

1. Einleitung

An hydrothermalen Austritten des Meeresbodens, wird heißes und saures hydrothermales Fluid in kaltes und alkalisches Meerwasser injiziert, was in der Präzipitation von Austrittsablagerungen und partikelreichen „Plumes“ resultiert. Diese Ablagerungen und „plumes“ sind der Ausdruck der Oberfläche von großen hydrothermalen Systemen, die große Mengen an Wärme und Masse aus dem Mantel und der Kruste in die Hydrosphäre transferieren. Variationen unter den Austrittssystemen, wie Unterschiede der Fluidzusammensetzung, der Temperatur, des Drucks, der Fließgeschwindigkeit, der Mineralogie und der Strukturmorphologie können das Ergebnis von Prozessen sein, die nahe des Meeresbodens auftreten (innerhalb oder direkt unterhalb von Mineralablagerungen), und / oder können das Resultat der Unterschiede der Permeabilität und der Prozesse des Wärme- und Massentransfers sein, die in der Tiefe auftreten. Um die relative Rolle von Prozessen, die sich nahe der Oberfläche oder sehr tief ereignen, zu verstehen, ist es notwendig die Wechselwirkungen zwischen Meerwasser, hydrothermale Fluid, festen Substanzen und biologischen Organismen zu verstehen, und wie diese Wechselwirkungen sich mit der Zeit ändern. Solche Wechselwirkungen sind in der Morphologie, Mineralogie und mineralogischen Textur der Austrittsablagerungen (z.B. Schornsteine, Flanschen, Hügel, steilwandige Formen) festgehalten. Numerische Modelle können verwendet werden, um diese Aufnahmen zu enträtseln. Modellparameter von besonderer Signifikanz stellen die Fließgeschwindigkeit, die Fluidtemperatur und –zusammensetzung, die Permeabilität der Austrittsstrukturen und des basaltischen Untergrunds, die Mineralpräzipitation und –auflösung und die Anwesenheit von biologischen Organismen dar. Die numerische Modellierung erlaubt die Prüfung der Sensibilität der Austrittssysteme auf solche Parameter, und die Identifikation von Bereichen, wo zusätzliche Feldbeobachtungen und/oder Laborarbeiten notwendig sind. Austrittsorte sind ausgezeichnete Kandidaten der Modellierung, für die ein Rahmen definiert werden kann und in dem viele der oben erwähnten Parameter gemessen werden können. Zum Beispiel ermöglicht das Beprobieren und Analysieren von hydrothermalen Fluiden und der Ablagerungen, die in Verbindung zu diesen Fluiden stehen, die Untersuchung der Prozesse, die verantwortlich für die Bildung von massiven sulfidischen Ablagerungen sind.

Die meisten Modellierungen von Austrittsablagerungen waren bis heute auf vereinfachte Systeme fokussiert, deren Schwerpunkt auf „black smoker“ Schornsteinen und „black smoker“ Fluidzusammensetzungen lag. Dies reflektiert die Möglichkeit hydrothermale Fluide

hoher Temperatur zu beproben und abzuschätzen, wie diese von Ort zu Ort variieren und wie diese krustale Prozesse widerspiegeln. Aus der mineralogischen Perspektive lag der Fokus auf „black smokers“, weil diese mit Leichtigkeit geprobt werden können und sie sich in unmittelbarer Nähe des austretenden Fluids befinden. Die Ziele dieser Arbeiten waren die Quantifizierung von Wärme und Massenfluß, die Untersuchung von erzbildenden Prozessen und die Prüfung der Wechselwirkung zwischen chemischen und physikalischen Prozessen.

Das Ziel dieser Arbeit ist verschiedene Modelle zu entwickeln, die verwendet werden können, um den quantitativen Einfluß von physikalischen und chemischen Prozessen auf die Zusammensetzung und Entwicklung des Meerwassers, verschiedener hydrothermalen Fluide und deren Ablagerungen zu untersuchen. Solche Modelle erlauben bestehende Umgebungsbedingungen mit mineralogischen Daten zu verknüpfen. Die entwickelten Modelle konzentrieren sich auf verschiedene Umgebungen hydrothermalen Systeme, die ozeanische Kruste unterhalb des Meeresbodens, das Dampfphasenangereicherte Fluid, die „brine“ und die Ablagerungen aus diesen Fluiden.

Hydrothermalismus

Konvektive Zirkulation von Meerwasser durch die ozeanische Kruste an mittelozeanischen Rücken und an Rückenflanken hat weitreichende Einflüsse auf den Wärmetransport, die chemische und isotopische Zusammensetzung der ozeanischen Kruste und des Meerwassers, die Mineralisierung der Kruste, und auf die physikalischen Eigenschaften des ozeanischen unteren Stockwerks. Submarine hydrothermale Systeme tragen einen Anteil des Wärmeverlustes der ozeanischen Kruste von 30 % (Sclater et al., 1981; Stein and Stein, 1994).

Die wesentlichen Arbeiten zu der Konvektion in Fluiden wurden Ende des 19ten und Anfang des 20igsten Jahrhunderts von den Forschern Bernard und Rayleigh geleistet. Heute versteht man unter Rayleigh-Bénard-Konvektion Phänomene, bei denen die Flüssigkeitsbewegungen durch die räumliche Änderung der Dichte aufgrund ihrer Temperaturabhängigkeit angetrieben werden.

Es wird nun die konvektive Zirkulation des Meerwassers durch die ozeanische Kruste beschrieben. Meerwasser sickert der Schwerkraft folgend durch Spalten, Risse oder Brüche in die ozeanische Kruste. Mit zunehmender Tiefe wird das Meerwasser steigender Temperatur und steigendem Druck ausgesetzt. Außerdem steigt mit der Tiefe das Gesteins-Wasser-Verhältnis und die Permeabilität sinkt. Das Meerwasser wird bis zu einer Temperatur von

etwa 400 °C in der Reaktionszone erhitzt und erhält hier die charakteristische Signatur hydrothermalen Fluiden. Während dem Aufstieg unterliegt das veränderte Meerwasser verschiedenen Einflüssen. Das Fluid kühlt durch Ausdehnung seines Volumens aufgrund des fallenden Drucks während dem Aufstieg und durch konduktive Abkühlung, das heißt durch Wärmeleitung aus dem heißen Fluid in das kältere Gestein, ab. Hierdurch können Minerale aus dem Fluid ausfallen oder sich lösen. Mit zunehmender Nähe des Meeresbodens wird der Einfluß der Meerwasserbeimischung größer. Diese sorgt für eine drastische Veränderung der chemischen Zusammensetzung des hydrothermalen Fluids und der Temperatur. Hierdurch werden vor allem Ablagerungen von Massivsulfiden, das sind vorwiegend Kupfer-Eisen-Zink-Schwefel-Minerale, gebildet. Außerdem kann das Fluid dem Prozess der Phasenseparation folgen. Entlang von steigendem Druck und steigender Temperatur verläuft die Phasengrenze zwischen Flüssigkeit und Dampf des Meerwassers. Dieser Linie folgt das Meerwasser und kann bei entsprechendem Druck und Temperatur diesem Prozess folgen. Bei der Phasenseparation trennt sich in dem Fluid eine Dampfphase und eine Flüssigkeit. Die Dampfphase ist gasreich, metall- und salzarm. Die Flüssigkeit wird an Salzen und Metallen angereichert und an Gas verarmt, es bildet sich eine „brine“. Diese beiden Phasen werden während der Phasenseparation getrennt. Kreuzen Wegsamkeiten den Aufstiegsweg des phasenseparierten Fluids erfolgt auf die Phasenseparation die Phasensegregation, das heißt, es trennt sich die Gasphase aufgrund der geringeren Dichte von der flüssigen Phase und steigt separiert auf.

Je nach dem Einfluß der Beimischung von Meerwasser, dem Abkühlungsweg und der Phasenseparation bilden sich an der Meeresbodenoberfläche verschiedene Austrittsformen von hydrothermalen Fluiden, „black smoker“ (Schwarze Raucher), „white smoker“ (Weiße Raucher) oder diffuse Smoker aus. „Black smoker“ entstehen durch den Austritt von fokussierten Fluiden, die auf relativ direktem Weg, z.B. großräumige Bruchstrukturen, zum Meeresboden aufsteigen. Bei „white smoker“ ist die Beimischung von Meerwasser größer. Diffuse Austritte entstehen durch den Austritt von hydrothermalen Fluiden, welche stark mit Meerwasser gemischt wurden und/oder diffusen Abkühlungswegen gefolgt sind. Außerdem bilden zum Teil auch kondensierte Dampfphasen, welche aus der Phasenseparation stammen, diese diffusen Austritte.

Der chemische und isotopische Austausch zwischen Meerwasser und den Gesteinen der ozeanischen Kruste stellt eine wichtige Kontrolle der Meerwasserzusammensetzung (Edmond et al., 1979b) dar. Die Zusammensetzung der alterierten Kruste verändert sich ebenfalls, und wenn sie subduziert wird, kann sie zu chemischen und isotopischen Heterogenitäten des

Mantels beitragen (Zindler and Hart, 1986) und die Zusammensetzung vulkanischer Gesteine von Inselbögen beeinflussen (Perfit et al., 1980; Tatsumi, 1989). Massivsulfidlagerstätten, metallhaltige Sedimente und hydrothermal alterierte Gesteine sind wichtige Dokumente dieses Prozesses. Ein fossiles Dokument der hydrothermalen Aktivität des Meeresbodens wurde schon in älteren Ablagerungen, die jetzt auf dem Kontinent vorliegen, gesichert. 3.5 Milliarden Jahre alte Massivsulfide kennt man aus dem Pilbarabereich Westaustraliens (Barley, 1992), aus dem Barberton Greenstone Belt Südafrikas (de Ronde et al., 1994) und vielen anderen Beispielen archaischer und jüngerer Gesteine (Franklin, 1981). Detaillierte Studien der Mineralogie und Chemie dieser ehemaligen Ablagerungen geben Hinweise darauf, daß die physikalischen und chemischen Prozesse der Meeresbodenmineralisierung in diesen frühen Ozeanen grundsätzlich die gleichen waren, wie sie an modernen mittelozeanischen Rücken beobachtet werden, und, daß direkte Vergleiche zwischen der Bildung von modernen und alten Sulfidablagerungen gemacht werden können. Außerdem können diese Studien zu fossilen Sulfidablagerungen besonders maßgeblich für Argumente, die die Ursprünge des Lebens betreffen, sein, weil hydrothermale Systeme des Meeresbodens schon sehr früh in der Erdgeschichte aktiv waren. Hydrothermale Alteration magnetischer Minerale kann die Quelle mariner magnetischer Anomalien (Pariso and Johnson, 1991) beeinflussen, und die Bildung von Sekundärmineralen modifiziert die Dichte, Porosität und seismische Geschwindigkeitsstruktur der Kruste (Jacobson, 1992; Wilkens et al., 1991).

An den hydrothermalen Austritten des Meeresbodens treten 250-400 °C heiße Fluide aus. Die mit diesen Austritten verbundenen Sulfidablagerungen, biologischen Gemeinschaften, hydrothermalen Plumes und die Fluide selbst sind trotz der großen Meerestiefe direkt zugänglich für die Probennahme und Studien per U-Boot. Im Gegensatz dazu ist der Bereich unterhalb der Meeresbodenoberfläche im allgemeinen nicht direkt zugänglich. Dieser Bereich kann wichtige Größen über die interne Struktur der submarinen hydrothermalen Systeme und über chemische und physikalische Prozesse, die die Austrittsfluide und Ablagerungen kontrollieren, geben. Unsere Erkenntnisse über den Bereich unterhalb der Meeresbodenoberfläche stammen vorwiegend aus Gesteinen, welche die Konservierung fossiler hydrothermalen Systeme ermöglichen, und aus Gesteinen, die mit Hilfe von U-Boot, Bohrung und Dredging vom Meeresboden gewonnen wurden. Zusätzliche Information wird aus Ophioliten, theoretischen und experimentellen Arbeiten und geophysikalischen Messungen gewonnen.

Viele der oben beschriebenen krustalen geochemischen Prozesse können als Reaktionen zwischen einer wässrigen Phase und den umgebenden Mineralen verstanden werden. Einige

dieser Prozesse schließen die Alteration von Basalt durch Meerwasser und den Ursprung und die Entwicklung von bestimmten hydrothermalen Erzlösungen ein. Diese Systeme werden in dieser Arbeit durch die Berechnung des heterogenen chemischen Gleichgewichts unter Mineralen, Gasen und einer wässrigen Lösung einer bestimmten Gesamtzusammensetzung, Temperatur und Druck untersucht. Durch die Verknüpfung einer Reihe von Berechnungen, in denen schrittweise Veränderungen der Gesamtzusammensetzung, der Temperatur und des Drucks durchgeführt werden, kann ein chemisches Model eines dynamischen geochemischen Prozesses hergestellt werden.

Bisherige thermodynamische Berechnungen

Die Wechselwirkungen zwischen einer wässrigen, festen und gasförmigen Phase können mit Hilfe von Computerprogrammen, die chemische Gleichgewichte und Massentransfer unter Verwendung von thermodynamischen Daten von Mineralen und gelösten Spezies berechnen, untersucht werden. Sehr realistische Berechnungen wurden für bestimmte Kationen (Janecky, 1982; Reed, 1983; Wolery, 1978; Tivey et al., 1995; Hamilton-Taylor et al., 2002) und $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ und D/H (Bowers and Taylor, 1985) in Mineralen und wässrigen Fluiden durchgeführt.

Bethke (1996) überarbeitete und ergänzte die Computerprogramme, die Massentransfer berechnen, von Helgeson (1968), Helgeson et al. (1970) und Wolery (1978), um chemische Gleichgewichte zwischen wässrigen Spezies und Mineralphasen zu erfassen. Wolery (1978) führte thermodynamische Berechnungen eines Experimentes durch, bei dem Meerwasser von 0 auf 350 °C bei 500 bar erhitzt wurde. Die Ergebnisse stimmen sehr gut mit den experimentellen Resultaten von Bischoff und Seyfried (1978) überein. Außerdem reproduzieren diese Berechnungen Veränderungen der Zusammensetzung der Lösung. Unterschiede zwischen den Computerberechnungen und den experimentellen Ergebnissen im Labor wurden dem fehlenden Gleichgewicht in den Experimenten, den trägen Reaktionsraten in den Experimenten bei Temperaturen unterhalb von 150 °C (Seyfried, 1976), und den Ungenauigkeiten der thermodynamischen Daten wichtiger Spezies in den theoretischen Berechnungen zugeordnet.

Janecky (1982) verwendete EQ 3/6, um mineralogische und chemische Veränderungen, die die Wechselwirkung zwischen Meerwasser und Peridotit bei 300 °C und 500 bar begleiten, unter Anwendung von experimentell bestimmten relativen Auflösungsraten bekannter Minerale des Peridotits zu berechnen. Substantielle Übereinstimmung zwischen den

Experimenten und den Berechnungen wurde sowohl für die Trends der Zusammensetzung der Lösung als auch für die Präzipitate festgestellt. Reed (1983) modellierte die Ablagerung von Sulfiden aus Fluiden, die von der Meerwasser-Basalt Wechselwirkung bei erhöhter Temperatur abgeleitet wurden, und darauffolgend die Abkühlung des Fluids und Beimischung von Meerwasser zu diesem Fluid. Janecky und Shanks (1988) modellierten chemische und S-Isotopen- Reaktionsprozesse von hydrothermalen Systemen am Meeresboden. Tivey (1995) untersuchte detailliert den Einfluß der hydrothermalen Zusammensetzung des Fluids und der Advektionsraten auf die Mineralogie von „black smoker“- Schornsteinen. Außerdem erarbeitete sie (Tivey et al., 1999) ein Modell für das Wachstum von steilwandigen Austrittstrukturen des Endeavour Segmentes des Juan de Fuca Ridges.

Numerische Techniken und Computerprogramme

Helgeson (1968) und Helgeson et al. (1970) entwickelten eine numerische Methode und ein Computerprogramm (PATHI), um die Konsequenzen von Gesteins-Wasser-Wechselwirkungen in geschlossenen und offenen Systemen vorherzusagen. Geschlossene Systeme weisen Massentransfer auf, offene Systeme zeigen keinen Massentransfer. Ihre Vorgehensweise basierte auf der Integration eines Satzes von normalen Differentialgleichungen, welche durch Differenzierung eines korrespondierenden Satzes von algebraischen Gleichungen abgeleitet werden und die Beziehungen zwischen Massengleichgewicht, Ladungsausgleich und Massenwirkung beschreiben (siehe Gleichung 1 bis 4 und Tabelle 3). Diese Methode nimmt das chemische Gleichgewicht zwischen den wässrigen und Produktphasen an, welches ein System aufbaut, in dem Reaktanten während zunehmendem Reaktionsfortschritt „titriert“ werden.

Die numerische Methode des Computerprogrammes „Geochemist’s Workbench“ (GWB) (Bethke, 1996), welches in dieser Arbeit benutzt wird, verwendet Informationen von vorherigen Punkten des Reaktionsfortschrittes, um finite Differenzenabschätzungen von Ableitungen höherer Ordnung am aktuellen Punkt zu konstruieren. Die Werte der nötigen Parameter an einem neuen Punkt werden mit Hilfe einer gerundeten Taylorserie abgeschätzt. Diese Methode ist ähnlich wie jene von Gear (1971). Diese Werte werden darauf mit einem modifizierten Newton-Raphson-Algorithmus korrigiert, um den Satz an algebraischen

$$M_w = n_w \left\{ 55.5 + \sum_j \frac{v_{wj}}{K_j \gamma_j} \left[a_w^{v_{wj}} \cdot \prod_i (\gamma_i m_i)^{v_{ij}} \cdot \prod_k a_k^{v_{kj}} \cdot \prod_m f_m^{v_{mj}} \right] \right\} \quad \text{Gleichung 1}$$

$$M_i = n_w \left\{ m_i + \sum_j \frac{v_{ij}}{K_j \gamma_j} \left[a_w^{v_{wj}} \cdot \prod_i (\gamma_i m_i)^{v_{ij}} \cdot \prod_k a_k^{v_{kj}} \cdot \prod_m f_m^{v_{mj}} \right] \right\} \quad \text{Gleichung 2}$$

$$M_k = n_k + n_w \sum_j \frac{v_{kj}}{K_j \gamma_j} \left[a_w^{v_{wj}} \cdot \prod_i (\gamma_i m_i)^{v_{ij}} \cdot \prod_k a_k^{v_{kj}} \cdot \prod_m f_m^{v_{mj}} \right] \quad \text{Gleichung 3}$$

$$M_m = n_w \sum_j \frac{v_{mj}}{K_j \gamma_j} \left[a_w^{v_{wj}} \cdot \prod_i (\gamma_i m_i)^{v_{ij}} \cdot \prod_k a_k^{v_{kj}} \cdot \prod_m f_m^{v_{mj}} \right] \quad \text{Gleichung 4}$$

Gleichungen 1 bis 4 (aus Bethke, 1996)

Tabelle 3: Variablen der Gleichungen 1 – 4

Gesamtzusammensetzung, Mol	
M_w	Komponente des Wasser
M_i	Komponenten der Spezies
M_k	Komponenten der Minerale
M_m	Komponente des Gases
Masse des Lösungsmittels, Molalitäten, Molzahlen	
n_w	Lösungsmittel, kg
m_i	Molalitäten der Basisspezies
m_j	Molalitäten der Sekundärspezies
n_k	Molzahlen der Minerale
Aktivitäten und Fugazitäten	
a_w	Aktivität des Wassers
a_i	Aktivitäten der Basisspezies
a_j	Aktivitäten der Sekundärspezies
a_k	Aktivitäten der Minerale
f_m	Fugazitäten der Gase
Aktivitätskoeffizienten	
γ_i	Basisspezies
γ_j	Sekundärspezies
Reaktionskoeffizienten	
v_{wj}, v_{ij}, v_{ki}	Sekundärspezies
v_{wl}, v_{il}, v_{kl}	Minerale
v_{wn}, v_{in}, v_{kn}	Gase
Gleichgewichtskonstanten	
K_j	Sekundärspezies
K_l	Minerale
K_n	Gase

Gleichungen, welcher das Massengleichgewicht, den Ladungsausgleich und die Massenwirkung beschreibt, zu erfüllen.

Verschiedene andere Funktionen des GWB-Computerkodes (Bethke, 1996) repräsentieren signifikante operative Verbesserungen gegenüber vorherigen Programmen. Erstens können Berechnungen für jede Temperatur zwischen 0-300 °C durchgeführt werden, und nicht-isothermale Reaktionspfadmodelle können berechnet werden. Dies erlaubt zum Beispiel die Vorhersage der Auswirkungen von der Erwärmung des Meerwassers (hier kann der Reaktionsfortschritt mit dem Temperaturanstieg gleichgesetzt werden). Zweitens erlaubt ein Satz von differenzierten, semi-empirischen Phasenselektionsalgorithmen die Equilibrierung eines Systems, welches eine übersättigte wässrige Phase gegenüber einer oder mehreren festen Phasen enthält, durch die Berechnung der korrekten Massen der entsprechenden Präzipitate. GWB ähnelt den Computeralgorithmen von EQ3 und EQ3NR (T.J., 1983; Wolery, 1979) darin, daß eine einheitliche Kodierung (das Hinzufügen oder Entfernen von Spezies erfordert dann nur die Veränderung der Datenbasis) für die Lösung verwendet wird. Der GWB-Algorithmus besitzt den Vorteil, daß nicht nur die Sättigungsindizes der Feststoffe bestimmt, sondern auch die Einflüsse der Minerallösung und -präzipitation quantitativ ausgedrückt werden. Der GWB-Algorithmus korrigiert die Ionenstärke in Abhängigkeit der Komplexbildung, und die Davies-Gleichung kann durch die erweiterte Debye-Hückel Gleichung ersetzt werden (Helgeson, 1969), um die Aktivitätskoeffizienten wässriger Komplexe zu berechnen. Die Aktivitätskoeffizienten neutraler Spezies von H₂O und der Gase erhalten einen Wert von 1.

Die Redoxreaktionen werden berechnet, indem der Gesamtgehalt des wässrigen Wasserstoffes des Systems bestimmt wird, da hydrothermale Fluide ausreichend wässrigen Wasserstoff und nur sehr geringe Beträge von Sauerstoff enthalten. Die Sauerstoff fugazität wird als Teil der Speziesverteilung berechnet. Der pH-Wert der hydrothermalen Lösung wird bei hoher Temperatur abgeleitet, indem die Verteilung der Spezies bei 25 °C (die Temperatur, bei welcher der pH-Wert gemessen wurde) berechnet, und darauf die Verteilung der Spezies der resultierenden Fluidzusammensetzung bei hoher Temperatur bestimmt wird.

Thermodynamische Datensätze

Der thermodynamische Datensatz wurde modifiziert und verwendet, um die Gesteins-Wasser-Wechselwirkungen theoretisch vorherzusagen. Dieser korrespondiert mit einem Druck von 1 atm (1.013 bar) in dem Temperaturbereich von 0-100°C und mit dem

Dampfsättigungsdruck über dieser Temperatur. Temperaturabhängige Daten wurden für die Temperaturstufen von 0, 25, 60, 100, 150, 200, 250, und 300 °C berechnet und an interpolierende Polynome angepaßt, um Berechnungen bei jedem beliebigen Wert im Bereich von 0 bis 300 °C zu gewährleisten. Der verwendete Datensatz (Bethke, 1996) basiert auf den Daten von Wolery et al. (Datendatei data0.3245r46, zuletzt verändert 1986) und wurde von dem Autor erweitert. Dieser bildet einen in sich konsistenten und umfangreichen Satz von Daten für Wasser, dissoziierte Ionen und gesteinsbildende Minerale. Der Autor möchte herausstellen, daß Unsicherheiten in den Daten der Komplexdissoziation im allgemeinen viel größer sind als es für Daten der Mineralauflösung der Fall ist.

Die fehlende zufriedenstellende Behandlung der meisten „solid solutions“, welche in den Basalt-Meerwassersystemen existieren (besonders Schichtsilikate), erfordert, daß die Endgliederkomponenten oder andere spezifische Zusammensetzungen als individuelle Phasen behandelt werden. Dies wird umgesetzt, indem die „solid solutions“, von welchen die meisten nicht ideal sind, als ideale Lösungen behandelt werden.

Die vollständige Datei der thermodynamischen Daten, welche die Zusammensetzungen der Spezies, die Reaktionskoeffizienten, die log K-Werte und die Parameter der Nicht-Idealität einschließen, ist zu groß, um sie hier aufzuführen. Weitere Informationen zu der Datei und dem Modellierungsprogramm, welche in dieser Arbeit verwendet wurden, werden von dem Autor auf Anfrage gegeben.

Ziele

Mit Hilfe von thermodynamischen Berechnungen und Analysen von Proben der Mineralogie und der Fluide aktiver hydrothermalen Austritte wird das Folgende beurteilt werden:

Kapitel 1

1. Die Richtung und Größenordnung des chemischen Austauschs zwischen dem Ocean Island Basalt (OIB) des Nord Fiji Beckens (Halbach et al., 1999b) und Meerwasser als Funktion der Temperatur (0-300 °C), des Gesteins-Wasser-Verhältnisses (1/10-300/1), wurde berechnet. Obwohl der aus der Basalt-Meerwasser Wechselwirkung resultierende chemische Stoffaustausch das Ziel bisheriger thermodynamischer Berechnungen war, wurde weder in Hinsicht auf den Druck und auf das Gesteins-Wasser-Verhältnis, noch im Hinblick auf die thermodynamischen Daten von wässrigen und festen Spezies das hydrothermale System vollständig abgebildet. Grünsteine, die von aktiven Rücken der Spreizungssysteme gewonnen

wurden, weisen auf die Wechselwirkung mit Meerwasser bei Temperaturen zwischen 250-300 °C basierend auf ihrer Zusammensetzung der Sauerstoff Isotope hin. Obwohl ohne Zweifel ein geringer Grad der Wechselwirkung zwischen Meerwasser und Basalt bei Temperaturen von 400-500 °C besteht, ist es wahrscheinlich, jedenfalls nach dem Stand heutigen Wissen, daß die Zeolith- bis Grünschieferfazies- Metamorphose die häufigste auftretende Form der Metamorphose ist. Aus diesem Grund wird hier die Temperatur von 300 °C als obere Grenztemperatur der thermodynamischen Berechnungen verwendet.

In allen Berechnungen, die bei Temperaturen zwischen 0 und 100 °C durchgeführt werden, wird ein Druck von 1 bar und oberhalb von 100 °C der entsprechende Dampfdruck verwendet. Dieser Druck bildet am besten den Druck, der in hydrothermalen Fluiden besteht. Außerdem haben die Bohrungen während dem Leg 34 und 37 des DSDP (Deep Sea Drilling Project) Erkenntnisse über die Alteration bei geringer Temperatur offenbart. Diese haben gezeigt, daß in Klüften basaltisches Glas vorwiegend durch Smektit- und/oder Kalzit ersetzt wurde. Diese Reaktionen bei geringer Temperatur werden im Hinblick auf ihren Einfluß auf die Größenordnung und Richtung des chemischen Austauschs zwischen Meerwasser und Basalt diskutiert.

2. Die Alterationsprodukte dieser Berechnungen werden mit den Mineralgemeinschaften der alterierten Basalte, die von Mittelozeanischen Rücken gedregt wurden, verglichen.

In den experimentellen Basalt-Meerwasser-Systemen existiert Smektit bis zu einer Temperatur von 500 °C (Mottl, 1976). Ist Smektit stabil während der Wechselwirkung zwischen Meerwasser und Basalt bei Temperaturen bis 300 °C ? Wenn das zutrifft, warum tritt diese Mineralphase relativ selten in gedregten Basalten auf ?

Grünsteine, die sich bei einer Temperatur von ≤ 300 °C am häufigsten bilden, enthalten meist Chlorit und nicht Smektit, wobei in dem Reykjanes Geothermal System auf Island eine klare Umwandlung von Smektit zu Chlorit bei Temperaturen von ≤ 270 °C beobachtet wurde. Warum resultiert dominierend Smektit und nicht Chlorit bei Temperaturen von 300 °C während der experimentellen Wechselwirkung zwischen Meerwasser und Basalt ?

3. Können Reaktionen zwischen Meerwasser und Basalt bei einer Temperatur von ≤ 300 °C ein Fluid generieren, das an Schwermetallen angereichert ist und die mit aktiven Spreizungssystemen assoziierten Ablagerungen von Sulfiden erklären ? Bisherige Arbeiten von Bischoff und Dickson (1975), Mottl und Hajash (1976) wiesen keine dauerhafte Löslichkeit von Schwermetallen wie Eisen, Kupfer, Zink und Mangan während der Basalt-Meerwasser Wechselwirkung bei einer Temperatur von ≤ 300 °C nach. Die Wechselwirkung von Basalt und Meerwasser bei einem Gesteins-Wasser-Verhältnis bis 300, das als typisch für

submarine geothermale Systeme angesehen wird, wurde nicht untersucht und könnte das Löslichkeitsverhalten dieser Metalle ändern.

Kapitel 2

1. Es wird die Veränderung des Massentransfers und der Zusammensetzung der hydrothermalen Lösung, die aus der Reaktion zwischen Meerwasser und Basalt bei einer Temperatur von 300 °C resultiert, und der Präzipitate, die sich im thermodynamischen Gleichgewicht mit dem hydrothermalen Fluid befinden, während der Abkühlung des Fluids auf 0 °C berechnet. Während der Abkühlung wird die Mineralgemeinschaft, welche bei 300 °C gemeinsam mit dem Fluid koexistierte, entfernt. Ähnlich wie ein bestimmtes Volumen des Fluids, welches vor dem Aufstieg zum Meeresboden die Zone dieser Temperatur verläßt, die Präzipitate, welche in der Reaktionszone ausfallen, zurückläßt. Außerdem werden analog zu dem natürlichen Prozess die Minerale, welche während des Aufstiegs und der Abkühlung in dem Aufstiegskanal ausfallen, in der theoretischen Berechnung nach der Präzipitation von der Lösung separiert. Dies geschieht in der Form eines offenen System nach dem „flow-through“ Modell.

Zahlreiche Forscher haben vorgeschlagen, daß das Abkühlen heißer hydrothermaler Fluide auftritt, wenn das von dem Meerwasser abgeleitete hydrothermale Fluid die Reaktionszone verläßt und auf einem Weg durch ein Netzwerk von Rissen zum Meeresboden aufsteigt. Diese Abkühlung tritt in Form von konduktiver Abkühlung und/oder Beimischung von kaltem Meerwasser auf. In diesem Kapitel wird die Abkühlung des oben genannten Fluids thermodynamisch berechnet. Verschiedene Wissenschaftler (Metz and Trefry, 2000; Seewald and Seyfried-Jr, 1990; Seyfried and Ding, 1995; Von Damm et al., 1985) haben gezeigt, daß die Konzentrationen einiger Elemente in hydrothermalen Fluiden durch geringe Temperaturveränderung bei erhöhten Temperaturen verändert werden. Daher wird in diesem Kapitel der Einfluß der Temperatur auf die Löslichkeit der Komponenten, besonders der Schwermetalle, auf den Massentransfer, die Zusammensetzung des Fluids und der präzipitierten Mineralgemeinschaft geprüft werden. Die Beimischung von Meerwasser wird in den dann folgenden Kapiteln (Kapitel 3, 4 und 5) untersucht.

2. Die Resultate der thermodynamischen Berechnung der Abkühlung werden mit Hilfe der Ergebnisse von theoretischen Berechnungen, Experimenten und Beobachtungen an aktiven hydrothermalen Systemen geprüft. Humphris et. al. (1998) haben die Haupt-, Spuren und Elemente der seltenen Erden in 57 Proben von alterierten und relativ frischem Basalt aus vier verschiedenen Gebieten des aktiven hydrothermalen Trans-Atlantik-Geotraverse (TAG)

Hügels analysiert. Diese Arbeit wurde durchgeführt, um die Geochemie der Alteration der flachen ozeanischen Kruste unterhalb des Hügels und die Größenordnung und Richtung des elementaren Austausches zwischen Meerwasser und der ozeanischen Kruste während jedem Schritt der Alterationssequenz zu bestimmen. Diese Ergebnisse werden vor allem mit den Resultaten der thermodynamischen Berechnung verglichen werden.

Kapitel 3

1. Es wird ein Model der Löslichkeit von Gold und Silber in siedenden hydrothermalen Lösungen erstellt. Die Analyse der HBS (Hydro-Bottom-Station)-Proben weist deutlich auf unterkritisches Sieden hin (Halbach and Party, 1998). Außerdem haben mikrothermische Studien von Fluideinschlüssen in Sphalerit aus dem Gebiet des North Fiji Beckens Hinweise auf Zwei-Phasen-Separation gezeigt (Lüders et al., 2001). Aus diesem Grund wurde dieser physikalisch-chemische Prozess mit Hilfe der geochemischen Modellierung simuliert und der Einfluß der Phasentrennung auf die Speziation und Löslichkeit von Gold und Silber thermodynamisch berechnet. Während dieser thermodynamischen Berechnung werden der initialen Lösung 66.66 % (2/3) H₂O und die gesamten volatilen Elemente entzogen, um den Siedeprozesses zu modellieren, während dem sich die Salinität verdreifacht und die gesamten 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 erhöhten 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.

2. Die Ergebnisse der Modellierung des Siedeprozesses werden mit den experimentellen Untersuchungen der Löslichkeit von Gold und Silber in hydrothermalen Lösungen von Seward (1973; 1996) geprüft.

3. Neben dem chemisch-physikalischen Prozess des Siedens beeinflusst die Mischung mit Meerwasser die hydrothermalen Fluide. Die Beimischung sowohl von Meerwasser einer Temperatur von 2 °C als auch Meerwasser einer Temperatur von 170 °C zu dem Rückstandsfluid wird geochemisch modelliert. Es wird der Einfluß der Beimischung von Meerwasser auf die chemischen und physikalischen Eigenschaften wie die Temperatur, die Salinität, der Redoxstatus, der pH-Wert und die Speziation der gelösten Komponenten und der Minerale, die im Gleichgewicht mit diesem Fluid liegen, untersucht. Mit Hilfe der Daten

von Lüders (2001) wird ein Model der Bildung von Au- und Ag-Ablagerungen nach den Daten von Halbach et al. (1999b) aufgestellt.

Kapitel 4

Grimaud und Ishibashi (1991; 1994) ist es gelungen austretende dampfphasenangereicherte und metall- und salzverarmte hydrothermale Fluide, die die Phasenseparation und Segregation durchlaufen haben, von der White Lady in dem North Fiji Becken zu gewinnen und zu analysieren. Diese Daten dienen als Ausgangspunkt.

1. In diesem Kapitel liegt der Schwerpunkt auf der Untersuchung dieser dampfphasenangereicherten Fluide. Im nächsten Kapitel wird die andere aus der Phasenseparation resultierende Phase, die „brine“, im Blickpunkt stehen (siehe nächstes Kapitel). Die Speziation der gelösten Komponenten und der Mineralgemeinschaft des White Lady „Endmember“ Fluids (W.L.E.F) wird thermodynamisch berechnet. Für die von Ishibashi et al. (1994) beprobten White Lady Fluide wird, soweit möglich, der Grad der konservativen Mischung des W.L.E.F. (Grimaud et al., 1991) mit Meerwasser bestimmt. Die Einflussfaktoren der Beimischung von Meerwasser oder einer „brine“ und der Gesteins-Wasser-Wechselwirkung im Hinblick auf die Unterschiede der Chemie der Fluide wird mit Hilfe der abgeleiteten konservativen Mischungsgrade untersucht und mit Ergebnissen aus Experimenten, theoretischen Berechnungen und Beobachtungen von aktiven Spreizungssystemen verglichen.

2. Mit Hilfe der konservativen Mischung wird für das ausgewählte Fluid der Mischungsgrad des W.L.E.F. mit Meerwasser abgeleitet. Nach diesem Grad der Mischung wird die Mischung zwischen Meerwasser und W.L.E.F. geochemisch modelliert. Die Zusammensetzung des ausgewählten Fluids und der gedredgten Präzipitate (Halbach et al., 1999a) im Bereich des White Lady Austritts wird mit der Zusammensetzung der Modelllösung und den Mineralen, die sich im chemischen Gleichgewicht mit dieser befinden, verglichen und die These geprüft, daß die Beimischung einer bestimmten Masse Meerwasser zu dem W.L.E.F. das ausgewählte Fluid und die Mineralisationen des White Lady Austritts erklären kann. Außerdem wird mit Hilfe der thermodynamischen Berechnung die zu erwartende Mineralgemeinschaft, die sich während dem Mischungsprozess von Meerwasser und W.L.E.F. unterhalb und am Meeresboden ablagern kann, theoretisch vorhergesagt.

Kapitel 5

Butterfield et. al. konnte Proben und Analysen der „brine“ (Pipe Organ) des North Cleft Segmentes von dem Juan de Fuca Ridge gewinnen, die als Ausgangspunkt dieser Arbeit verwendet werden.

1. Im Gegensatz zu der im vorhergehenden Kapitel untersuchten Komponente der Phasenseparation, werden in diesem Kapitel die chemische Zusammensetzung der „brine“, die im Gegensatz zu der erstgenannten Komponente metall- und salzreich sowie gasarm ist und die Mineralgemeinschaften des zugehöriger Austritte im Blickpunkt stehen.

Es wurde ein Reaktionspfad angenommen, um die Mischung zwischen „brine“ und Meerwasser und die Mineralpräzipitation zu modellieren. Diese Ergebnisse werden mit den Beobachtungen der Mineralogie von Proben des Pipe Organ Austritts und von Austritten anderer Lokationen verglichen.

2. Es werden die Stabilitäten ausgewählter Sulfide, Sulfate, Oxide und Silikate bei unterschiedlicher Beimischung von Meerwasser bestimmt und die Beobachtungen der Mineralogie der Proben des Pipe Organ Austritts und derjenigen von Austritten anderer Lokationen gegenübergestellt.

3. Halbach et al. (1999b) nahmen 1998 Erzproben aus einem Bereich des North Fiji Beckens, SO-99 Feld, der hydrothermal inaktiv ist oder in der Spätphase hydrothermaler Aktivität liegt. Diese Proben bilden vorwiegend Bruchstücke von Schornsteinen. Es wird die These geprüft, ob die Bildung der unterschiedlichen Mineralgesellschaften dieser Erzproben aus der Beimischung von Meerwasser zu einer „brine“ abgeleitet werden kann. Die Prüfung dieser These wird mit Hilfe der chemischen Zusammensetzung der Pipe Organ „brine“ und der Veränderung dieser im Rahmen der bisherigen Erkenntnisse und Analysen von submarinen hydrothermalen Fluiden und der geochemischen Modellierung der Gesteins-Meerwasser Wechselwirkungen durchgeführt. Hierdurch wird die chemische Zusammensetzung der hydrothermalen „brines“, aus der die genannten Mineralgesellschaften abgeleitet werden können, bestimmt.

4. Es werden Reaktionen innerhalb von Schornstein- und Sulfidablagerungen am Pipe Organ Austritt thermodynamisch berechnet. Es wird die Reaktion zwischen 262 °C heißer hydrothermaler „brine“ und zuvor präzipitierten Mineralen untersucht. Die präzipitierten Minerale stammen aus drei verschiedenen Mischungsgraden der Beimischung von Meerwasser zu „brine“. Die Mischungsverhältnisse reichen von 50 % Meerwasser und 50 % „brine“ bis zu 91 % Meerwasser und 9 % „brine“. Diese Mischungsverhältnisse liegen in

einem Größenbereich, der durch Sr-Isotopenanalysen während des Ocean Drilling Programms (ODP) nachgewiesen wurde (Mills et al., 1998; Tivey et al., 1998). Bei dieser Untersuchung der „brine“-Festphasen-Wechselwirkung innerhalb von Meeresbodensulfidablagerungen wird die Veränderung der chemischen Zusammensetzung der „brine“ und der Mineralparagenesen, die sich im Gleichgewicht mit dieser befinden, thermodynamisch berechnet. Mit Hilfe dieser Ergebnisse werden Prozesse abgeleitet, die für die Bildung von hydrothermalen Fluiden und Ablagerungen unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung (1. Fe-arm und Ca-reich 2. Fe- und Mn-arm und Zn- und Cu-reich 3. Ca-arm und Zn-, Fe und Cu-reich) verantwortlich sind.

5. Es werden die Mineralbildungsfolgen, die aus der unterschiedlichen Beimischung von Meerwasser zu dampfphasenangereichertem Fluid (W.L.E.F.) und –verarmten Fluid (Pipe Organ „brine“) resultieren, gegenübergestellt und verglichen.