

Geochemische Prozesse des Hydrothermalismus im
North Fiji Becken und Juan de Fuca Ridge

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften im Fachbereich
Geowissenschaften der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Dipl. Geol. Paul Foellbach

Berlin
Juni 2003

1. Gutachter: Prof. Dr. Peter Halbach, FB Geowissenschaften, FR Rohstoffgeologie

2. Gutachter: Prof. Asaf Pekdeger, FB Geowissenschaften, AB Hydrogeologie

Vortrag und Disputation: 15.7.03, 15:00 s.t.

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
Abbildungen und Tabellen	a-j
Danksagung	i
Zusammenfassung	I-V
1. Einleitung	1
1.1. Hydrothermalismus	2
1.2. Bisherige thermodynamische Berechnungen	5
1.3. Numerische Techniken und Computerprogramme	6
1.4. Thermodynamische Datensätze	8
1.5. Ziele	9
2. Chemische Reaktion zwischen Basalt und Meerwasser	16
2.1. Einleitung	16
2.2. Meerwasser als hydrothermales Fluid	18
2.3. Titration von Basalt (OIB des SO 99 Feldes, North Fiji Becken) in Meerwasser bei verschiedenen Temperaturen und einem Druck nach der H ₂ O-Dampf-Flüssigkeit-Gleichgewichtskurve	24
Veränderung des Massentransfers und der Fluidzusammensetzung	
Magnesium	
Kalzium	
Kalium	
Natrium	
Silikat	
Sulfat	
Sulfide	
Karbonate	
Chloride	
Redoxstatus und Sauerstoffugazität	
pH	
Eisen	
Mangan	
Zink	
Kupfer	
Aluminium	
2.4. Mineralogie der Phasengemeinschaften	56
Diskussion der theoretisch berechneten Minerale, der experimentellen Mineralprodukte und der Beobachtungen der Gesteine des Meeresbodens	
2.5. Zusammenfassung	65

3.	Abkühlung des Fluids der Temperatur von 300 °C (s. oben) während dem Aufstieg	66
3.1.	Einleitung	66
3.2.	Veränderung des Massentransfers, der Fluidzusammensetzung und der Mineralgemeinschaft,	68
	Mg	
	Ca	
	K	
	Na	
	Si	
	ΣS	
	ΣCO_2	
	Cl	
	fO ₂	
	pH	
	Fe	
	Mn	
	Zn	
	Cu	
	Al	
3.3.	Zusammenfassung	87
4.	Sieden hydrothermalen Lösungen	90
4.1.	Einleitung	90
4.2.	Model der Löslichkeit von Au und Ag	91
4.3.	Beimischung von Meerwasser verschiedener Temperatur zu gesiedetem Fluid	97
4.3.a)	Beimischung von Meerwasser der Temperatur 2 °C	103
4.3.b)	Beimischung von Meerwasser der Temperatur 170 °C	104
4.4.	Zusammenfassung	112
5.	Geochemische Modellierung der Mischung des „White Lady Endmembers“ und Meerwasser mit Hilfe der Zusammensetzung der Fluiddaten und mineralogischer Proben aus dem North Fiji Becken	114

5.1.	Einleitung	114
5.2.	Konservative Mischung mit Meerwasser	115
	Untersuchung der Löslichkeitskontrolle von	
	Cl	
	Na	
	SiO ₂	
	K	
	Ca	
	Mg	
	SO ₄	
	H ₂ S(aq)	
	Br	
	Li	
	Sr	
	B	
	Ba	
	Fe	
	Mn	
5.3.	Geochemische Modellierung der Beimischung von Meerwasser nach dem aus der konservativen Mischung abgeleiteten Mischungsgrad	137
5.4.	Zusammenfassung	140
6.	Geochemische Modellierung der „brine“	143
6.1.	Einleitung	143
6.2.	Reaktionspfad der Mischung zwischen Meerwasser und „brine“	146
6.3.	Mineralstabilität unter verschiedenen Mischungsgraden von Meerwasser zu „brine“	148
6.4.	Entwicklung der unterschiedlichen Mineralgesellschaften von Erzproben des North Fiji Beckens aus einer „brine“	152
6.5.	Reaktionen innerhalb von Schornsteinen und Sulfidablagerungen des Pipe Organ Austritts	159
6.6.	Gegenüberstellung der resultierenden Mineralgemeinschaft aus dem dampfphasenangereicherten (W.L.E.F.) und –verarmten (Pipe Organ) Fluid	164

6.7.	Zusammenfassung	166
7.	Schlussfolgerung	167
	Literaturverzeichnis	169
Anhang:		
A	Abbildungen der elementaren Konzentrationen versus Chlor und der Regression der betrachteten Daten (s. Text, Kapitel 4)	180
B	Curriculum Vitae	184

Abbildungen und Tabellen

Tabelle	Seite
1: Präzipitate der Meerwasser-Basalt-Wechselwirkung bei einem Gesteins /Meerwasser Verhältnis von 1 / 10 (siehe Text)	II
2: Präzipitate der Abkühlung des hydrothermalen Fluids (siehe Text)	III
3: Die fünf präzipitierten Phasen des initialen Fluids bei 0 °C (siehe Text)	7
4: Die zwei präzipitierten Phasen des initialen Fluids bei 0 °C (siehe Text)	18
5: Modellzusammensetzung des Meerwassers bei 4°C und 1.013 bar, welche in den theoretischen Berechnungen der Basalt-Meerwasser Reaktion verwendet wird (Drever, 1988; Mottl and McConachy, 1990; Von Damm et al., 1985)	19
6: Modellzusammensetzung (Gew. %) des OIB (Ocean Island)-Basaltes aus dem North Fiji Becken (Halbach et al., 1999).	26
7: Minerale und deren Temperaturen der Stabilität, die Senken für Magnesium bei geringem Gesteins-Wasser-Verhältnis darstellen	27
8: Symbole und Erklärungen der Basalt-Meerwasser experimentellen Daten, welche in den Abbildungen 6-23 eingezeichnet sind. Die Form des Symbols korrespondiert mit der Temperatur des Experimentes. Die gesamten Daten korrespondieren mit einem Druck von 500 bar. Die gesamten Daten des Übergangstatus stammen aus Experimenten mit basaltischem Glas.	29
9: Minerale und deren Temperaturen der Stabilität, die Quellen für Kalzium darstellen	32
10: Minerale und deren Temperaturen der Stabilität, die Quellen für Eisen darstellen.	47
11: Die wässrigen Spezies des Aluminiums in Abhängigkeit der Temperatur (siehe Text)	54
12: Die Minerale, die bis zu einem Gesteins-Wasser-Verhältnis von 100 g/kg und von 100 bis 300 g/kg bei einer Temperatur zwischen 0 und 300 °C erscheinen (siehe Text)	58
13: Experimentelle Ergebnisse, Beobachtungen der Metabasalte der Grünschieferfazies und Resultate der theoretischen Berechnung	61
14: Zusammensetzung des hydrothermalen Fluids am Ende der oben berechneten isothermalen Reaktion zwischen dem OIB-Basalt und Meerwasser (bis zu einem Gesteins-Wasser-Verhältnis von 1/10) in einem geschlossenen System mit einem Druck nach der H ₂ O	

	Wasser-Dampf-Sättigungskurve und des Meerwassers bei 4°C und 1.013 bar, welche in den theoretischen Berechnungen der Basalt-Meerwasser Reaktion verwendet wurde (Drever, 1988; Mottl and McConachy, 1990; Von Damm et al., 1985)	67
15:	Die Mineralgemeinschaft, die nach der thermodynamischen Berechnung während der Abkühlung abgelagert wird	70
16:	Die Bereiche der Temperatur, in denen die sulfidischen Minerale während der Abkühlung stabil sind	73
17:	Die Speziation des Eisens bei 0 und 300 °C nach der thermodynamischen Berechnung	79
18:	Die Speziation des Mangans bei 0 und 300 °C nach der thermodynamischen Berechnung	80
19:	Die Speziation des Zinks bei 0 und 300 °C nach der thermodynamischen Berechnung	81
20:	Die Speziation des Kupfers bei 0 und 300 °C nach der thermodynamischen Berechnung	82
21:	Präzipitate der Abkühlung des hydrothermalen Fluids (siehe Text)	89
22:	Chemische Gesamtzusammensetzung der initialen Lösung bei 300 °C und einem Druck nach der Dampfsättigung	93
23:	Die wässrigen Gold- und Silber-Spezies, die in der verwendeten Datenbank enthalten sind	94
24:	Die Ergebnisse der Speziesverteilung des White Lady Fluids bei 285 °C	117
25:	Zusammensetzung der in dieser Arbeit berücksichtigten hydrothermalen Fluide und des Meerwassers (Grimaud et al., 1991; Ishibashi et al., 1994) aus dem North Fiji Becken. Daneben sind die berechneten Grade der konservativen Mischung (siehe Text) für die einzelnen Komponenten aufgeführt.	118
26:	Fluidzusammensetzung der White Lady nach Ishibashi et al. (1994).	119
27:	Die Mineralgemeinschaft, die während der Abkühlung von 285 auf 2 °C präzipitiert wird	120
28:	Ergebnisse der Basalt-Meerwasser-Wechselwirkung (siehe Kapitel 2) über den gesamten Reaktionsfortschritt (0 - 100 g/kg, Gesteins-Fluid-Verhältnis)	125
29:	Löslichkeit der verschiedenen Komponenten in W.L.E.F. und umgebenden Meerwasser (Ishibashi et al., 1994) (siehe Kontext)	130

- 30: Gemessene Konzentrationen^k ausgesuchter gelöster Spezies und der pH-Wert (25°C) axial ausgetretener heißer Fluide, welche Konzentrationen des gelösten Cl enthalten, die gegenüber Meerwasser deutlich verringert sind. 135
- 31: Berechnete Konzentrationen der konservativen Mischung zwischen W.L.E.F. und Meerwasser für die drei White Lady Fluide nach verschiedenen Elementen: - = nicht möglich 137
- 32: Die Minerale, welche nach der Berechnung verschiedener Verhältnisse zwischen 1/0.1 und 1/0.85 der Mischung von W.L.E.F. und Meerwasser (Verhältnis ist in der Kopfzeile angegeben) gesättigt sind. Die Präzipitation von Quarz und den Polymorphen des Silikats wurde in den Berechnungen dieses Modell unterdrückt. 139
- 33: White Lady Fluidzusammensetzung und Modellergebnis nach der Mischung in einem Verhältnis von 1/0.6 kg W.L.E.F. zu Meerwasser 140
- 34: Die Zusammensetzung des Pipe Organ-Fluids (Butterfield and Massoth, 1994) 146
- 35: Die Mineralgemeinschaft, die aus der thermodynamischen Berechnung der Mischung von der „brine“ und Meerwasser resultiert. 148
- 36: Tabelle der Minerale bei Temperatur zu V (Meerwasser/„brine“). Aufgelistet sind die Stabilität der Mineralprodukte der Reaktionspfade der Beimischung von Meerwasser zu „brine“ als eine Funktion des Mischungsverhältnisses und der Temperatur. Die Stabilität eines Mineralproduktes wurde berechnet, indem alle anderen Mineralphasen der verwendeten Datenbank unterdrückt wurden. Die Temperatur der gemischten Lösung (in °C) an einem Punkt entlang des Reaktionspfades ist eine Funktion des Reaktionsfortschritts (ξ) und des Mischungsverhältnisses (V) pro Einheit des Reaktionsfortschritts nach der Gleichung: $T = (262 \text{ °C} + V * \xi * 4 \text{ °C}) / (1 + \xi)$, wobei die Masse der 262 °C heißen „brine“ in dem Modell 1 kg und die Masse des 4 °C kalten Meerwassers, das in die „brine“ gemischt wird, $V * \xi$ kg beträgt. 149
- 37: Berechnete Mineralgemeinschaft (in Gramm) bei V (Meerwasser/„brine“ (Pipe Organ)). Die Silikatpolymorphen Quarz, Tridymit, Chalcedon, Cristobalite(alpha) und -(beta) und Coesit wurden unterdrückt 151
- 38: Ausgewählte Zusammensetzung der Haupt- und Nebenelemente von Massivsulfidproben aus dem North Fiji Becken, gemessen mit ICP-AES, AAS and XRF (Halbach et al., 1999). 154
- 39: Berechnete Mineralgemeinschaft (in Gramm) bei V (Meerwasser/„brine“) (siehe Text). Die Silikatpolymorphen Quarz, Tridymit, Chalcedon, Cristobalite(alpha) und -(beta) und Coesit wurden unterdrückt. 155
- 40: Die Mineralzusammensetzung der verschiedenen Sulfidtypen,

	abgeleitet aus der Analyse von Halbach et al. (Halbach et al., 1999) (siehe Tab.17)	156
41:	Rahmen der bisher in aktiven hydrothermalen Systemen gemessenen und in dem theoretischen Multikomponenten System (siehe Kapitel 2) berechneten Konzentrationen	158
42:	Resultierende Mineralgemeinschaften aus der Beimischung von Meerwasser zu „brine“	161
43:	Berechnete Mineralgemeinschaft (in Gramm) bei V (Meerwasser/White Lady Endmember Fluid). Die Silikatpolymorphen Quarz, Tridymit, Chalcedon, Cristobalite (alpha) und -(beta) und Coesit wurden unterdrückt.	165

Abbildung

- 1: Berechnete Massen der Präzipitate, welche durch die Erwärmung einer Masse von Meerwasser, das 1 kg H₂O enthält, zwischen 0 und 300 °C entstehen. Die Ordinate zeigt die Konzentration (log molal) der Präzipitate der Lösung; MSH(Mg1.5): Mg_{1.5}OHSO₄ präzipitiert. 20
- 2: Berechnete Konzentrationen der Komponenten Kalzium und Sulfat in Meerwasser erhitzt von 0 auf 300°C. A: Anhydrit präzipitiert, B: Magnesiumhydroxysulfat MSH(Mg1.5): Mg_{1.5}OHSO₄ präzipitiert 21
- 3: Berechnete Veränderung des pH-Werts aufgrund der Erwärmung von Meerwasser von 0 bis 300 °C. A: Magnesiumhydroxysulfat MSH(Mg1.5): Mg_{1.5}OHSO₄ präzipitiert 23
- 4: Berechnete Konzentrationen einiger wässriger Spezies, die wesentlich die Säure des Meerwassers beeinflussen, welches von 0 auf 300 °C erwärmt wird. 23
- 5: Berechnete Konzentrationen der Sulfatspezies in Meerwasser, welches von 0 bis 300 °C erwärmt wird. 24
- 6: Gelöstes Magnesium als Funktion der Temperatur und des Gesteins-Wasser-Verhältnisses während der isothermalen Titration von Meerwasser mit Basalt. Nichtalphabetische Symbole werden in der Tabelle 3 erklärt. R: Smectit-Reykjanes erscheint; C: Celadonit erscheint; E-: Amesit-14A verschwindet. 30
- 7: Gelöstes Kalzium als eine Funktion der Temperatur und des Gesteins-Wasser-Verhältnisses während der isothermalen Titration von Meerwasser mit Basalt. Die Linie „ohne Präzipitation“ zeigt die maximale Konzentration, welche bei vollständiger Lösung des Ca aus dem Basalt, erreicht werden würde. Nicht-alphabetische Symbole werden in der Tabelle 3 erklärt. A: Anhydrit erscheint; R: Smectit-Reykjanes präzipitiert. 32
- 8: Gelöstes Kalium als Funktion der Temperatur und des Gesteins-Wasser-Verhältnisses während der isothermalen Titration von Meerwasser mit Basalt. Die Linie „ohne Präzipitation“ zeigt die maximale Konzentration, welche bei vollständiger Lösung des K aus dem Basalt erreicht werden würde. Nicht-alphabetische Symbole werden in der Tabelle 3 erklärt. R: Smectit-Reykjanes erscheint; C: Celadonit erscheint; C-: Celadonit verschwindet; M: Muskovit erscheint. 34
- 9: Gelöstes Natrium als Funktion der Temperatur und des Gesteins-Wasser-Verhältnisses während der isothermalen Titration von Meerwasser mit Basalt. Die Linie „ohne Präzipitation“ zeigt die maximale Konzentration, welche bei vollständiger Lösung des Natriums aus dem Basalt, erreicht werden würde. Nicht-alphabetische Symbole werden in der Tabelle 3 erklärt. R: Smectit-Reykjanes erscheint; Al: Albit erscheint; P: Paragonit erscheint 36

- 10: Gelöstes Silikat als Funktion der Temperatur und des Gesteins-Wasser Verhältnisses während der isothermalen Titration von Meerwasser mit Basalt. Nicht-alphabetische Symbole werden in Tabelle 3 erklärt. Q: Quarz erscheint 38
- 11: Aktivität-Aktivität Diagramm, welches die Phasenbeziehungen bei 210 °C und bar zwischen den Chloriten Amesit-14A und den Montmorilloniten Beidellit-Mg und Saponit-Mg abbildet (siehe Diskussion in dem Text) 38
- 12: Gelöstes Sulfat (SO_4^{2-}) als Funktion der Temperatur und des Gesteins-Wasser-Verhältnisses während der isothermalen Titration von Meerwasser mit Basalt. Nicht-alphabetische Symbole werden in Tabelle 3 erklärt. A: Anhydrit erscheint 40
- 13: Gelöstes Sulfid (H_2S) als Funktion der Temperatur und des Gesteins-Wasser Verhältnisses während der isothermalen Titration von Meerwasser mit Basalt. Nicht-alphabetische Symbole werden in Tabelle 3 erklärt. P: Pyrit erscheint 41
- 14: Gelöstes Karbonat (ΣHCO_3^-) als Funktion der Temperatur und des Gesteins-Wasser Verhältnisses während der isothermalen Titration von Meerwasser mit Basalt. Nicht-alphabetische Symbole werden in Tabelle 3 erklärt. D: Dolomit erscheint; D-: Dolomit verschwindet; K: Kalzit erscheint; Rh: Rhodochrosit erscheint; 43
- 15: Die Sauerstoffugazität als Funktion der Temperatur und des Gesteins/Wasser Verhältnisses während der isothermalen Titration von Meerwasser mit Basalt. Siehe den ausgeprägt großen Abfall, welcher bei allen Temperaturen und einem Gesteins-Wasser-Verhältnis von 1 g/kg auftritt. TSW: originale Sauerstoffugazität des Tiefseewassers bei 4 °C. 44
- 16: Der in situ pH-Wert als Funktion der Temperatur und des Gesteins-Wasser-Verhältnisses während der isothermalen Titration von Meerwasser mit Basalt TSW: originaler pH-Wert des Tiefseewassers bei 4 °C, vor der Präzipitation übersättigter Phasen 46
- 17: Die Konzentration einiger wässriger Spezies, welche für die Säure des Fluids entscheidend sind, als Funktion der Temperatur und des Gesteins-Wasser-Verhältnisses während der isothermalen Titration von Meerwasser mit Basalt bei 270 °C. 47
- 18: Der Vergleich des pH-Werts der Abkühlung mit dem in situ pH-Wert des Fluids, welche durch die Reaktion von Meerwasser mit Basalt bei 210 °C und geringem Gesteins-Wasser-Verhältnis (0 bis 30 g/kg; alle Daten stammen aus der theoretischen Berechnung) erzeugt werden 48
- 19: Gelöstes Eisen als Funktion der Temperatur und des Gesteins-Wasser-Verhältnisses während der isothermalen Titration von Meerwasser mit Basalt. 49

- 20: Gelöstes Mangan als Funktion der Temperatur und des Gesteins-Wasser-Verhältnisses während der isothermalen Titration von Meerwasser mit Basalt. Die Linie „ohne Präzipitation“ zeigt das maximale Niveau, welches erreicht würde, wenn das gesamte Metall aus dem Gestein gelöst würde. Nicht-alphabetische Symbole werden in Tabelle 3 erklärt. R: Smectite Reykjanes erscheint; Rh: Rhodochrosit erscheint; Py: Pyrolusit erscheint; Te: Tephroit erscheint; 50
- 21: Gelöstes Zink als Funktion der Temperatur und des Gesteins-Wasser-Verhältnisses während der isothermalen Titration von Meerwasser mit Basalt. Die Linie „ohne Präzipitation“ zeigt das maximale Niveau, welches erreicht würde, wenn das gesamte Metall aus dem Gestein gelöst würde. Nicht-alphabetische Symbole werden in Tabelle 3 erklärt. S: Sphalerit erscheint 52
- 22: Gelöstes Kupfer als Funktion der Temperatur und des Gesteins-Wasser-Verhältnisses während der isothermalen Titration von Meerwasser mit Basalt. Die Linie „ohne Präzipitation“ zeigt das maximale Niveau, welches erreicht würde, wenn das gesamte Metall aus dem Gestein gelöst würde. Nicht-alphabetische Symbole werden in Tabelle 3 erklärt. Ch: Chalkopyrit erscheint 54
- 23: Gelöstes Aluminium als Funktion der Temperatur und des Gesteins-Wasser-Verhältnisses während der isothermalen Titration von Meerwasser mit Basalt. 55
- 24: Berechnete Massen der Mineralprodukte relativ zu 1 kg H₂O versus Reaktionsfortschritt (Gesteins-Wasser-Verhältnis) bei 0°C und einem Druck nach der H₂O Flüssigkeit-Dampf-Gleichgewichts Kurve 56
- 25: Berechnete Massen der Mineralprodukte relativ zu 1 kg H₂O versus Reaktionsfortschritt (Gesteins-Wasser-Verhältnis) bei 150°C und einem Druck nach der H₂O Flüssigkeit-Dampf-Gleichgewichts Kurve 59
- 26: Berechnete Massen der Mineralprodukte relativ zu 1 kg H₂O versus Reaktionsfortschritt (Gesteins-Wasser-Verhältnis) bei 300°C und einem Druck nach der H₂O Flüssigkeit-Dampf-Gleichgewichts Kurve 60
- 27: Diagramm der Mineralprodukte der Basalt-Meerwasser Reaktion bei 0 °C und einem Druck nach der H₂O Flüssigkeit-Dampf-Gleichgewichts-Kurve. Der Reaktionsfortschritt (Abszisse) wird als Gesteins-Wasser-Verhältnis ausgedrückt. 61
- 28: Diagramm der Mineralprodukte der Basalt-Meerwasser Reaktion bei 150 °C und einem Druck nach der H₂O Flüssigkeit-Dampf-Gleichgewichts-Kurve. Der Reaktionsfortschritt (Abszisse) wird als Gesteins-Wasser-Verhältnis ausgedrückt. 62
- 29: Diagramm der Mineralprodukte der Basalt-Meerwasser Reaktion bei 300 °C und einem Druck nach der H₂O Flüssigkeit/Dampf-Gleichgewichts-Kurve. Der Reaktionsfortschritt

(Abszisse) wird als Gesteins-Wasser-Verhältnis ausgedrückt.	62
30: Diagramm der Mineralprodukte der Basalt-Meerwasser Reaktion bei 150 °C, einem Druck nach der H ₂ O Flüssigkeit-Dampf-Gleichgewichts-Kurve und einem Gesteins-Wasser-Verhältnis bis 1kg/1kg.	63
31: Diagramm der Mineralprodukte der Basalt-Meerwasser-Reaktion bei 300 °C, einem Druck nach der H ₂ O Flüssigkeit/Dampf-Gleichgewichts-Kurve und einem Gesteins-Wasser-Verhältnis bis 1kg/1 kg.	63
32: Die Konzentration (log molal) der Präzipitate während der Abkühlung der Temperatur des hydrothermalen Fluids von 300 auf 0 °C.	69
33: Die Konzentration der gelösten SiO ₂ (aq)-Komponente während der Abkühlung der Temperatur des hydrothermalen Fluids von 300 auf 0 °C.	72
34: Die Konzentration der gelösten ΣSO ₄ -Komponente während der Abkühlung der Temperatur des hydrothermalen Fluids von 300 auf 0 °C.	74
35: Die Konzentrationen (log mmolal) der wesentlichen schwefeltragenden Spezies der Lösung während der Abkühlung der Temperatur des hydrothermalen Fluids von 300 auf 0 °C.	76
36: Die Konzentrationen (mmolal) der wesentlichen schwefeltragenden Spezies der Lösung während der Abkühlung der Temperatur des hydrothermalen Fluids von 300 auf 0 °C.	76
37: Die Sauerstoffugazität während der Abkühlung der Temperatur des hydrothermalen Fluids von 300 auf 0 °C.	77
38: Der pH-Wert der Lösung während der Abkühlung der Temperatur des hydrothermalen Fluids von 300 auf 0 °C.	79
39: Die Konzentration des Eisens der Lösung während der Abkühlung der Temperatur des hydrothermalen Fluids von 300 auf 0 °C.	82
40: Die Konzentration des Kupfers der Lösung während der Abkühlung der Temperatur des hydrothermalen Fluids von 300 auf 0 °C.	86
41: Die Konzentration von Kupfer, Eisen, Zink und Mangan der Lösung während der Abkühlung der Temperatur des hydrothermalen Fluids von 300 auf 0 °C.	87
42: Die Konzentration des Aluminiums der Lösung während der Abkühlung der Temperatur des hydrothermalen Fluids von 300 auf 0 °C.	88
43: a) Au-Spezies b) Ag-Spezies	96
44: Präzipitation von Gold (siehe Text)	97
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 ⁺ und Cl ⁻ , d) Freie Spezies Cl ⁻ und Na ⁺ (aq), e) pH, f) Au-Sättigung, g) Ag ⁺ -Sättigung, h) Au ⁺ -Spezies, i) Ag ⁺ -Spezies	104
46:	Hier werden die Eigenschaften des Fluids während der Beimischung von Meerwasser der Temperatur von 170 °C gezeigt: a) Temperatur, b)Eh, c) Fluidkomponenten Na ⁺ und Cl ⁻ , d) Cl ⁻ und Na ⁺ -Spezies, e) pH, f) Au-Sättigung, g) Ag-Sättigung, h) Au-Spezies, i) Ag-Spezies	110
47:	Hier wird die Präzipitation von Gold während der Beimischung von Meerwasser der Temperatur von 170 °C gezeigt (siehe Text).	111
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).	112
49:	Karte des SW-Pazifiks, diese zeigt die Lage des North Fiji Beckens	116
50:	Die Konzentration von a) Li (umolal) und b) Br (umolal) versus Cl (mmolal) in dem Kontext des Mischungsmodells nach den Daten von Grimaud et al. (1991) und Bischoff und Rosenbauer (Bischoff and Rosenbauer, 1987). Leere Kreise = kondensierter Dampf; gefüllte Kreise = heißes Meerwasser; Vierecke = kaltes Meerwasser; Dreiecke = NFB end-member.	121
51:	Aktivität (log f O ₂ (g)) –Aktivität (pH-Wert)-Diagramm: SO ₄ ; T = 285 °C; Druck nach der Dampfsättigung; Die berücksichtigten Komponenten in diesem System sind entsprechend Tab.26: H ₂ O, SO ₄ , H ₂ S(aq), Cl, Na, HCO ₃ , SiO ₂ (aq), K, Ca, FeCl und Mn.	130
52:	(aus Butterfield und Massoth, 1994): (a)Ort des Cleft Segments am Juan de Fuca Ridge; (b) Die bathymetrische Karte des Cleft Segments (100 m Linien) zeigen den Ort der hydrothermalen Austrittsbereiche am südlichen und nördlichen Ende des Segments. Die gefüllten Kreise repräsentieren Austritte hoher Temperatur. Die schwarz punktierten Bereiche des nördlichen und südlichen Endes stellen die durchschnittliche Ausdehnung der beobachteten hydrothermalen „plumes“; (c) Die detaillierte bathymetrische Karte (50 m Linien) des nördlichen Cleft Segments zeigt den Ort der Austritte. Die gefüllten Kreise zeigen hochtemperierte und die offenen Kreise diffuse Austritte.	144
53:	Beträge (log molal) der Mineralpräzipitate (Ordinate), die sich im Gleichgewicht mit der Lösung während des Reaktionspfades befinden. Auf dem Reaktionspfad werden 10 kg Meerwasser in 1 kg „brine“ gemischt. In dem Gleichgewichtsmodell wurden die Mineralphasen Minnesotait, Quarz, Tridymit, Chalcedon und Cristobalit unterdrückt. Auf der Abszisse ist die Temperatur angegeben.	147
54:	Die berechnete Mineralgemeinschaft der Beimischung von Meerwasser zu der Pipe Organ „brine“ bei V (Abszisse) wird abgebildet als gestapelte Fläche (100%) und zeigt den prozentualen Beitrag	

	der einzelnen Mineralphasen.	152
55:	Die berechnete Mineralgemeinschaft bei dreifacher Meerwassersalinität (siehe Text). Die berechnete Mineralgemeinschaft bei V (Abszisse) wird abgebildet als gestapelte Fläche (100%) und zeigt den prozentualen Beitrag der einzelnen Mineralphasen.	155
56:	Mineralzusammensetzung der Sulfide, die aus der Beimischung von Meerwasser zu dem Pipe Organ Fluid in dem Verhältnis von 2 resultiert. Der Kupfergehalt des Pipe Organ Fluids wurde in fünf Stufen (jeweils eine Größenordnung) erhöht (Abszisse). Auf der Ordinate ist der prozentuale Anteil der Mineralphasen aufgetragen.	158
57:	Mineralgemeinschaft der Sulfide, die aus der Beimischung von Meerwasser zu dem Pipe Organ Fluid in dem Verhältnis von 2 resultiert. Der Zn-Gehalt des Pipe Organ Fluids wurde in fünf Stufen (jeweils eine Größenordnung) erhöht (Abszisse). Auf der Ordinate ist der prozentuale Anteil der Mineralphasen aufgetragen..	159
58:	Die Berechnungsmethode entspricht derjenigen, die unter Abbildung 53 beschrieben wurde. Im Gegensatz zu Abbildung 53 werden hier neben Sphalerit und Pyrit auch die Minerale amorphes Silikat, Chalkopyrit und Bornit in die Abbildung einbezogen.	159
59:	Mineralzusammensetzung der Sulfide, die aus der Beimischung von Meerwasser zu dem Pipe Organ Fluid in dem Verhältnis von 2 resultiert. Der Mangangehalt des Pipe Organ Fluids wurde in fünf Stufen (jeweils eine Größenordnung) erhöht (Abszisse). Auf der Ordinate ist der prozentuale Anteil der Mineralphasen aufgetragen.	160
60:	Berechnung eines isothermalen Reaktionspfades bei 262 °C. Eine Gesamtmasse von 100 Gramm von Mineralstoffen, welche sich während der Mischungsberechnung bei einem Meerwasser-„brine“-Verhältnis von 68 / 32 % (siehe oben und Text, Fall b) bildet, reagiert mit 1 kg hydrothermalen „brine“ in einem chemisch geschlossenen System unter chemischem Gleichgewicht. Dargestellt als Funktion der ansteigenden reagierten Masse der Minerale (von links nach rechts, von 0 - 100 Gramm, bis zu einem Gesteins Wasser Verhältnis von 1/10) sind a) Konzentrationen ausgewählter Komponenten b) Beträge der Minerale, welche während dem Reaktionsfortschritt präzipitieren. Die Ordinate ist in logarithmischer Form molal skaliert. Die Abszisse zeigt die reagierte Mineralmasse in Gramm.	164
61:	Die berechnete Mineralgemeinschaft der Beimischung von Meerwasser zu dem W.L.E.F. bei V (Abszisse) wird abgebildet als gestapelte Fläche (100%) und zeigt den prozentualen Beitrag der einzelnen Mineralphasen.	166

Danksagung

Ich möchte meinem Doktorvater Prof. Halbach und meinem Zweitbetreuer Prof. Pekdeger für ihre Vorschläge und konstruktive Kritik danken, die während dieser Arbeit sehr hilfreich waren. Ich möchte auch die Anregungen und Kommentare, die mir Andrea Koschinsky gegeben hat, anerkennen. Ebenso danke ich Renate Erbas und Eva Logemann für ihre Unterstützung, die sie bei der Erstellung verschiedener Grafiken geleistet haben. Diskussionen und Gespräche mit Erio Rahders, Bernhard Pracejus und Margret Halbach haben mich bei meiner Arbeit unterstützt.

Zusammenfassung

Geochemische Prozesse zwischen Meerwasser oder alterierten Meerwasser (hydrothermales Fluid) und dem Gestein der ozeanischen Kruste werden vor allem durch den Einfluß der chemischen Zusammensetzung dieser Phasen, die Temperatur und den Druck beeinflusst. Dieser wird als wichtiger Regulierungsmechanismus der ozeanischen Chemie und als ein Transportmittel der Schwermetalle für die Ablagerung von Massivsulfiden vorgeschlagen.

Um dies zu prüfen, wurden fünf Schwerpunkte der Untersuchung mit Hilfe der thermodynamischen Berechnung festgelegt:

Erstens wurde die Reaktion zwischen Basalt und Meerwasser bei Temperaturen zwischen 0 – 300 °C, Drücken von 1 – 86 bar und einem Gesteins-Meerwasser-Verhältnis von 0 – 300 berechnet. Zweitens wurde die Abkühlung des erhitzten Meerwassers von 300 auf 0 °C in dem genannten Druckbereich untersucht. Drittens wurde die Veränderung der Löslichkeit von Gold und Silber während dem Siedeprozess und unter darauffolgender Meerwasserbeimischung betrachtet. Viertens wurde die Beimischung von Meerwasser zu einem dampfphasenangereicherten hydrothermalen Fluid theoretisch vorhergesagt. Fünftens wurde die Mischung zwischen „brine“ und Meerwasser und die Prozesse der Gesteinsalteration, die sich zwischen einer „brine“ und dem Gestein der ozeanischen Kruste ereignen, modelliert.

Zu erstens: Sulfidablagerungen von Kupfer, Zink, Eisen und sehr untergeordnet Mangan liegen in der Umgebung von mafischen vulkanischen Gesteinen, die in einem marinen System abgelagert wurden und mindestens bis zum Metamorphosegrad der „Grünschiefer Fazies“ alteriert sind. Die Quelle der hydrothermalen Fluide, aus denen sich diese Mineralgemeinschaften bilden, ist Meerwasser, das durch die Reaktion mit dem Basalt verändert und an Metallen angereichert wurde. Durch die Berechnung des Multikomponentengleichgewichts der Reaktion zwischen Meerwasser und dem Ocean Island Basalt (OIB) aus dem North Fiji Becken wurde eine theoretische Vorhersage der Alterationsprodukte und die Veränderung der Zusammensetzung des Meerwassers während der Meerwasser-Basalt-Wechselwirkung bei den genannten Temperatur- und Druckbedingungen gemacht. Bei dem genannten Gesteins-Wasser-Verhältnis wird der genannte Basalt schrittweise in Meerwasser titriert und das Gleichgewicht des gesamten Systems nach jedem Titrationsschritt berechnet.

Tabelle 1: Präzipitate der Meerwasser-Basalt-Wechselwirkung bei einem Gesteins-Meerwasser-Verhältnis von 1 / 10 (siehe Text)

Minerale		
Gestein /Meerwasser Verhältnis		
1 / 10		300 / 1
Celadonit	Saponit-H	Magnetit
Dolomit	Paragonit	Daphnit-14A
Muskovit	Beidellit-Ca	Heulandit
Phlogopit	Epidot	Chalkopyrit
Pyrolusit	Talk	Minnesotait
Prehnit	Albit	Tremolit
Analzim	Hematit	Alabandit
Saponit-K	Quartz	Bornit
Gibbsit	Pyrit	Klinozoisit
Andradit	Tephroit	Kupfer
Chlinochlor-14A	Sphalerit	Ferrit-Zn
Anhydrit		

Im Verlauf der Reaktion präzipitiert eine Reihe von Mineralen (siehe Tabelle 1) und viele von diesen werden anschließend in dem Fluid gelöst.

Bei der Titration des Basalts bei einem Gesteins-Meerwasser-Verhältnis von 300 präzipitiert eine Mineralgemeinschaft, die sich nur gering von der gerade genannten unterscheidet (siehe Tabelle 1). Bei 300 °C ist das alterierte Fluid an Silikat, Kalzium, Natrium, Kalium, H₂S, Eisen, Kupfer, Zink und Mangan angereichert, aber an MgO und Sulfat verarmt. Diese Veränderung der Zusammensetzung des Fluids und der Mineralgemeinschaft korrespondiert sehr gut mit derjenigen, die in Experimenten und natürlichen Grünsteinen Meeresbodens festgestellt wurde.

Zu zweitens: es wurde ein chemisches Reaktionspfadmodell zur Abkühlung eines Kilogramms hydrothermalen Fluids in dem Temperaturintervall von 300 – 0 °C bei einem Druck nach der Dampfsättigung berechnet. Ausgehend von dem chemischen System, welches am Ende des isothermalen und geschlossenen Modells der Basalt-Meerwasser-Reaktion bei 300 °C bestand (siehe oben), werden diese charakteristischen Größen der Fluidchemie verwendet, um die Zusammensetzung des initialen Fluids zu Beginn der Abkühlung festzulegen. Am Ende der Abkühlung hat sich eine Mineralgemeinschaft gebildet, die in Tabelle 2 aufgeführt ist.

Tabelle 2: Präzipitate der Abkühlung des hydrothermalen Fluids (siehe Text)

Minerale
Amorphes Silikat
Pyrit
Chalkopyrit
Chalkosin
Kaolinit
Covellin

Diese resultierende Mineralgemeinschaft der thermodynamischen Berechnung stimmt mit den Mineralproben der aktiven Austritte East Pacific Rise 21 °N, 11 °N, Endeavour Segment und North Cleft Segment des Juan de Fuca Ridges und Snake Pit des mittelatlantischen Rückens überein. Diese Mineralparagenese stimmt außerdem mit den Massivsulfiden des Sonne 99 Feldes im North Fiji Becken überein. Die Komponenten Silikat, Schwefel, O₂, Eisen und Kupfer werden während der Abkühlung verarmt, Zink und Mangan bleiben konstant, und der pH-Wert sinkt. Die Variabilität von Kupfer, Eisen, Zink und Mangan während der theoretisch berechneten Abkühlung dieser Arbeit stimmt mit den Beobachtungen von Seewald und Seyfried (1990) der Fluide des North Galapagos Spreading Centers (NGS) zwischen 1979 – 1985 und des Mid Atlantic Ridges (MARK-2 und MARK-1) überein.

Zu drittens: 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 % H₂O 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 Goldchlorokomplexe bis zu dem Punkt, an welchem ca. 40 % H₂O 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 Goldchlorokomplexe verstärkt. Die Konzentration der Komponente Silber der Lösung unterscheidet sich von Gold,

sie liegt über den gesamten Reaktionspfad vorwiegend in Chlorkomplexen vor. Dieser chemische Prozess ist mit der Verringerung der H_2S -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 $1 / 10^5$ ($\text{Au} = 10^{-8}$ molal, $\text{Ag} = 10^{-3}$ 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 und Silber 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.

Zu viertens: es wurden die Unterschiede der chemischen Zusammensetzung verschiedener hydrothormaler dampfphasenangereicherter Fluide der aktiven „White Lady“ in dem North Fiji Becken untersucht. Der Grad der konservativen Mischung zwischen dem White Lady „Endmember“ (W.L.E.F.) und Meerwasser wurde soweit möglich berechnet. Drei Fluide, die aus diesem Austritt ausströmen, wurden mit diesem Berechnungsergebnis verglichen und der Einfluß der Beimischung von Meerwasser und/oder „brine“, Gesteins-Fluid-Wechselwirkung und der Messgenauigkeit der analytischen Methode wurde geprüft. Submarine Feldbeobachtungen, experimentelle und theoretische Ergebnisse unterstützten die Untersuchung dieser Einflüsse. Für ein ausgewähltes Fluid wurde der Grad der Beimischung von Meerwasser zu dem W.L.E.F. nach ausgewählten Komponenten der konservativen Mischung abgeleitet. Die Ergebnisse der thermodynamischen Berechnung der Beimischung nach diesem Grad, die Zusammensetzung des ausgewählten Fluids und die Präzipitate aus dem Bereich des genannten Austrittes, belegen die These, daß die Zusammensetzung des genannten Fluids und die genannten Präzipitate in dem Bereich der White Lady aus der Beimischung von Meerwasser zu dem W.L.E.F. resultieren.

Zu fünftens: Reaktionspfadberechnungen wurden effektiv eingesetzt, um die Mischung zwischen „brine“ und Meerwasser, die Mineralpräzipitation und Gesteinsalterationsprozesse

in aktiven hydrothermalen Systemen des Meeresbodens thermodynamisch zu berechnen. Die Berechnung verschiedener Reaktionspfade der Beimischung von Meerwasser zu hydrothermalen „brine“ ergibt die Temperaturen der Mineralpräzipitation, die paragenetische Mineralzusammensetzung und die chemische Zusammensetzung der Minerale, welche konsistent mit Beobachtungen der aktiven Austritte und des Sonne 99 Feldes in dem North Fiji Becken sind. Die thermodynamische Stabilität ausgewählter Minerale wurde bestimmt, indem die oben genannten Berechnungen wiederholt wurden und ausschließlich das ausgewählte Mineral in den thermodynamischen Berechnungen berücksichtigt wurde. Die „brine“-Festphasen-Wechselwirkung inner- und unterhalb von Meeresbodensulfidablagerungen wurde untersucht. Diese Reaktion verändert einige Metallkonzentrationen der Lösung wesentlich, besonders Zink kann in den Ablagerungen gelöst und Eisen aus der Lösung ausgefällt werden. Außerdem wurde die geochemische Zusammensetzung der „brine“ gesucht, die vermutlich für die Bildung der unterschiedlichen Mineralgesellschaften von Erzproben des North Fiji Beckens verantwortlich ist. Um eine theoretische chemische Zusammensetzung der genannten „brine“ abzuleiten, wurden die oben beschriebenen Berechnungen der Mischung wiederholt, und hierbei wurde die chemische Zusammensetzung des Pipe Organ Fluids berücksichtigt und verändert. So wurden die Salinität nach den Daten von Fluideinschlüssen und die Konzentration der Komponenten Kupfer, Eisen, Zink und Mangan im Rahmen der bisher in aktiven hydrothermalen Systemen gemessenen und der in dem theoretischen Multikomponenten System (siehe oben) berechneten Konzentrationen variiert. Die resultierenden Mineralgemeinschaften dieser thermodynamischen Berechnungen wurden mit den Präzipitaten aus dem Sonne Feld 99 in dem North Fiji Becken verglichen. Bis auf die Cu-reichen Erzproben können alle beobachteten Sulfidtypen in dem genannten Rahmen nachgebildet werden. Schließlich wurde die paragenetische Mineralsequenz, die aus der Beimischung von Meerwasser zu dampfphasenangereichertem Fluid (W.L.E.F.) und -verarmten Fluid (Pipe Organ „brine“) resultiert, gegenübergestellt und verglichen. Übereinstimmend zeigen beide Fälle die Präzipitation von Silikaten, Sulfaten und Oxiden, sie unterscheiden sich aber durch die Ausfällung von Karbonaten im ersten Fall und von Sulfiden im zweiten Fall. Der pH-Wert und die Sauerstoffgazität ist unter den chemischen Eigenschaften dieser beiden Fluide vor allem für die Unterschiede der beiden genannten Mineralgemeinschaften verantwortlich.