausgefällt wird. Während des Aufstiegs und der Abkühlung des hydrothermalen Fluids wurden aus den unterlagernden Sedimenten die Elemente Nd, Sr und Pb mobilisiert und später in die Präzipitate eingebaut. Die Ergebnisse der Blei-Isotopenzusammensetzungen in den hydrothermalen Krusten können nicht als reine Zwei-Komponenten-Mischungen zwischen dem Meerwasser und den Arc-Vulkaniten interpretiert werden. Weitere externe Quellen, offenbar Sedimentpartikel aus dem Orinoco und aus Aerosolen mit Sahara-Staub, haben Pb in die Krusten eingetragen und somit einen wesentlichen Einfluss auf die Pb-Isotopensignaturen in einigen der untersuchten massiven Krusten ausgeübt. Die gemessenen Isotopendaten der Elemente Sr, Nd, Os und Hf belegen, dass der hydrothermale Elementeintrag in Verbindung mit Inselbogenvulkanismus eine wichtige Rolle für den Elementhaushalt der Ozeane spielt.

7. Im Bereich des Montserrat Ridge mit seiner hohen magmatischen Aktivität (Bildung eines Seamounts von etwa 250 m Höhe und 4 km im Durchmesser) setzte offensichtlich die Abkühlung der extrudierten Schmelzen eine hydrothermale Zirkulation in Gang. Die zirkulierenden hydrothermalen Fluide waren verantwortlich für die Präzipitation der Manganoxide in diesem Gebiet. Im Bereich der aktiven Störungszone im Kahouanne Basin (der "shoe rock spur") sind durch die Abkühlung aufsteigender Magmen in Form von Dikes hydrothermale Fluide ausgetreten. Es bildete sich eine hydrothermale Auftriebswolke, aus der Partikel ausgefallen sind und in die Manganpräzipitate eingebaut wurden. Die These des Lava-Abkühlungshydrothermalismus mit den daraus resultierenden niedrig-thermalen Lösungen erklärt auch die Abwesenheit von Hochtemperaturpräzipitaten wie Pyrit und Chalkopyrit in den Arbeitsgebieten.

Im Hinblick auf ihre Genese werden zur Übersicht die besonderen lithologischen, mineralogischen und geochemischen Eigenschaften der untersuchten Manganpräzipitate und hydrothermalen Nontronitbildungen in Tabelle 7.1 zusammengefasst. Zudem werden die wichtigsten genetischen Merkmale der Präzipitate in Tabelle 7.2 aufgeführt.

Tabelle 7.1: Übersicht der geochemischen und mineralogischen Eigenschaften der untersuchten Manganpräzipitate und Nontronite im Hinblick auf ihre Genese

Lokalität	Präzipitat	lithologische und mineralogische Merkmale	geochemische Merkmale	Genese
MR	Nontroniteinschlüsse in massive Mn-Krusten	grün/gelbe Einschaltungen bis 5 mm im Durchmesser; schuppige Aggregate dünner Nontronitblättchen	Fe: bis 26,7; Al: 1,3 bis 1,8 Gew. % Fe/Al = 15; Cu: bis 136 ppm; Zn: 411 ppm; positive E_{u_n} -Anomalie	Präzipitat aus hydrothermale Fluid (vermischt mit Meerwasser)
	massive Mn-Krusten innere Lagen	radialstrahlige und bänderförmige Todorokitmineralisationen	Fe/Mn bis 87, niedrige Gehalte von Co, Ni, Cu, Zn und Pb (wenige 100 ppm) negative E_{u_n} - und Ce_n -Anomalien; ΣREE bis 35 ppm hydrothermale Anteile (nach Isotopendaten): bis 33% Sr, bis 45% Nd	aszendent hydrothermal
KB	Mn-Inkrustierungen auf Sedimenten	poröse Lagen auf Sediment bis 10 mm mächtig; Todorokit und δ -Manganite mit FeOOH	Fe/Mn 4,7 bis 8; bis 660 ppm Cu, bis 590 ppm Zn; teils negative Ce_n -Anomalien ΣREE bis 70 ppm	deszendent hydrothermal "plume fall-out"
	schichtgebundene manganoxidische Lagen	Sandsteinlagen mit manoxidischer Matrix, Manganoxidanteil 50-80 %		
Dom, St. Lucia	Mn-Inkrustierungen auf Sediment	poröse Lagen auf Sediment bis 10 mm mächtig; δ -Manganite mit FeOOH	Fe/Mn 1,2 bis 10; bis 2400 ppm Co und 4000 ppm Ni ΣREE bis 2600 ppm im Überzug; positive Ce_n -Anomalien	hydrogenetisch
MR	äußere Krustenlagen der massiven Mn-Krusten Mn-Überzug auf massiver Kruste	hauptsächlich δ -Manganite mit FeOOH		

Legende: KB: Kahouanne Basin; MR: Montserrat Ridge; Dom: westlich von Dominika

Tabelle 7.2: Genetisches Schema der Manganpräzipitate und hydrothermalen Nontronite

Präzipitat	Bildungstemperatur	Eh-Wert	pH-Wert	Wachstumsraten	Meerwasser/Fluid-Mischungsverhältnis
hydrothermale Nontronite	<90°C	reduzierend (>0 Volt)	>5,6	-	>3:1
hydrothermale Krustenlagen der massiven Krusten	<50°C	oxidierend (>0,4 Volt)	>6,2	bis mehrere 1000 mm/Mio Jahre	hydrothermale Komponente von Sr: bis 33 %
Mn-Inkrustierungen mit "plume fall-out"-Partikel	Temperatur des umgebenden Meerwassers	oxidierend	ca. 8	bis 580 mm/Mio. Jahre	hydrothermale Komponente: bis 1,2 %Sr
schichtgebundene manganoxidische Lagen	Temperatur des umgebenden Meerwassers	oxidierend	ca. 8	bis 690 mm/Mio. Jahre	
Mn-Inkrustierungen auf Sediment	Temperatur des umgebenden Meerwassers	oxidierend	ca. 8	bis 470 mm/Mio. Jahre	Meerwasser
äußere Krustenlagen der massiven Krusten	Temperatur des umgebenden Meerwassers	oxidierend	ca. 8	bis 215 mm/Mio. Jahre	Meerwasser
Mn-Überzug auf massiver Kruste	Temperatur des umgebenden Meerwassers	oxidierend	ca. 8	2 bis 5 mm/Mio. Jahre	Meerwasser