

## 4. Sieden hydrothermaler Lösungen

### 4.1. Einleitung

In den letzten Jahren hat sich eine ausreichende Menge an Beweisen in der geologischen Literatur angesammelt, die zeigt, daß viele alte hydrothermale erzbildende Systeme ein Zweiphasen-Flüssigkeit-Dampf-System gebildet haben. Ohne Zweifel ist der häufigste zitierte Beweis dieser Flüssigkeit-Dampf Bedingungen das Auftreten von benachbarten Flüssigkeitseinschlüssen mit sehr variablen Flüssigkeit / Dampf Verhältnissen (Brathwaite and Faure, 2002; Grancea et al., 2002; Lüders et al., 2001; Molnar et al., 2001; Mukherjee et al., 2001).

Flüssigkeit-Dampf Bedingungen wurden in zahlreichen Lagerstätten dokumentiert, besonders in Porphyry Kupfer-Molybdän Lagerstätten (Hezarkhani and Williams Jones, 1998; Martin Izard et al., 2000; Melfos et al., 2002), Zinn Wolfram Lagerstätten (Chen et al., 1998), Gold-Silber Lagerstätten (Andre Mayer et al., 2002; Brathwaite and Faure, 2002; Faure et al., 2002) und polymetallische Sulfidgänge (Polliand and Moritz, 1999; Sherlock et al., 1999). Allgemein ist der Siedehorizont mit der Zone sehr intensiver Mineralisierung assoziiert. Dieser Typ räumlicher Assoziierung zwischen Flüssigkeit-Dampf Bedingungen und Erzablagerung hat diese und viele Wissenschaftler dazu bewegt, vorzuschlagen, daß es eine genetische Beziehung zwischen Sieden und Mineralisierung gibt.

Obwohl die Daten der Flüssigkeitseinschlüsse, paragenetische Beweise und Feldbeziehungen, die von diesen Wissenschaftlern vorgestellt wurden, neue Erkenntnisse aufgezeigt haben, hat keiner von Ihnen ein überzeugendes quantitatives Argument dafür entwickelt, daß die chemischen Effekte, die während des Siedens auftreten, förderlich für die Mineralisierung sind. Die meisten Forscher folgerten logisch, daß die Trennung einer Dampfphase von einer flüssigen Phase für die Entfernung von sauren volatilen Spezies wie  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{S}$  aus der Lösung sorgt, wobei der pH-Wert ansteigt und Oxide, Sulfide, Karbonate, Metalle in nativer Form und andere Erzminerale abgelagert werden. Das allgemeine Auftreten der Serizitisierung der sauren Laugung oberhalb des Siedehorizonts (Lu, 2000) scheint diese Behauptung zu unterstützen.

Einige (Hezarkhani and Williams Jones, 1998; Melfos et al., 2002) haben erkannt, daß die Devolatilisierung, die mit dem Sieden verknüpft ist, in Abhängigkeit von den vorherrschenden chemischen Bedingungen nicht notwendigerweise mit einem starken Anstieg des pH-Wertes in der Lösung assoziiert ist, aber oft eine starke Verarmung der wässrigen

Sulfide und Karbonate und einen Anstieg der Salinität verursacht. Von allen diesen Einflüssen ist vor allem der steigende pH-Wert allgemein günstig, aber nicht notwendigerweise ausreichend für die Ablagerung von Mineralen. Diese zahlreichen und gegensätzlichen Einflüsse des Siedens auf die Löslichkeit der Minerale machen dieses Thema kompliziert und die Mineralablagerung nicht leicht vorhersagbar. Für das Verständnis der Wechselbeziehung zwischen Sieden und Ablagerung von Mineralen in natürlichen hydrothermalen Systemen ist eindeutig ein quantitativer Ansatz erforderlich, der die komplexen chemischen Wechselwirkungen, die mit einem dynamischen Flüssigkeit-Dampf System assoziiert sind, einbezieht. In dieser Arbeit werden die chemischen und physikalischen Parameter definiert und diskutiert und mit der Modellierung für den Zweck entwickelt, diese in einem Modell zu integrieren, das eine detaillierte Erklärung der Rolle des Siedens bei der Speziation von Gold und Silber und der Ablagerung von Mineralen dieser Edelmetalle gibt.

#### 4.2. Modell der Löslichkeit von Gold und Silber

Die Analyse von HBS-Proben der Forschungsfahrt SO 134 (NFB) weist deutlich auf unterkritisches Sieden hin (Halbach and Party, 1998). Außerdem haben mikrothermische Studien von Fluideinschlüssen in Sphalerit aus den Sulfiden im Gebiet des North Fiji Beckens Hinweise auf Zwei-Phasen-Separation von Meerwasser gegeben (Lüders et al., 2001). Aus diesem Grund wurde dieser physikalisch-chemische Prozess mit Hilfe der geochemischen Modellierung untersucht.

Um die chemischen Auswirkungen des Siedens bei einer Temperatur von 300 °C auf die Gold- und Silberkomplexe zu modellieren, wurde ein Reaktionspfad konstruiert, auf welchem H<sub>2</sub>O und die volatilen Elemente, wie H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S und SO<sub>2</sub> während dem Verlauf des Reaktionspfades aus der Lösung entfernt werden. Während dem Verlauf dieses Reaktionspfades werden der initialen Lösung 66.66 % (2/3) H<sub>2</sub>O und der Hauptanteil der volatilen Elemente entzogen, um den Siedeprozess zu modellieren, während dem sich die Salinität verdreifacht und der Hauptanteil der volatilen Elemente in die Gasphase übertreten. Diese quantitative Modellierung spiegelt näherungsweise den Prozess der Phasentrennung zwischen den leichtflüchtigen Elementen und Gasen sowie der Rückstandsphase, einer sogenannten „brine“ mit hohen Salz- und Metallgehalten wieder (Butterfield et al., 1994; Fox et al., 1990; Massoth et al., 1989). Hierbei entspricht die Lösung, welche sich über den Verlauf des Reaktionspfades verändert, annähernd einem Fluid, welches dem Prozess des unterkritischen Siedens folgt.

Tabelle 22: Chemische Gesamtzusammensetzung der initialen Lösung bei 300 °C und einem Druck nach der Dampfsättigung

Komponente	Konzentration
Cl	600 mmolal
Na	529 mmolal
H <sub>2</sub> S(aq)	6.81 mmolal
log f O <sub>2</sub> (g)	- 31
CO <sub>2</sub> (aq)	2 mmolal
pH	4
SO <sub>4</sub>	1e-18 molal
Au	1e-8 molal
Ag	1e-8 molal

Zu Beginn des Reaktionspfades wird die Gesamtzusammensetzung der initialen Lösung (Tab.22) mit den Elementen Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>, H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub>, H<sup>+</sup>, SO<sub>4</sub>, Au<sup>+</sup>, Ag<sup>+</sup> und dem Lösungsmedium H<sub>2</sub>O festgelegt. Durch Na<sup>+</sup> und Cl<sup>-</sup> sowie H<sub>2</sub>S und H<sup>+</sup> bzw. CO<sub>2</sub> werden die wesentlichen chemischen Eigenschaften der initialen Lösung, die Salinität, der Redoxstatus und der pH-Wert bestimmt. Die initiale Lösung besitzt eine Zusammensetzung einfacher Meerwassersalinität, 6.81 mmolal H<sub>2</sub>S und einen pH-Wert von 4, welche der Endmemberzusammensetzung eines hydrothermalen Fluids von dem East Pacific Rise 21°N entspricht. (Von Damm et al., 1985; Drever, 1988; Mottl and McConachy, 1990). Die Konzentrationen von Gold (1e-8 molal) und Silber (1e-10 molal) orientieren sich an den durchschnittlichen Konzentrationen hydrothermaler Fluide (Barnes, 1997), die Konzentration von SO<sub>4</sub><sup>—</sup> ist entsprechend der hydrothermalen Endmemberkonzentration äußerst gering (1e-18 molal).

Die Salinität und die Metallkonzentrationen der initialen Lösung steigen während diesem Pfad vergleichbar mit der Entwicklung einer „brine“, während die volatilen Elemente H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O der Lösung entzogen werden, vergleichbar mit dem Übergang dieser in die Gasphase.

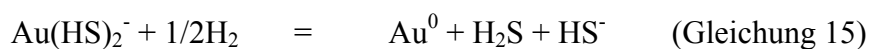
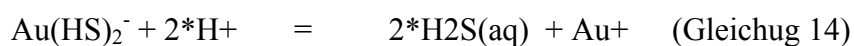
Mit Hilfe dieser Modellkonzeption kann die Speziation der Elemente, die in der Lösung während dem Verlauf des Reaktionspfades existieren, quantitativ untersucht werden.

Tabelle 23: Die wässrigen Au- und Ag-Spezies, die in der verwendeten Datenbank enthalten sind

Au-Spezies	Ag-Spezies
AuCl	Ag <sup>+</sup>
AuCl <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Ag <sup>++</sup>
AuCl <sub>3</sub> <sup>--</sup>	AgCl
AuCl <sub>4</sub> <sup>-</sup>	AgCl <sub>2</sub> <sup>-</sup>
Au(HS) <sub>2</sub> <sup>-</sup>	AgCl <sub>3</sub> <sup>--</sup>
	Ag(HS) <sub>2</sub> <sup>-</sup>
	AgCl <sub>4</sub> <sup>---</sup>

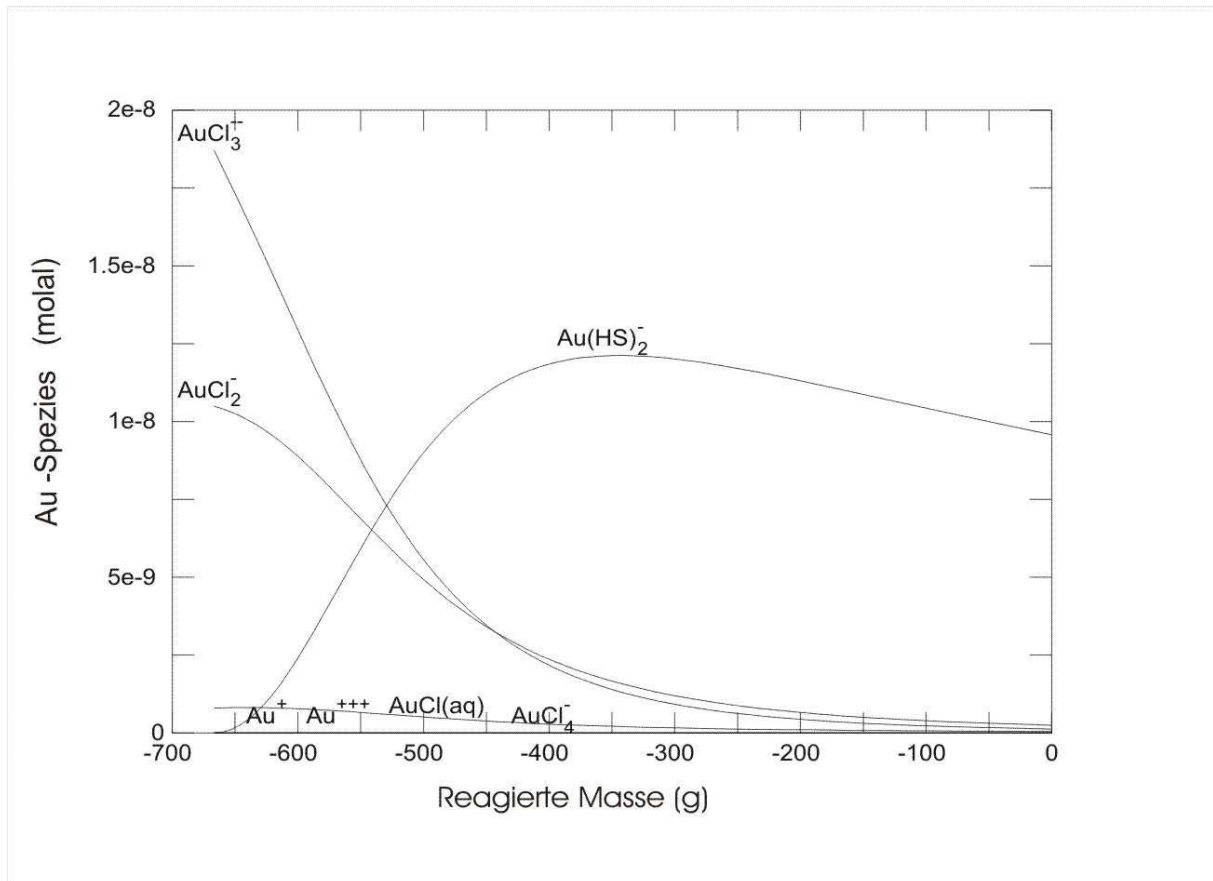
Die verwendete Datenbasis enthält thermodynamische Daten der Au- und Ag-Spezies, die in der Tabelle 23 aufgelistet sind.

Am Beginn des Reaktionspfades bei einem pH-Wert von 4, 300°C, einfacher Meerwassersalinität und einem reduzierenden Redoxstatus von Eh = -0.1172 V und Sauerstoff fugazität ( $\log f_{O_2(g)} = -31$ ) bildet Au(HS)<sub>2</sub><sup>-</sup> die dominante wässrige Spezies gegenüber den Goldchlorokomplexen (Abb.43a). Die gesamte Goldkonzentration der Lösung steigt während des Reaktionsverlaufes um den Faktor 2.8. Dieser Faktor ergibt sich aus der Konzentration von Komponente von Gold und Silber zu Beginn und am Ende des Reaktionspfades. Aufgrund der Verringerung der Masse von H<sub>2</sub>O und der Volatilen mit fortschreitendem Reaktionspfad steigt zunächst sowohl die Konzentration der Goldsulfid- als auch der Goldchlorokomplexe bis zu dem Punkt, an welchem ca. 400 g bzw. 40 % H<sub>2</sub>O aus der Lösung entfernt worden sind (dies entspricht einer 1.7-fachen Meerwassersalinität), von diesem Punkt an sinkt die Stabilität von Au(HS)<sub>2</sub><sup>-</sup> und steigt die Löslichkeit der Goldchlorokomplexe verstärkt. Wird bei der thermodynamischen Berechnung die Präzipitation berücksichtigt, präzipitiert an diesem Punkt Au (Abb.44). Der oben genannte chemische Prozess ist mit der Verringerung der H<sub>2</sub>S-Konzentration, steigender Salinität und abnehmendem pH-Wert während des Reaktionspfades zu erklären (Abb.43a). Der Au(HS)<sub>2</sub><sup>-</sup> Komplex wird aus Gold und dem Bisulfid aufgebaut, daher führt der zunehmende Mangel an H<sub>2</sub>S zu dem Abbau dieses Komplexes, übereinstimmend mit den folgenden Gleichungen:



Der Eh-Wert steigt während dem Reaktionspfad auf 0.2962 V, da durch das Entfernen von H<sub>2</sub>S die Lösung oxidierender wird.

Durch die stark ansteigende Salinität bei Verringerung der H<sub>2</sub>O-Masse auf kleiner als 400 g während des Reaktionspfades, dies entspricht einer 1.7-fachen Meerwassersalinität, wird Chlor zum dominierenden Reaktionspartner von Gold, übereinstimmend mit den folgenden Gleichungen bilden sich vier Goldchlorkomplexe:



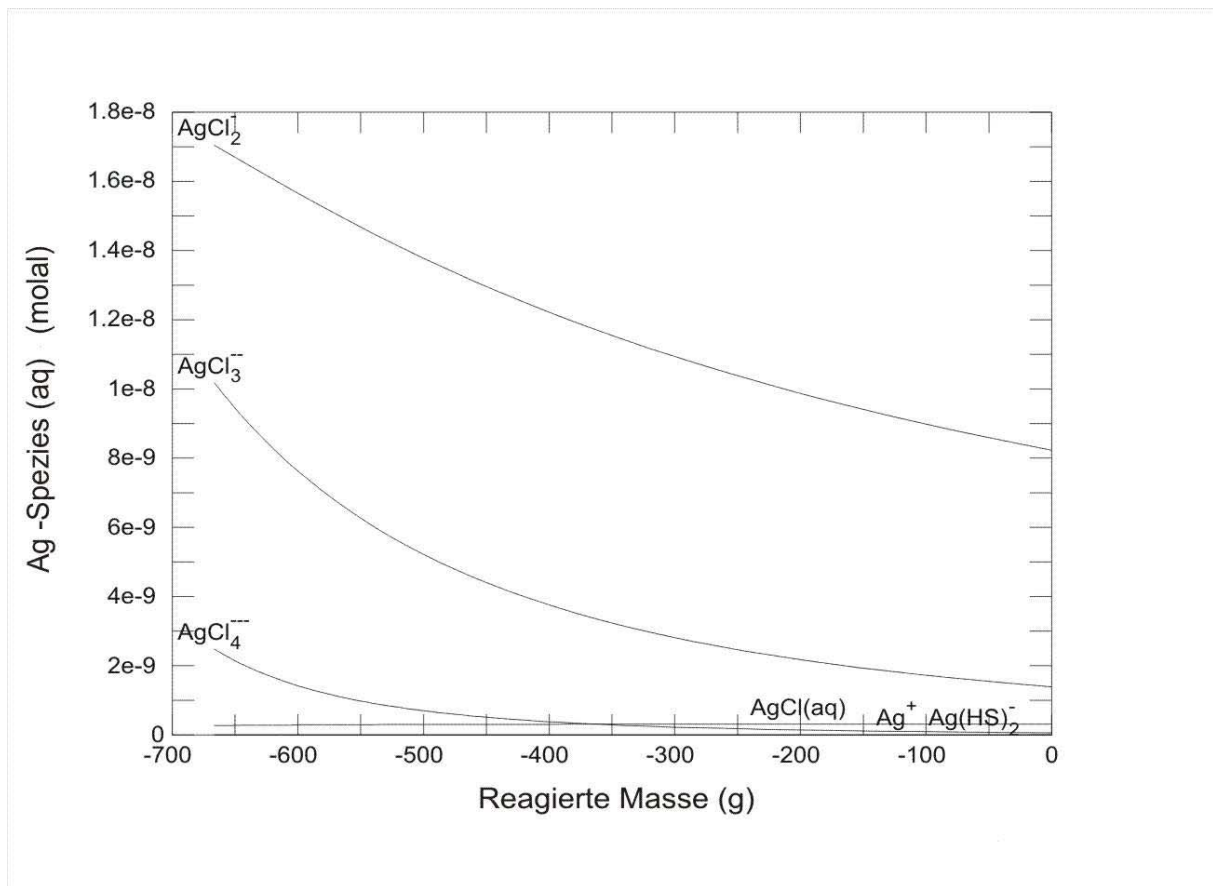


Abbildung 43: a) Au-Spezies b) Ag-Spezies



Außerdem nimmt der von 4 auf 3.72 sinkende pH-Wert Einfluß auf die Stabilität von  $\text{Au}(\text{HS})_2^-$ . Der Grund für den Anstieg der Wasserstoffionenkonzentration ist die zunehmende Entfernung von Wasser und der Volatilen während dem Reaktionspfadverlauf. Übereinstimmend mit Gleichung 1 wird  $\text{Au}(\text{HS})_2^-$  mit zunehmender Protonierung abgebaut. Seward (1973; 1996) ermittelte experimentell hiermit übereinstimmend, daß  $\text{Au}(\text{HS})_2^-$  unter annähernd vergleichbaren Temperaturbedingungen sein Löslichkeitsmaximum bei einem pH-Wert von 7 besitzt, und dieses unter zunehmend alkalischen und sauren Verhältnissen abnimmt. Aus diesem Grund wirkt sich die Verringerung des pH-Wertes neben den genannten Faktoren destabilisierend auf  $\text{Au}(\text{HS})_2^-$  aus.

Die gesamte Silberkonzentration der Lösung steigt wie diejenige von Gold während des Reaktionsverlaufes um den Faktor 2.8. Silber verhält sich auf diesem Reaktionspfad anders als Gold, es liegt schon zu Beginn vorwiegend in den Komplexen  $\text{AgCl}_2^-$ ,  $\text{AgCl}_3^{--}$  und

$\text{AgCl}_4^{3-}$  vor.  $\text{Ag}(\text{HS})_2^-$  ist im Vergleich zu den Gehalten der Silberchlor Komplexe ganz untergeordnet und weist nicht dominante Konzentrationen gegenüber den Silberchlor Komplexen auf wie  $\text{Au}(\text{HS})_2^-$  gegenüber den

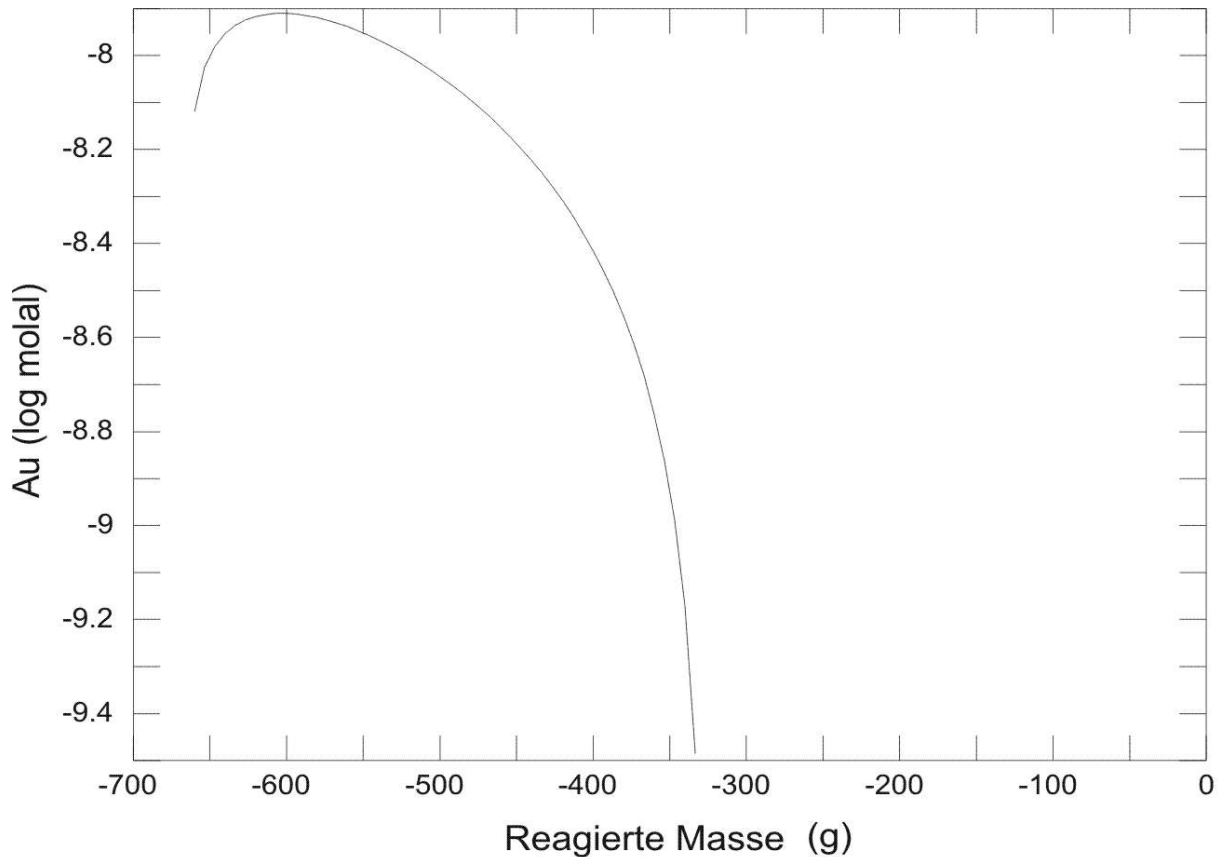
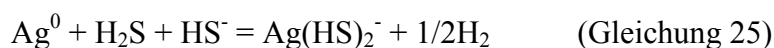
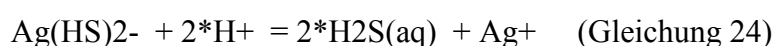


Abbildung 44: Präzipitation von Gold (siehe Text)

Goldchlor Komplexen.  $\text{Ag}(\text{HS})_2^-$  wird im Laufe des Siedeprozesses ähnlich wie  $\text{Au}(\text{HS})_2^-$  nahezu vollständig in der Lösung verarmt, weil fast das gesamte  $\text{H}_2\text{S}$  in die Dampfphase übergegangen ist. Entsprechend den Gleichungen 7 bis 12 unterstützt die steigende Salinität die Bildung der Ag-Chlor Komplexe  $\text{AgCl}$ ,  $\text{AgCl}_2^-$  und  $\text{AgCl}_3^{2-}$  und destabilisiert die Verringerung der  $\text{H}_2\text{S}$ -Konzentration die Ag-sulfid Komplexe während des Reaktionspfades.



#### 4.3. Beimischung von Meerwasser verschiedener Temperatur zu gesiedetem Fluid

Neben dem chemisch-physikalischen Prozess des Siedens beeinflusst die Mischung mit Meerwasser die hydrothermale Entwicklung (Mills et al., 1998; Tivey et al., 1998). Um diese Zumischung sowohl von Meerwasser als auch konduktiv erhitztem Meerwasser zu modellieren, wurde das aus der Modellierung des Siedeprozesses resultierende Fluid (Fluid 1) von 1/3 kg Masse mit 1/3 kg Meerwasser (Fluid 2) (Drever, 1988) gemischt. Darauf wurde die Mischung zwischen gesiedetem hydrothermale Fluid und erhitztem Meerwasser berechnet (siehe b)).

##### 4.3.a) Beimischung von Meerwasser der Temperatur 2 °C

Hierbei wurde ein Mischungsverfahren gewählt, indem 100 % des gekochten Fluids (Fluid 1) schrittweise (0.001, d.h. ein Schritt = 0.0003 kg) durch Meerwasser (Fluid 2) ersetzt werden bis das Fluid, welches das Ende des Reaktionspfades erreicht hat, die Zusammensetzung von 100% Meerwasser besitzt. So ist am Anfang der Abszisse die Zusammensetzung von 100% gesiedetem Fluid und am Ende diejenige von 100% Meerwasser abzulesen.

Durch die Mischung mit Meerwasser werden die chemischen und physikalischen Eigenschaften wie die Temperatur, die Salinität, der Redoxstatus, der pH-Wert und die Speziation des Fluids 1 verändert.

Die Ausgangstemperatur des Fluids 1 beträgt 300 °C, eine Temperatur von 2°C besitzt das Meerwasserfluid. Die Temperatur verläuft während der Mischung dieser beiden Fluide linear von 300°C zu Beginn bis 2°C am Ende des Reaktionspfades (Abb.45a). Für beide Fluide wird während diesem Mischungsprozess eine konstante Wärmekapazität angenommen. Der Redoxstatus des Fluids 1 ist zu Beginn der Mischung schwach reduzierend ( $E_h = 0.2962$  V) und erreicht am Ende die Elektronenaktivität des oxidierenden Meerwassers ( $E_h = 0.7249$  V). Die Beimischung von oxidierendem Fluid 2 zu dem reduzierten Fluid 1 ist verantwortlich für den Eh-Verlauf. Der Eh-Wert steigt am Beginn der Beimischung von oxidierendem Meerwasser zu 100% Fluid 1 steil an, daraufhin sinkt der Eh-Wert aufgrund der Oxidation der Hydrogensulfide. Zum Ende des Reaktionspfades bei einem Meerwasseranteil von 85 % steigt der Eh-Wert aufgrund des hohen Mischungsgrades auf sein Endniveau des Meerwasseroxidationsstatus (Abb.45b). Das Fluid 1 besitzt vor der Mischung eine dreifache Meerwassersalinität und erreicht durch zunehmende Beimischung von Meerwasser und eine einfache Meerwassersalinität (Abb.45c). Die Konzentration der Komponenten  $\text{Na}^+$  und  $\text{Cl}^-$

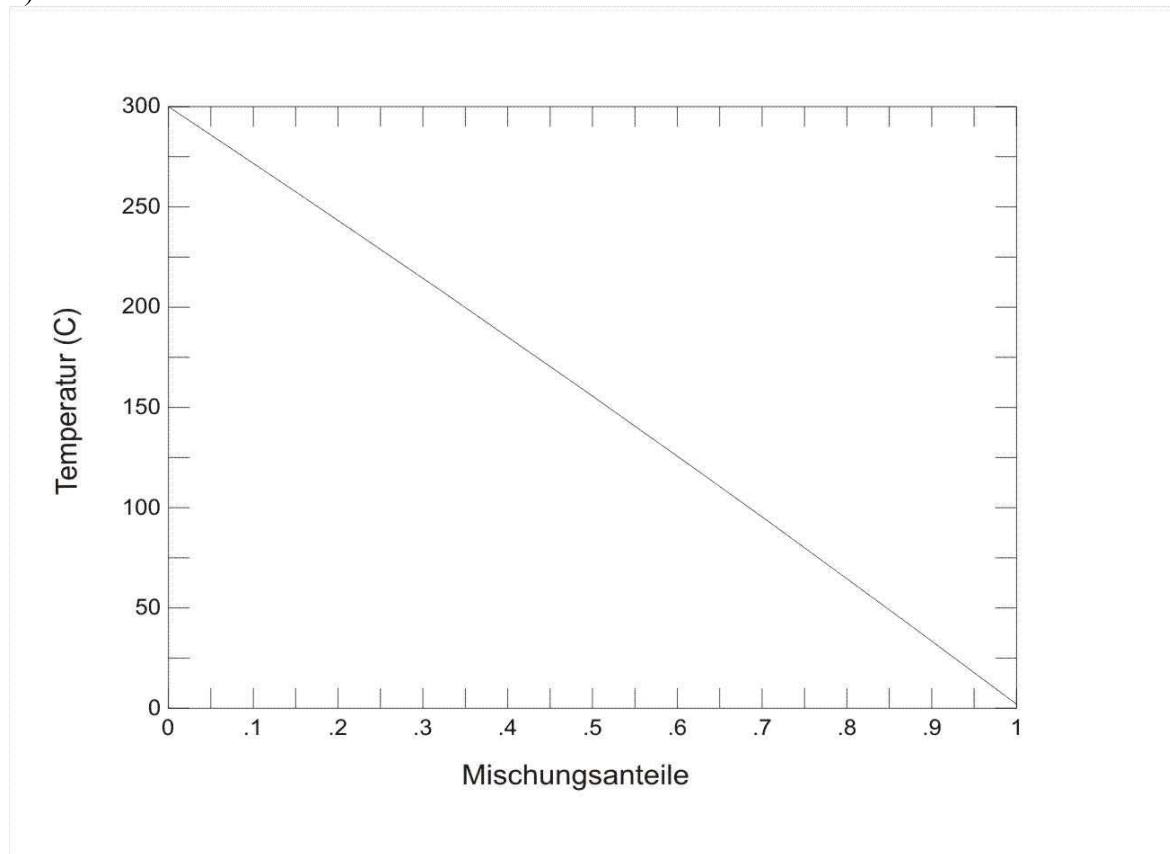


fällt linear von einer dreifachen auf eine einfache Meerwassersalinität ab, weil diese Konzentration abhängig von dem Mischungsgrad und unabhängig von der Temperatur ist. In der folgenden Abbildung 45d ist der Konzentrationsverlauf der freien Spezies  $\text{Na}^+$  und  $\text{Cl}^-$  zu sehen, dieser unterscheidet sich grundlegend von dem Verlauf der Komponentenkonzentration, da diese freien Spezies sowohl von der Temperatur als auch von dem Mischungsgrad abhängen. Zum Beispiel repräsentiert die Komponente des  $\text{Na}^+$  die gesamten Spezies, die  $\text{Na}^+$  enthalten (z.B.  $\text{NaSO}_4$ ,  $\text{NaCl(aq)}$ ,  $\text{NaOH(aq)}$ ,  $\text{NaCO}_3^-$ ). Die freie Spezies des  $\text{Na}^+$  ist ausschließlich die wässrige Spezies  $\text{Na}^+$ . Es wirken hier die zwei Prozesse der Abkühlung und Verdünnung während der Beimischung des Fluides 2. Bei der Abkühlung des gemischten Fluids von  $300^\circ\text{C}$  auf  $200^\circ\text{C}$  wird der  $\text{NaCl(aq)}$ -Komplex in diesem Temperaturbereich instabil und die Konzentration der beiden Spezies  $\text{Na}^+$  und  $\text{Cl}^-$  erhöht. Unterhalb von  $200^\circ\text{C}$  dominiert die Verdünnung des Fluids 1, daher nimmt die Konzentration der freien Spezies  $\text{Na}^+$  und  $\text{Cl}^-$  ab. Der pH-Wert verändert sich von dem sauren, gesiedeten Fluid 1 ( $\text{pH} = 3.72$ ) zu dem alkalischen Meerwasser ( $\text{pH} = 7.29$ ) hin (Abb.45e). Das Ausgangsfluid 1 ist sauer ( $\text{pH} = 3.72$ ), da die dreifache Meerwassersalinität des Fluids bei einer Temperatur von  $300^\circ\text{C}$  für eine starke Komplexbildung von  $\text{HCl}$  sorgt. Mit zunehmender Beimischung des alkalischen Meerwassers steigt der pH-Wert bis auf 7.29 an. Der auf- und abschwingende Verlauf hängt mit der geochemischen Pufferung zwischen dem sauren Fluid, welches eine hohe Konzentration von  $\text{HCl}$  aufweist, und dem alkalischen Meerwasser, das einen großen Gehalt an  $\text{HCO}_3^-$  besitzt, zusammen.

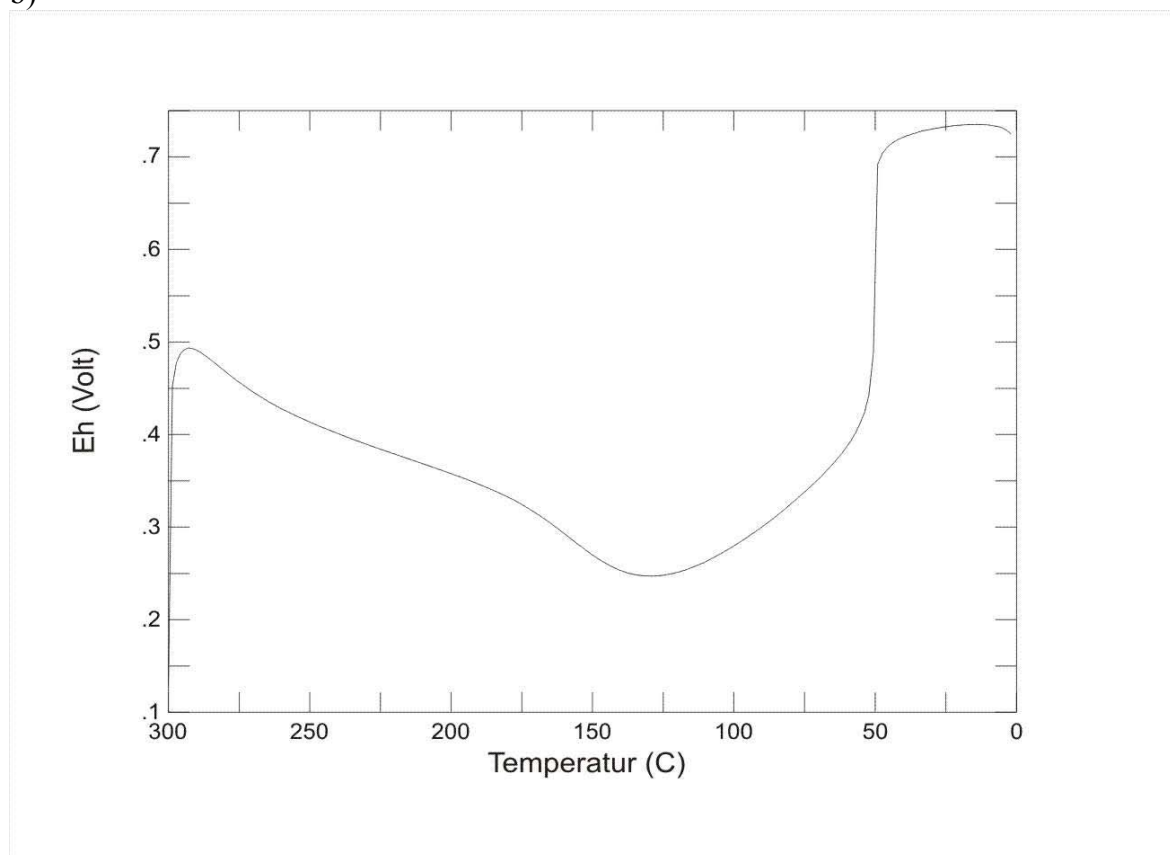
Der Sättigungsgrad von Gold (Abb.45f) und Silber (Abb.45g) verläuft ganz unterschiedlich während des Reaktionspfades. Gold erreicht während der Abkühlung durch Meerwasserbeimischung die Sättigung bei  $175^\circ\text{C}$  und weist eine Übersättigung bis hinunter zu  $50^\circ\text{C}$  auf, bei weiterer Verdünnung mit Meerwasser wird Gold untersättigt. Silber und die Silberminerale Chlorargyrit ( $\text{AgCl}$ ) und Acanthit ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ) kommen auf dem gesamten Reaktionspfad zwischen der Zusammensetzung des gesiedeten Fluids und der des Meerwassers der Sättigung nahe, aber erreichen sie nicht.

Die Speziation von Gold und Silber wird durch die Beimischung von Meerwasser stark verändert. Zu Beginn des Reaktionspfades weist das Fluid 1 die Zusammensetzung des gesiedeten Fluids auf, welches gegenüber der Zusammensetzung vor dem Sieden um den Faktor 2.8 angereicherte Gold- und Silbergesamtkonzentrationen zeigt (Silber =  $2.936 \times 10^{-5}$  mg/kg, Gold =  $0.005361$  mg/kg). Am Ende des Pfades liegen die Gesamtgold- und silbergehalte sehr stark verdünnt im Bereich der durchschnittlichen

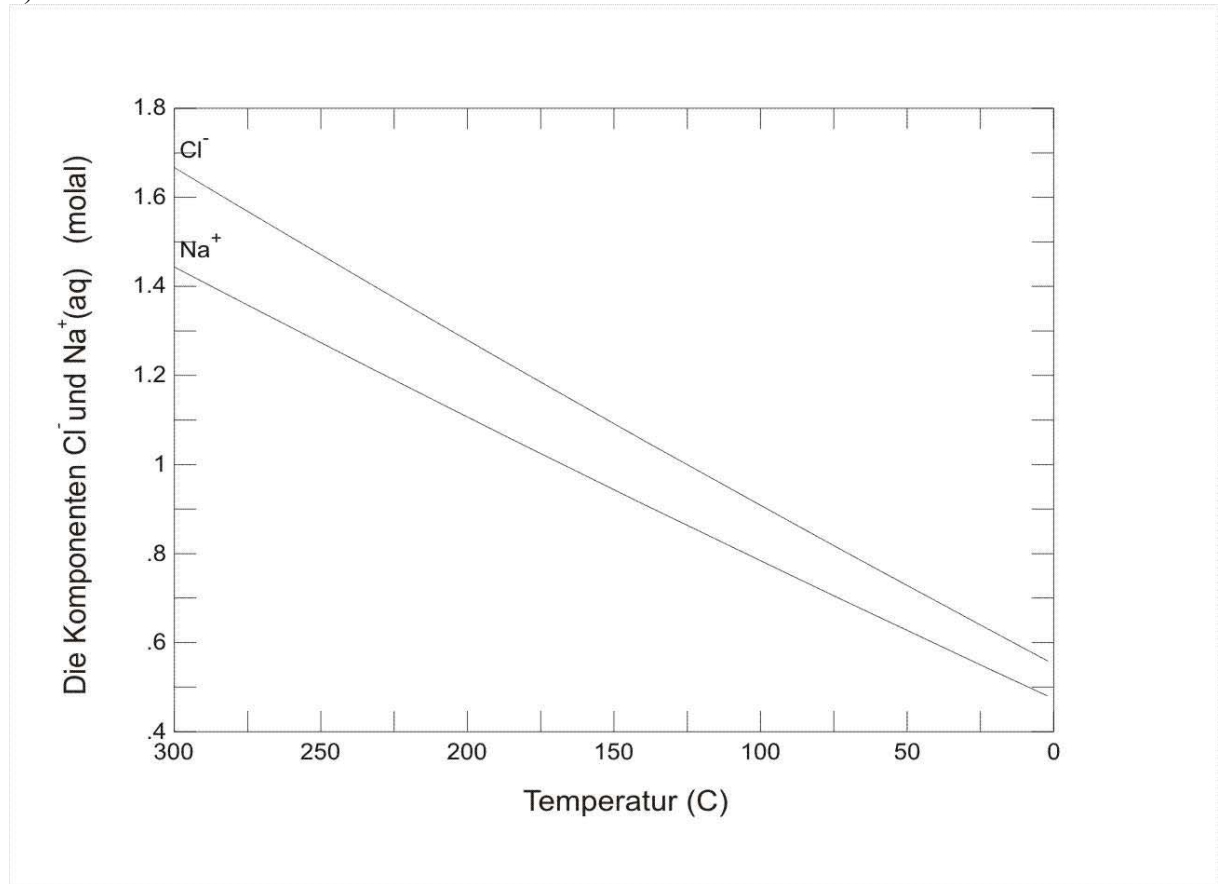
a)



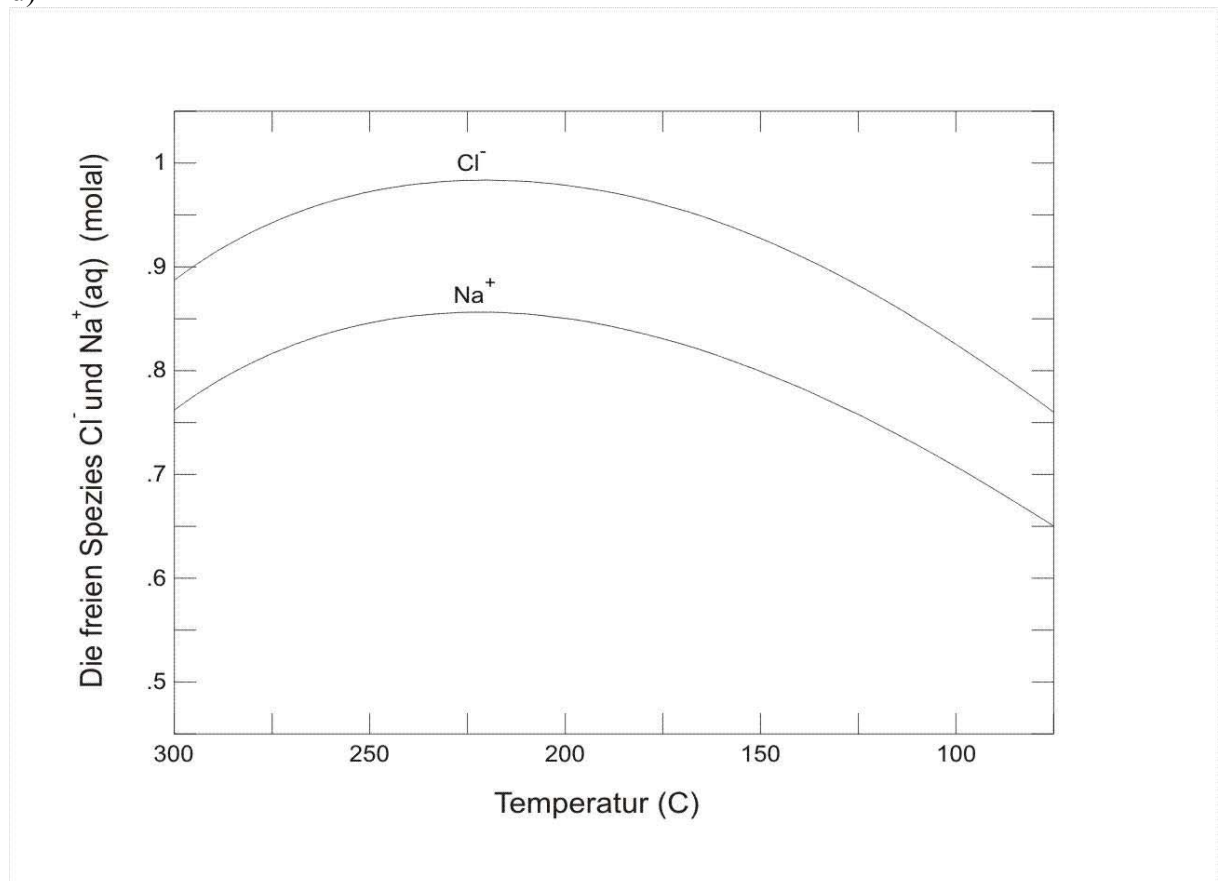
b)



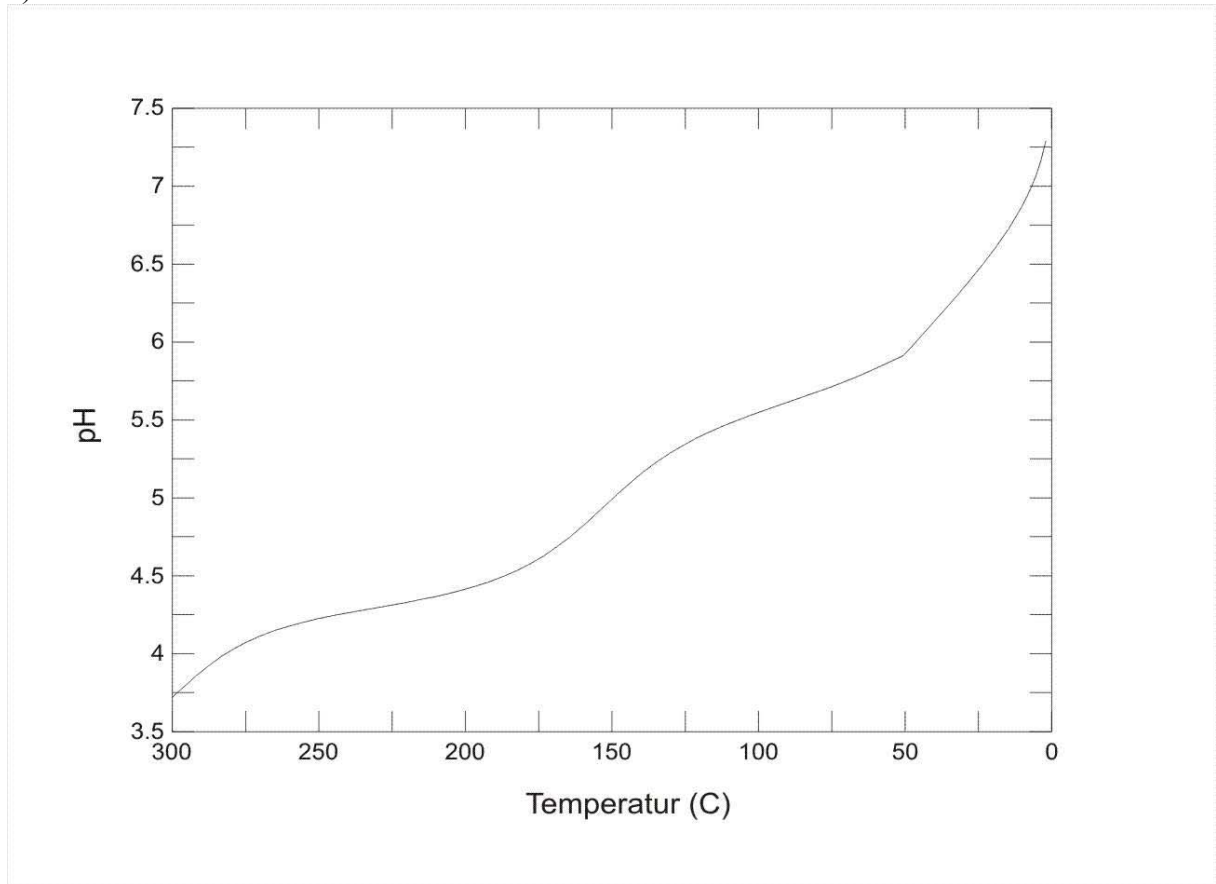
c)



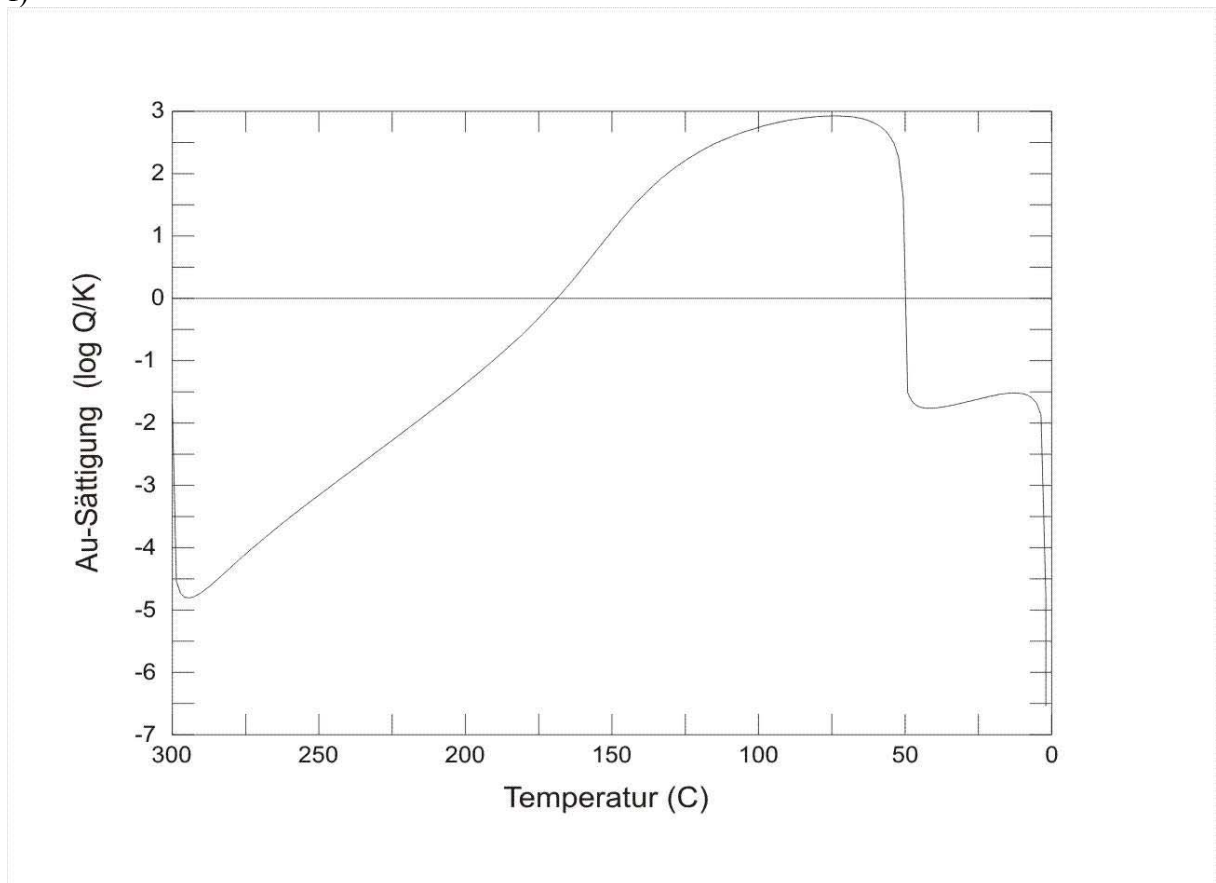
d)



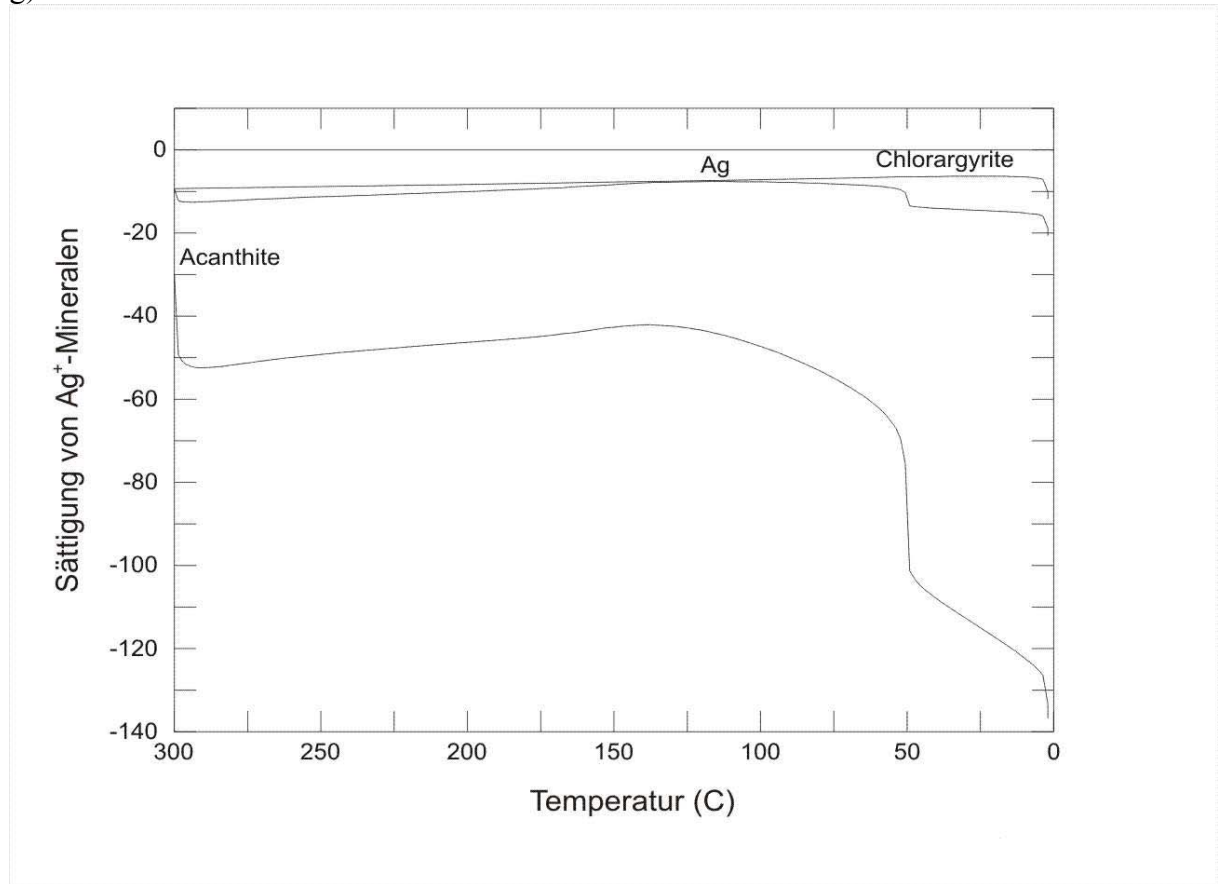
e)



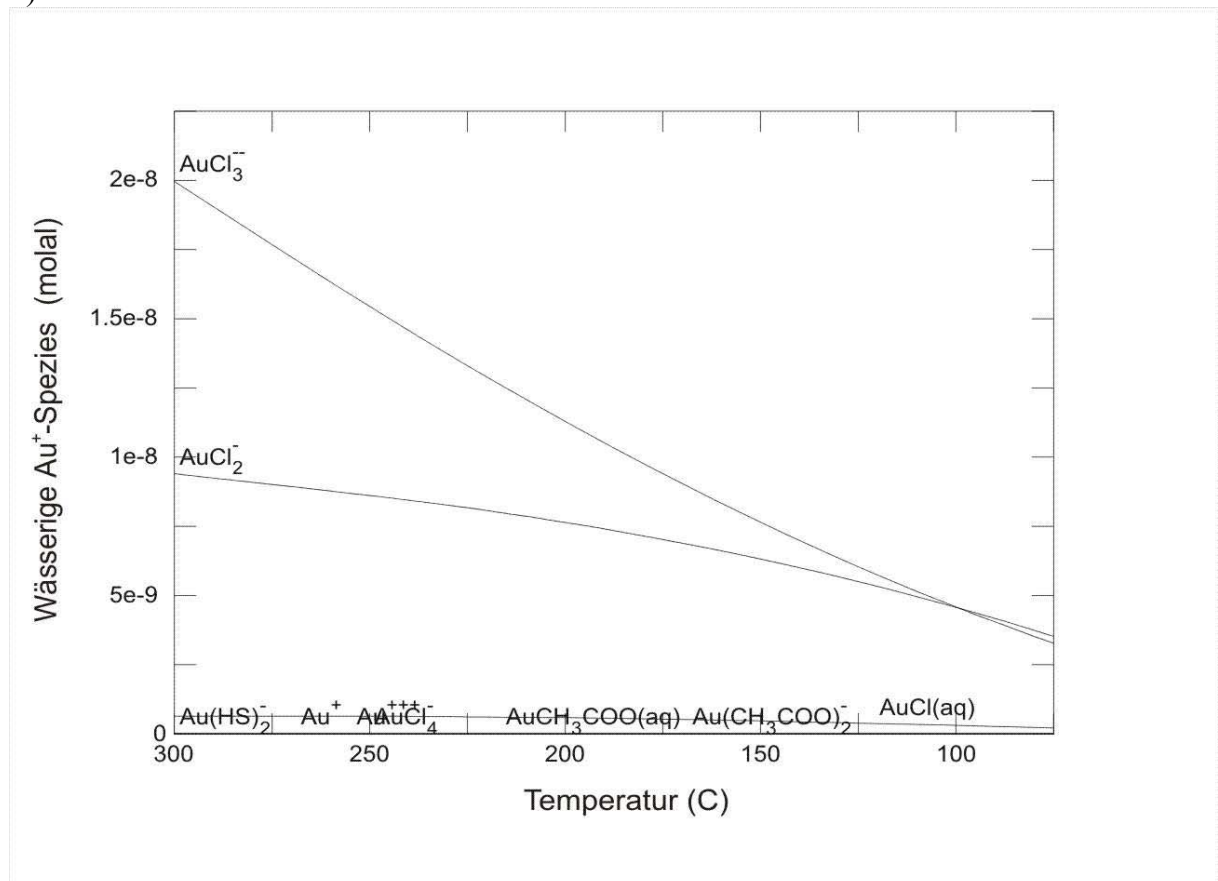
f)



g)



h)



i)

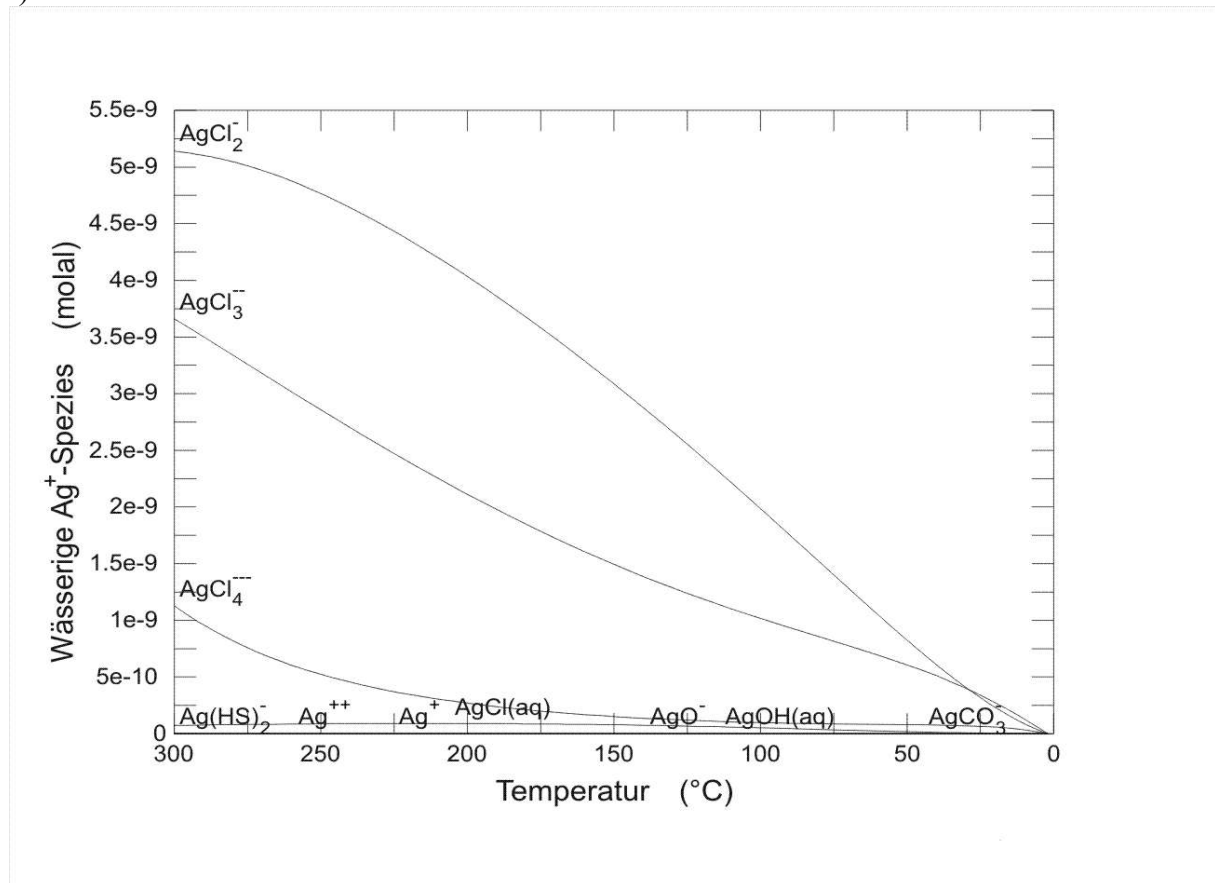


Abbildung 45: Hier werden die Eigenschaften des Fluids während der Beimischung von Meerwasser der Temperatur von 2 °C gezeigt: a) Temperatur, b) Eh, c) Fluidkomponenten Na<sup>+</sup> und Cl<sup>-</sup>, d) Freie Spezies Cl<sup>-</sup> und Na<sup>+</sup>(aq), e) pH, f) Au-Sättigung, g) Ag<sup>+</sup>-Sättigung, h) Au<sup>+</sup>-Spezies, i) Ag<sup>+</sup>-Spezies

Meerwasserkonzentrationen vor (Gold = 4.47e-10 mg/kg; Silber = 2.45e-12 mg/kg) (Abb.45 h und i).

#### 4.3.b) Beimischung von Meerwasser der Temperatur 170 °C

Nach der gleichen Prozedur, wie zuvor beschrieben, werden nun 100% gesiedetes Fluid (Fluid 1) schrittweise durch 170°C temperiertes Meerwasser (Fluid 2) bis zu einer Endzusammensetzung des Fluids 2 von 100% Meerwasser ersetzt.

Die Temperatur des Mischungsprozesses verläuft linear von 300°C zu 170 °C Endtemperatur des Fluids 2 (Abb.46a). Der Verlauf des Eh-Wertes ähnelt dem vorherigen. Wieder steigt der Eh-Wert initial aufgrund der steigenden Sauerstoffkonzentration an, es folgt der Verbrauch von Sauerstoff durch die Hydrogensulfidoxidation und ein letztendlicher Anstieg auf die oxidierenden Verhältnisse des Meerwassers (4b). Die Komponenten von Na<sup>+</sup> und Cl<sup>-</sup> weisen einen identischen linearen Verlauf der Konzentrationen im Vergleich zu der ersten

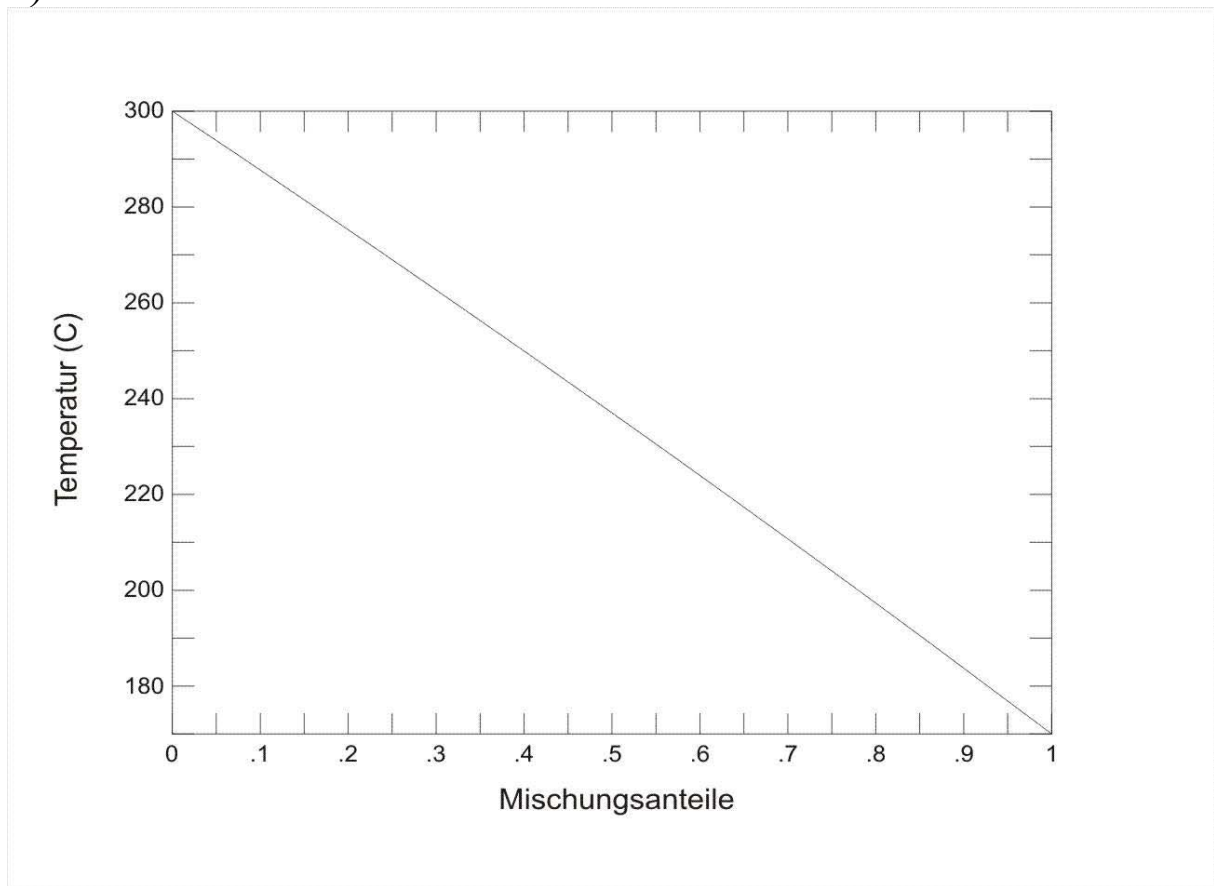
Beimischung von 2°C kaltem Meerwasser auf (4c). Diese Komponenten charakterisieren den Gesamtgehalt des gemischten Fluids von  $\text{Na}^+$  und  $\text{Cl}^-$ , nicht die Konzentration der freien Spezies  $\text{Na}^+$  und  $\text{Cl}^-$  der Lösung. Die Konzentration dieser Komponenten ist temperaturunabhängig. Aus diesem Grund bleibt der Verlauf der Konzentrationen der Komponenten  $\text{Na}^+$  und  $\text{Cl}^-$  während dem Reaktionspfad der Beimischung des 2°C und 170°C temperierten Fluids unverändert. Die Veränderung der Konzentration der freien Spezies  $\text{Na}^+$  und  $\text{Cl}^-$  hängt von der Temperatur und dem Mischungsgrad von Fluid 1 und 2 ab (Abb.46d). Der Konzentrationsverlauf dieser beiden Spezies unter Beimischung von 170°C temperierten Fluids 2 unterscheidet sich von jenem der Beimischung von 2°C temperiertem Fluid. Durch die Beimischung von dem höher temperierten Fluid 2 fällt die Abkühlung geringer aus als bei der Beimischung des 2°C-Fluids, daher bleibt die Konzentration von  $\text{Na}^+$  und  $\text{Cl}^-$  zu Beginn nahezu unverändert und steigt nicht an. Mit zunehmendem Beimischungsgrad des 170°C-Fluids 2 nimmt die Verdünnung zu und die Konzentration von  $\text{Na}^+$  und  $\text{Cl}^-$  erreicht die Meerwassersalinität (Abb.46d). Der pH-Wert unterliegt auch dem Mischungsverhältnis und der Temperatur.

Der pH-Wert von 3.72 des Ausgangsfluids 1 gleicht jenem der vorherigen Mischung mit 2°C temperiertem Fluid. Die höhere Endtemperatur von 170°C des Fluids resultiert in einem pH-Wert von 6.62, dieser ist etwas geringer als der des 2°C temperierten Fluids, da  $\text{H}_2\text{O}$  mit zunehmender Temperatur stärker dissoziiert. Ebenso verändern sich bei einer Endtemperatur von 170°C die Gleichgewichtskonstanten der Pufferreaktionen auf dem Reaktionspfad zwischen Fluid 1 und 2 im Vergleich zu der Mischung mit 2°C temperiertem Fluid.

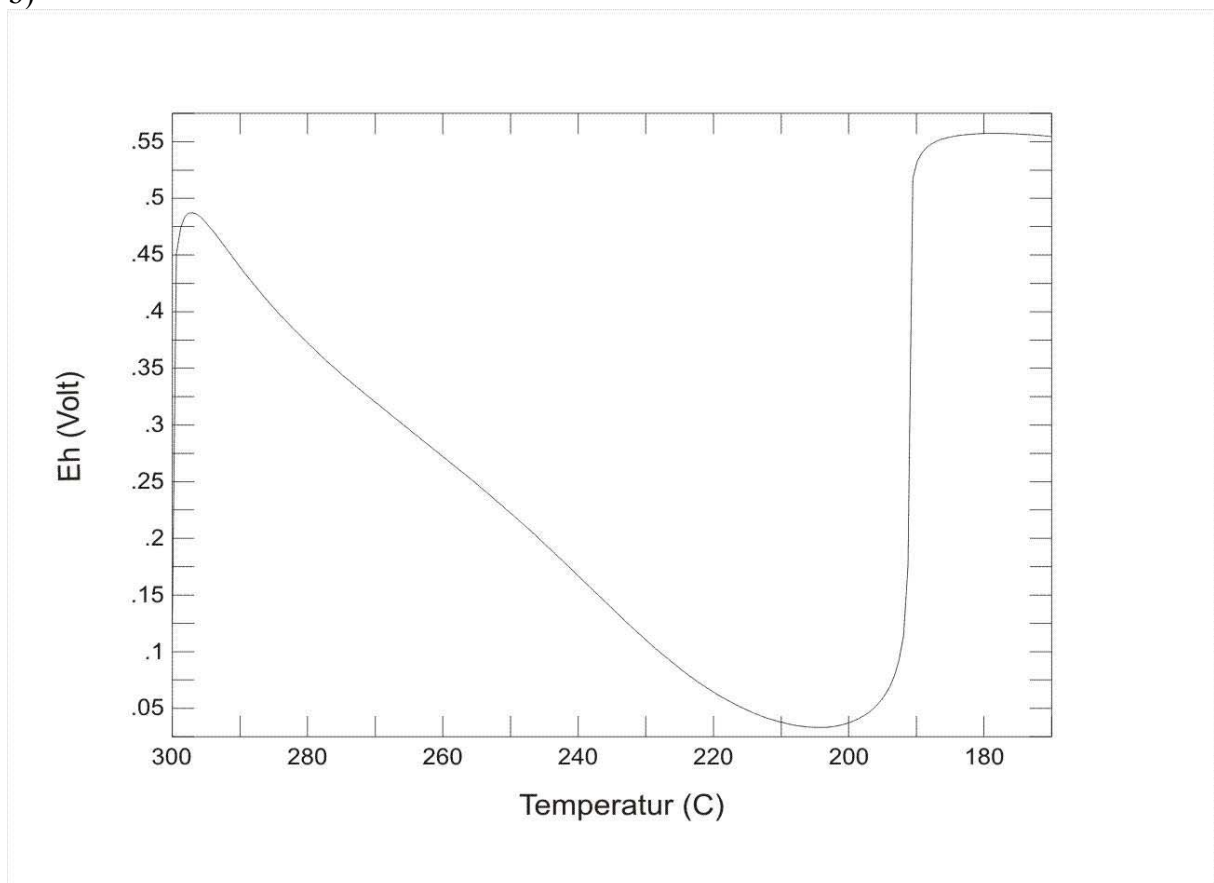
Die Konzentration der Goldspezies hängt vor allem von dem Mischungsgrad und der damit verbundenen Verdünnung ab. So gewinnt bei einem Mischungsgrad von 0.7, das heißt 70 % des Fluids 2 und 30% des Fluids 1, der  $\text{AuCl}_2^-$ -Komplex gegenüber dem  $\text{AuCl}_3^{2-}$ -Komplex durch die Verdünnung des Meerwassers die Dominanz sowohl in der Mischung mit 170°C als auch mit 2°C temperiertem Fluid (Abb.45 und 46 h). Die Konzentrationsveränderung der Silberspezies über den Reaktionspfad ist der Mischung mit 2°C temperiertem Fluid sehr ähnlich. Der  $\text{AgCl}_3^{2-}$ -Komplex erreicht zwischen 300 und 170°C während der Beimischung 170 °C heißem Meerwassers aber nicht die Dominanz gegenüber dem  $\text{AgCl}_2^-$ -Komplex wie in der ersten Mischung mit 2°C temperiertem Fluid.

Gold erreicht während dieser Mischung die Übersättigung zwischen 240 und 190 °C (Abb.46f), dieses Temperaturintervall liegt deutlich höher als bei der vorherigen Mischung; hier betrug das Intervall der Übersättigung von Gold 175 bis 50 °C. Das Intervall der

a)

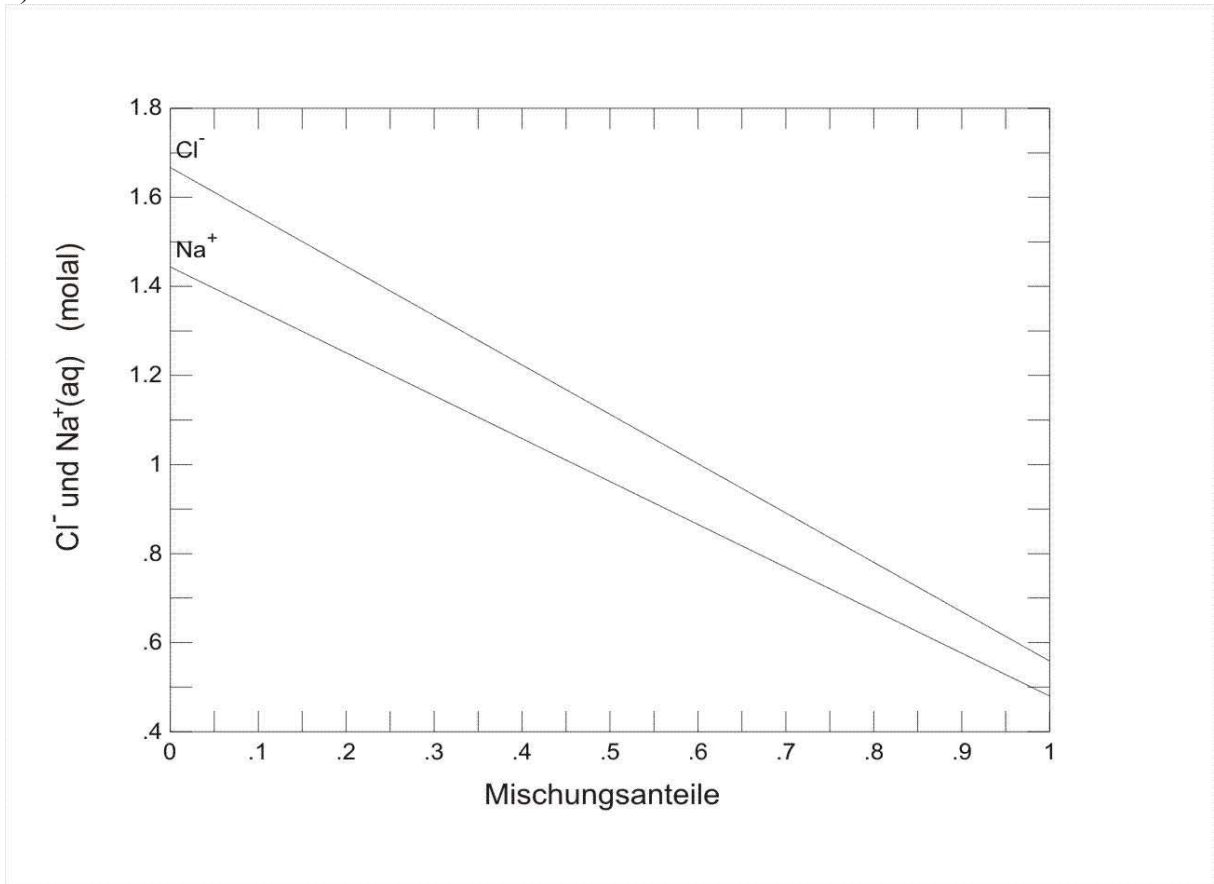


b)

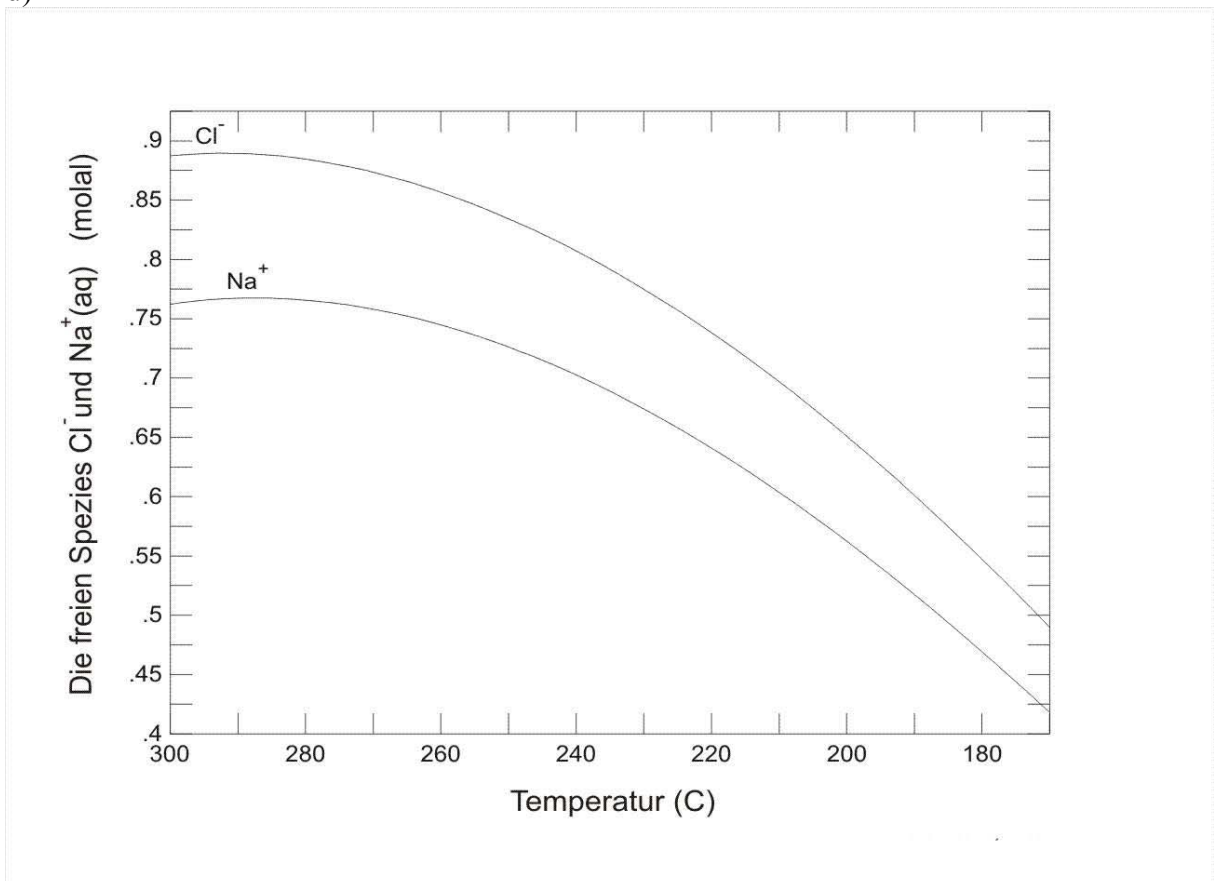




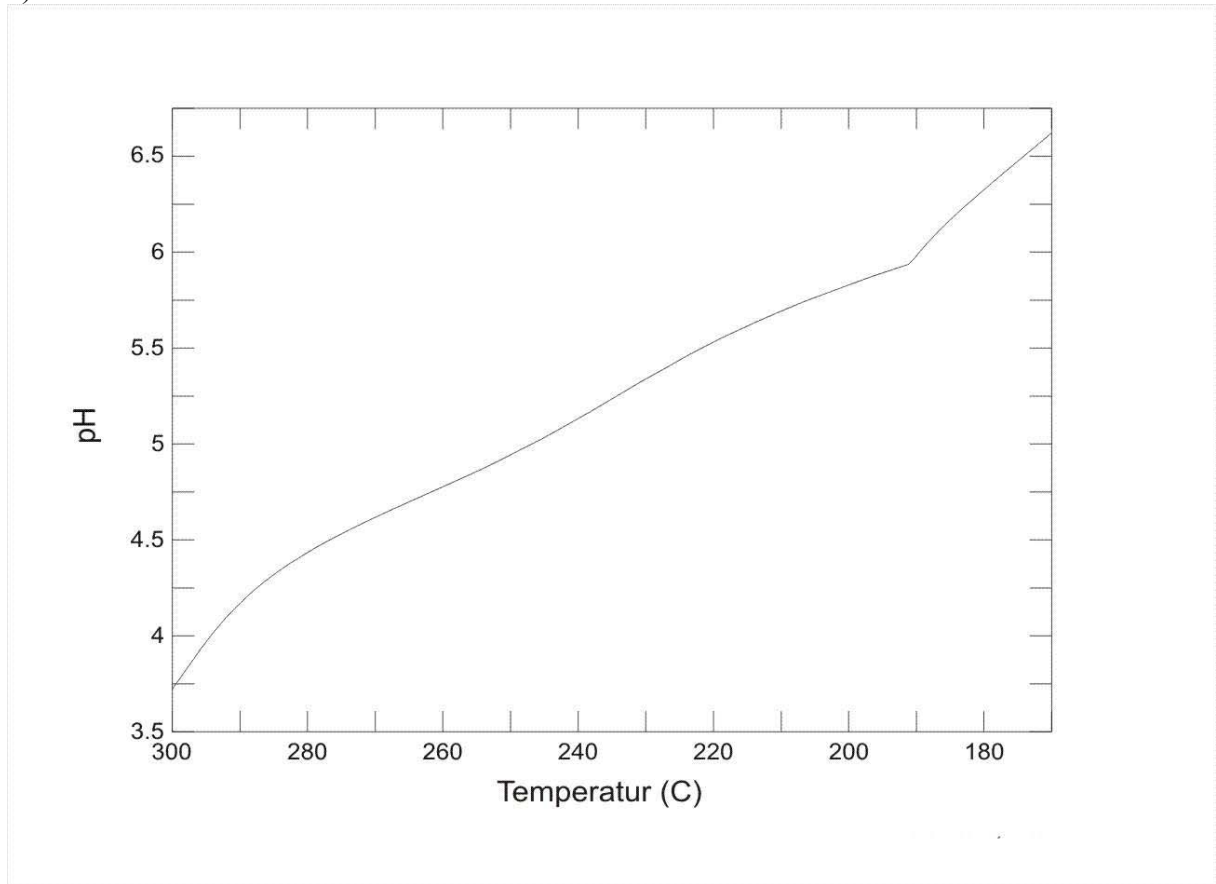
c)



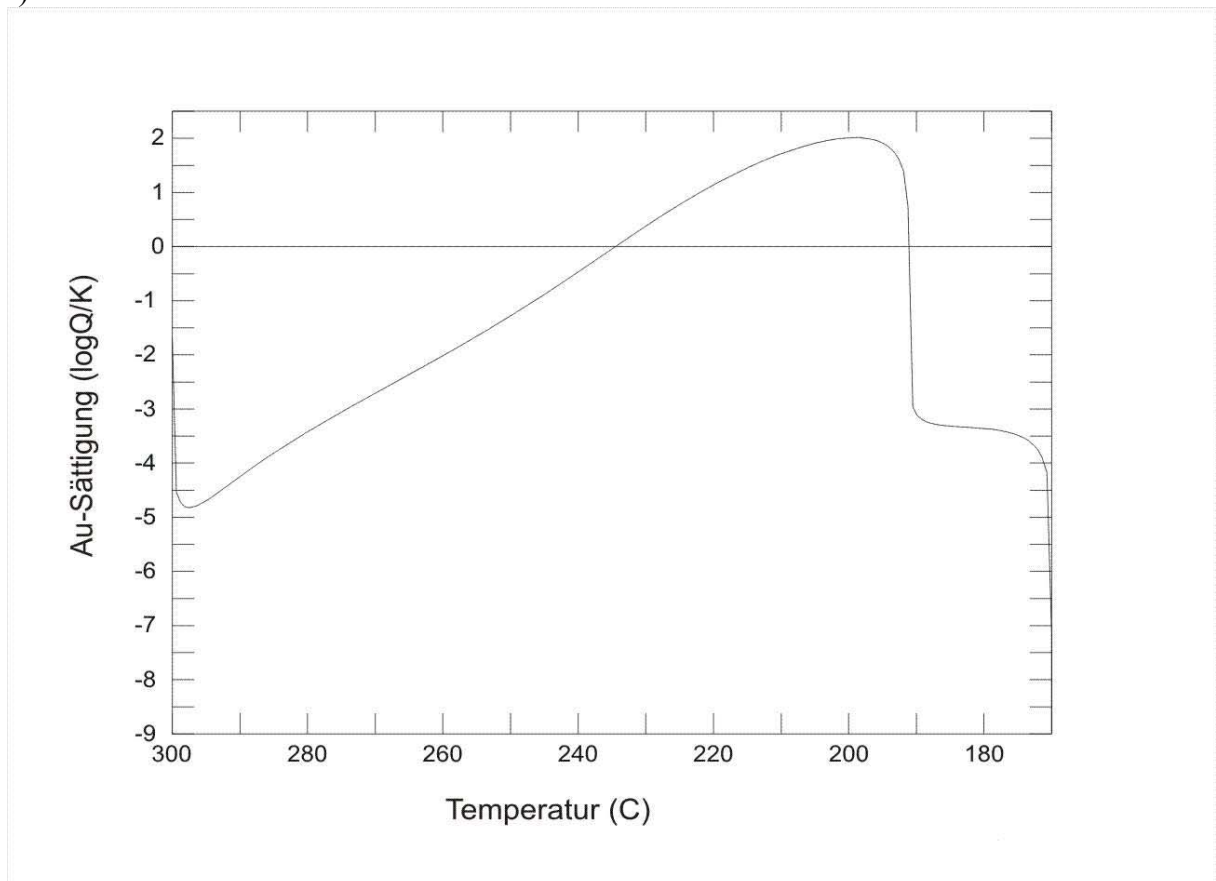
d)



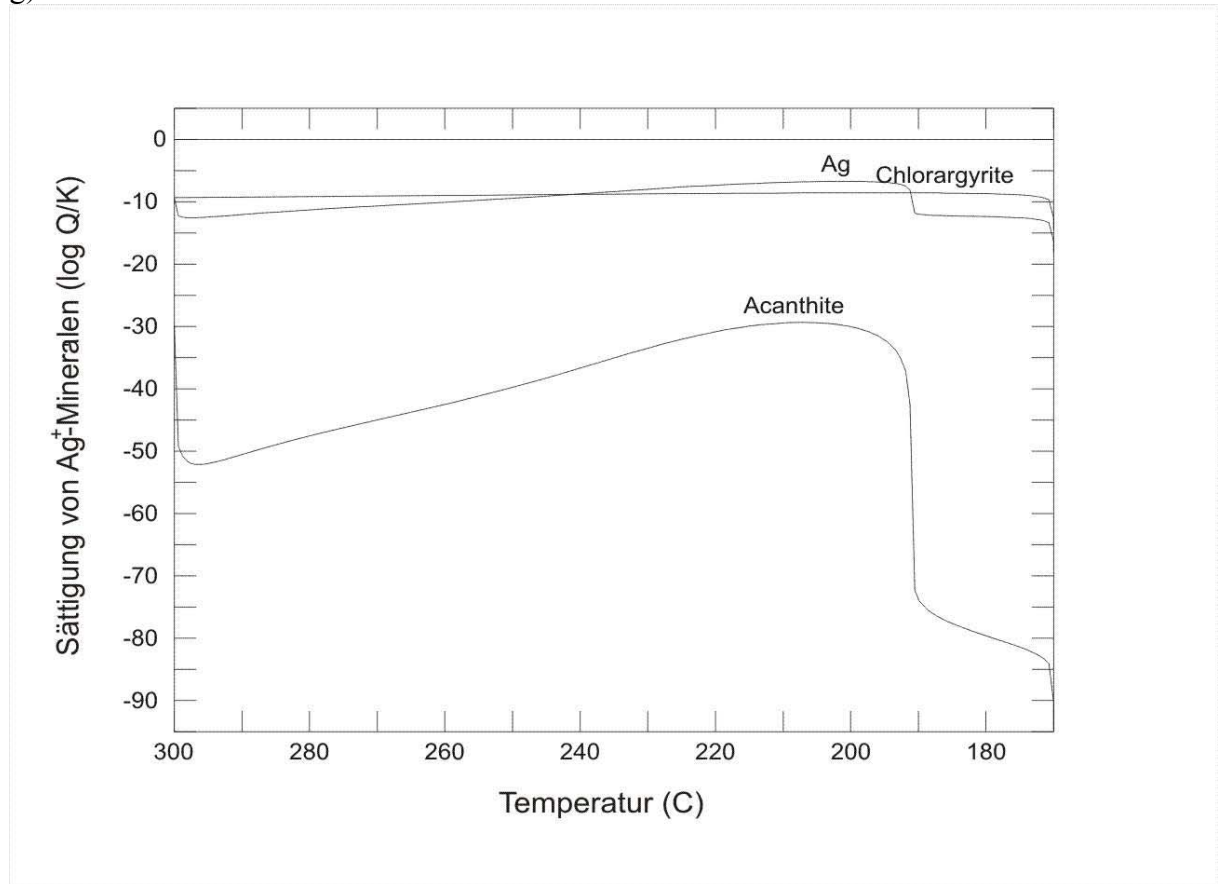
e)



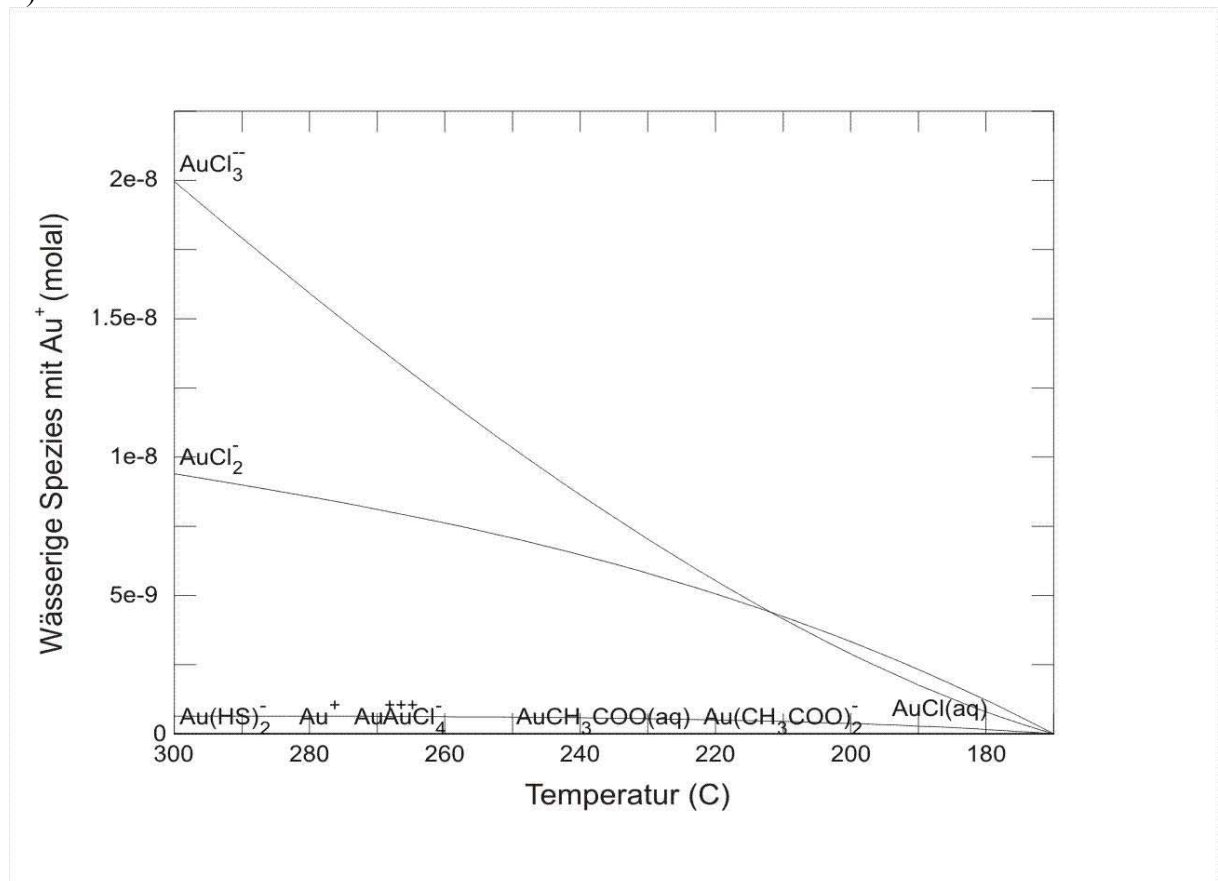
f)



g)



h)



i)

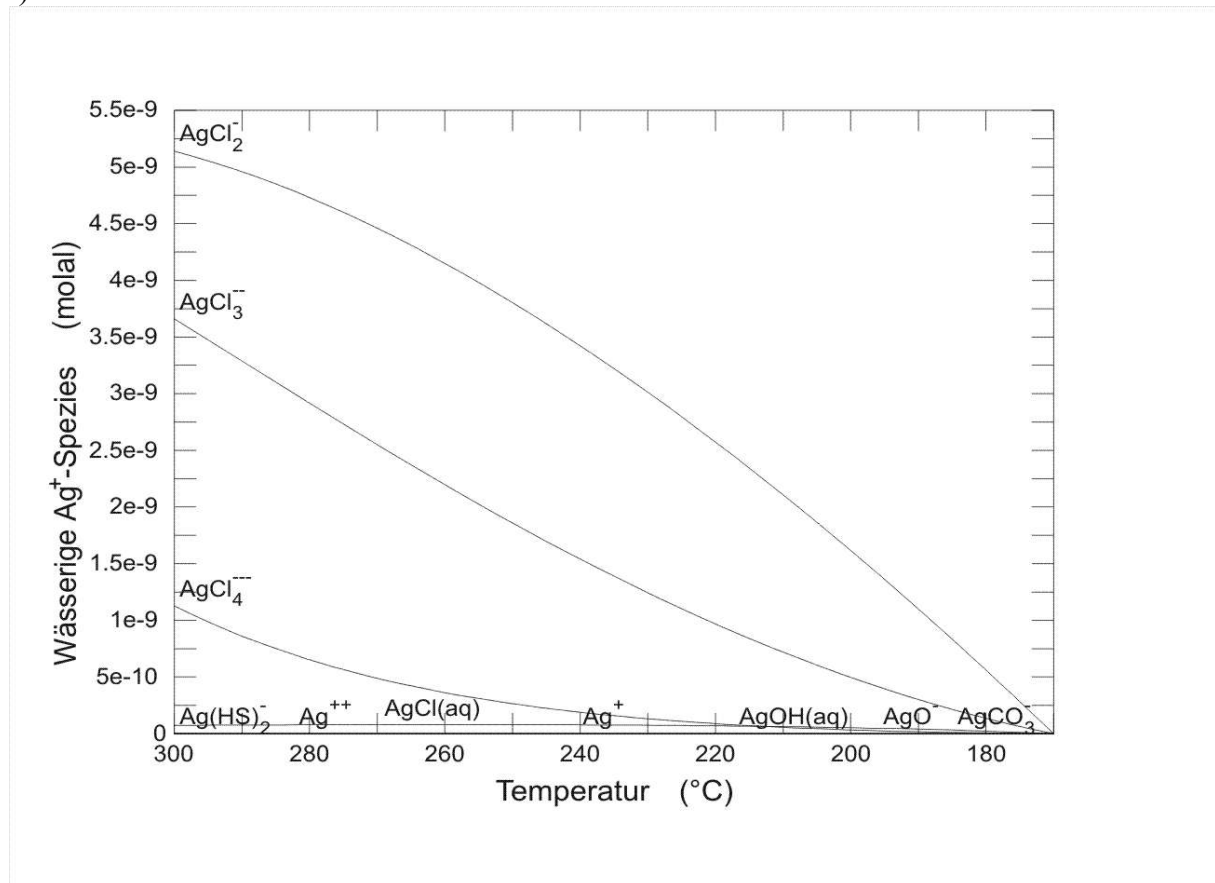


Abbildung 46: Hier werden die Eigenschaften des Fluids während der Beimischung von Meerwasser der Temperatur von 170 °C gezeigt: a) Temperatur, b) Eh, c) Fluidkomponenten  $\text{Na}^+$  und  $\text{Cl}^-$ , d)  $\text{Cl}^-$  und  $\text{Na}^+$ -Spezies, e) pH, f) Au-Sättigung, g) Ag-Sättigung, h) Au-Spezies, i) Ag-Spezies

Goldübersättigung verschiebt sich mit zunehmender Temperatur des Fluids 2 in den Bereich erhöhter Temperaturen.

Nach den oben genannten Ergebnissen von Lüders (2001) weisen die Fluideinschlüsse des Sphalerits auf Temperaturen des hydrothermalen Fluids von etwa 260 bis 185 °C. Die Übersättigung des Goldes ergibt sich noch obiger thermodynamischer Berechnung der Mischung von dem Fluid einer Temperatur von 300 °C mit Meerwasser von 170 °C innerhalb des von Lüders nachgewiesenen Temperaturbereichs (etwa 260 bis 185 °C) wie oben erklärt zwischen einer Temperatur von 240 und 190 °C. Die thermodynamischen Berechnungen zeigen durch die Ergebnisse der Mischung zwischen konduktiv erhitztem Meerwasser (170 °C) und dem hydrothermalen Fluid einer Temperatur von 300 °C ein mögliches Bild der Ausfällung von Gold unter dem Einfluß des Siedens und der Beimischung von erhitztem Meerwasser. Nach diesem Bild kann das Gold, welches mit den von Halbach et al. (1999b) gewonnenen Mineralgemeinschaften im North Fiji Becken vergesellschaftet ist, präzipitiert sein. Silber und die Silberminerale Chlorargyrit ( $\text{AgCl}$ ) und Acanthit ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ) erreichen wie bei

der vorherigen Mischung auf dem gesamten Reaktionspfad nicht die Sättigung (Abb.46g). Dieses Ergebnis stimmt nicht mit dem Nachweis von Silber in der Mineralgemeinschaft der silikatreichen Zinksulfide der Proben von Halbach et. al. (1999b) überein. Dieser Widerspruch hängt vermutlich mit der Thermodynamik des betrachteten Systems zusammen. Werden die in den genannten thermodynamischen Berechnungen verwendeten thermodynamischen Daten der wässrigen Ag-Spezies und -minerale oder die Gesamtzusammensetzung des Systems geringfügig verändert, erreichen wässrige Ag-Spezies und -minerale die Sättigung. Halbach et al. (2003) stellten in der genannten Mineralgemeinschaft ein Gold / Silber-Verhältnis von 1 / 25 fest.

Aus diesem Grund wurde das betrachtete System verändert. Für das Model des Siedeprozesses aus Kapitel 3.2. wurde entsprechend dieser Beobachtungen das Gold / Silber-Verhältnis auf 1 / 25 angepaßt. Darauf wurde der Siedeprozess und die Beimischung von 170 °C heißem Meerwasser wie in Kapitel 3.2. und 3.3.b) beschrieben, wiederholt bei dem entsprechenden Gold / Silber-Verhältnis modelliert (Abb.47).

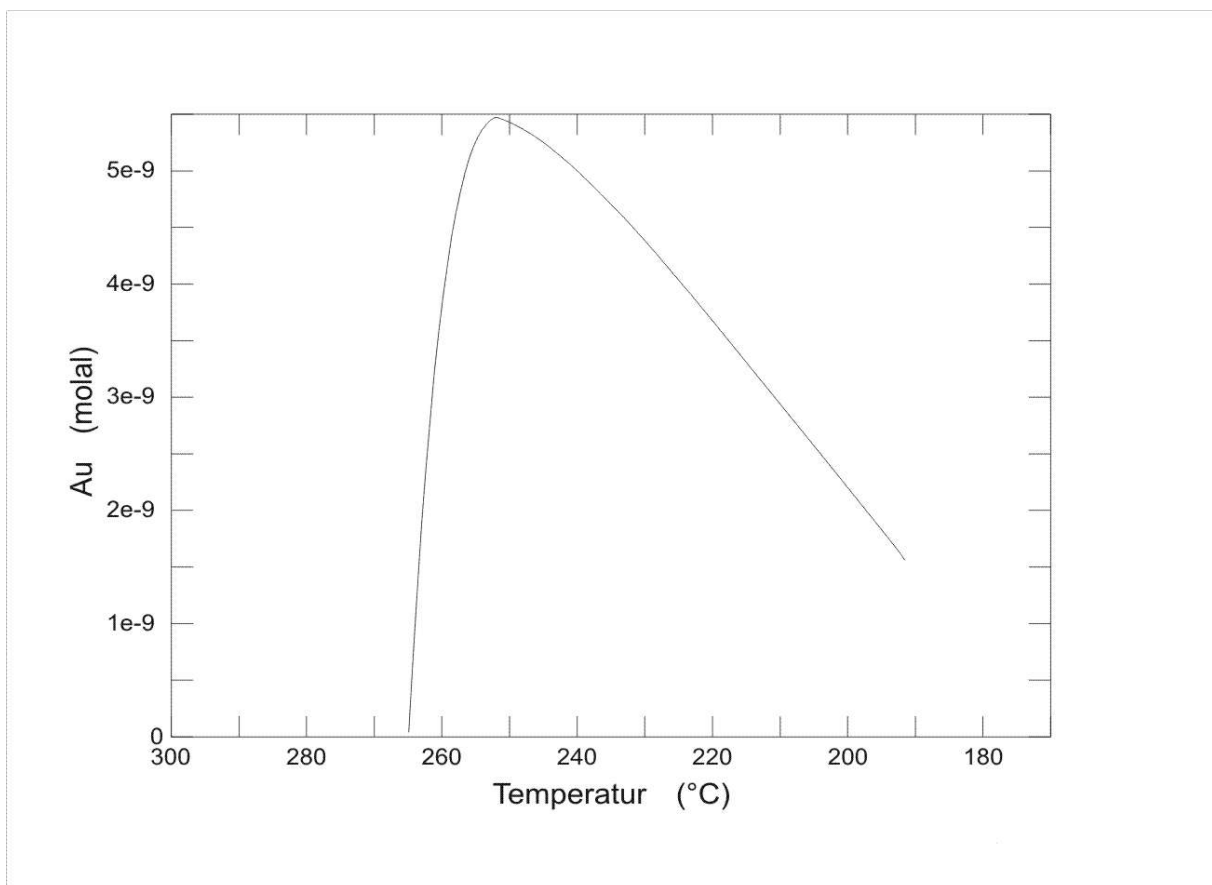


Abb.47: Hier wird die Präzipitation von Gold während der Beimischung von Meerwasser der Temperatur von 170 °C gezeigt (siehe Text).

Bei dieser Modellierung wurde die Präzipitation von Mineralen berücksichtigt. Gold präzipitiert bei etwa 190 °C und geht bei etwa 265 °C wieder in Lösung. Bei etwa 250 °C erreicht die Konzentration des ausgefallenen Goldes ihr Maximum (etwa  $e^{-9}$  molal). Silber kommt der Sättigung bei dieser Berechnung näher, aber erreicht sie nicht. Diese Modellierungen wurden außerdem nach den Gold / Silber-Verhältnissen von 1/25, 1/50, 1/100,  $1/1e^3$ ,  $1/1e^4$ ,  $1/1e^5$  und  $1/1e^6$  durchgeführt, um die Konzentration von Gold und Silber zu bestimmen, die für eine Präzipitation von Gold und Silber unter den beschriebenen Rahmenbedingungen der Modellierung notwendig ist. Hierzu wurde der Silbergehalt der Ausgangszusammensetzung (siehe Tab.22) verändert. Erst bei einem Verhältnis von  $1/1e^5$  ( $Au = 1e^{-8}$  molal,  $Ag = 1$  mmolal) präzipitiert Silber gemeinsam mit Gold (Abb.48). Gold präzipitiert zwischen 190 und 265 °C, Silber erscheint gemeinsam mit Gold bei etwa 190 °C als Ag; bei 210 °C beginnt die Verdrängung von Ag durch Acanthit ( $Ag_2S$ ). Bei etwa 232 °C ist Ag wieder vollständig gelöst und Acanthit geht bei etwa 250 °C in Lösung. Die Silberminerale sind etwa zwischen 190 und 250 °C stabil. Dieses Model gibt eine mögliche Erklärung für die Bildung der genannten Gold- und Silberminerale.

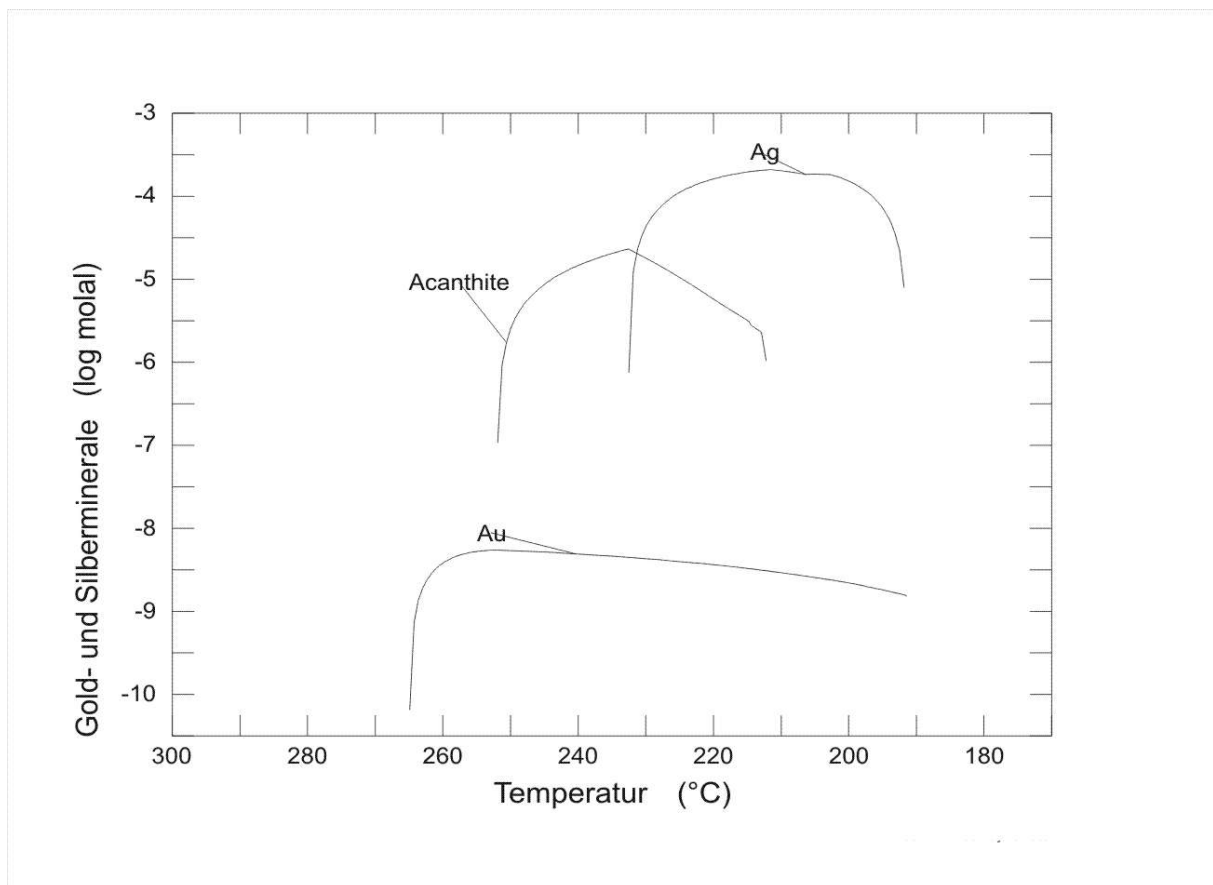


Abb.48: Hier wird die Präzipitation von Gold und Silber aus dem Fluid während der Beimischung von Meerwasser der Temperatur von 170 °C gezeigt (siehe Text).

#### 4.4. Zusammenfassung

Mit Hilfe der thermodynamischen Berechnung wurde die chemische Entwicklung siedender hydrothermalen Lösungen untersucht. Um die chemischen Auswirkungen des Siedens bei einer Temperatur von 300 °C auf die Gold- und Silberkomplexe einer hydrothermalen Lösung zu modellieren, wurde ein Reaktionspfad konstruiert. Während dem Verlauf des Reaktionspfades werden aus der initialen Lösung 66 % H<sub>2</sub>O und die gesamten volatilen Elemente entfernt, um den Siedeprozess zu modellieren, während dem sich die Salinität verdreifacht und die gesamten volatilen Elemente in die Gasphase übertreten. Diese Modellierung spiegelt näherungsweise den Prozess des Siedens und der Phasentrennung zwischen den leichtflüchtigen Elementen und Gasen sowie der Rückstandsphase, einer sogenannten „brine“ mit hohen Salz- und Metallgehalten wieder. Mit fortschreitendem Reaktionspfad steigt zunächst sowohl die Konzentration der Goldbisulfid- als auch der Goldchlor Komplexe bis zu dem Punkt, an welchem ca. 40 % H<sub>2</sub>O aus der Lösung entfernt worden sind (dies entspricht einer 1,7-fachen Meerwassersalinität), von diesem Punkt an sinkt die Stabilität der Goldbisulfidkomplexe und steigt die Löslichkeit der Goldchlor Komplexe verstärkt. Die Konzentration der Komponente Silber der Lösung unterscheidet sich von Gold, sie liegt über den gesamten Reaktionspfad vorwiegend in Chlor Komplexen vor. Dieser chemische Prozess ist mit der Verringerung der H<sub>2</sub>S-Konzentration, steigender Salinität und abnehmendem pH-Wert in der Lösung während des Reaktionspfades zu erklären. Das aus dem oben beschriebenen Reaktionspfad des Siedens resultierende Fluid wurde mit 2 und 170 °C temperiertem Meerwasser gemischt. Der Sättigungsgrad von Gold und Silber verläuft während diesen beiden Mischungen unterschiedlich. Gold erreicht während der Abkühlung durch Meerwasserbeimischung einer Temperatur von 2 °C und 170 °C die Übersättigung zwischen 175 – 50 °C und 240 – 190 °C. Silber und die Silberminerale erreichen bei beiden Mischungen auf dem gesamten Reaktionspfad nicht die Sättigung. Erst bei einem Gold / Silber-Verhältnis der Lösung von 1 / 1e<sup>5</sup> (Au= 1e<sup>-8</sup> molal, Ag= 1e<sup>-3</sup> molal) präzipitieren Gold und Silber während der Beimischung von Meerwasser (170 °C) zwischen 190 und 265 °C. Diese Ergebnisse der Mischung zwischen erhitztem Meerwasser (170 °C) und dem hydrothermale Fluid (300 °C) zeigen ein mögliches Bild der Ausfällung von Gold unter dem Einfluß des Siedens und der Beimischung von erhitztem Meerwasser. Übereinstimmend mit diesem Bild kann das Gold und Silber, welches mit den von Halbach et al. (2003) gewonnenen Mineralgemeinschaften im North Fiji Becken vergesellschaftet ist, präzipitiert sein.

Die Grundsätze, die in diesem Kapitel umrissen wurden, sind auf viele Typen hydrothermaler erzbildender und geothermalen Systeme, die sieden, anwendbar. Eine vollständige Diskussion jeder dieser Systeme überschreitet den hier in den Blickpunkt genommenen Rahmen und muß in folgenden Arbeiten betrachtet werden. Als sehr nützliche Ergebnisse werden festgehalten:

1. Der signifikanteste Einfluß des Siedens auf die Chemie einer hydrothermalen Lösung ist mit der Entfernung von  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{S}$  aus der Lösung verbunden. Die Entfernung von  $\text{CO}_2$  verursacht deutliche Veränderungen des pH, während die Entfernung von  $\text{H}_2\text{S}$  die Sulfide destabilisiert und den Oxidationsstatus ändert.

2. Die deutlichsten chemischen Veränderungen (besonders pH,  $f\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ) in der Lösung treten auf, wenn die Dampfphase ein Volumen annimmt, das in der Größenordnung der Flüssigkeit liegt. Dies geschieht bei etwa 40 % Sieden bei 300 °C.

3. Ein weiterer Einfluß des Siedens auf die Chemie hydrothermalen Lösungen ist die Abkühlung. Dieser Einfluß konnte in den hier durchgeführten thermodynamischen Berechnungen nicht berücksichtigt werden. Die Abkühlung der Fluide sorgt meist für eine Übersättigung und Präzipitation von Mineralen.