

2. Chemische Reaktion zwischen Basalt und Meerwasser

2.1. Einleitung

Die Berechnung der chemischen Reaktion zwischen einem wässrigen Fluid und Mineralen in komplexen geochemischen Systemen durch Annahme des thermodynamischen Gleichgewichts wurde erstmals von H. C. Helgeson und dessen Mitarbeitern demonstriert (1968, 1970). Sie zeigten, daß dieser Ansatz erfolgreich auf Prozesse wie Verwitterung, Diagenese, Metamorphose und hydrothermale Metasomatose angewandt werden kann. 1970 simulierte Helgeson die Erzablagerung in hydrothermalen Gängen und die Alteration des Umgebungsgesteins. Weiterer Fortschritt wurde durch die Entwicklung seriöser Modellierungssoftware in den 1970iger Jahren gegeben. Zum Beispiel modellierte Reed 1977 den Ursprung einer Edelmetalllagerstätte. Wolery (1978), Janecky und Seyfried (1984), Bowers et al. (1985), und Janecky and Shanks (1988) simulierten hydrothermale Wechselbeziehungen an mittelozeanischen Rücken. Drummond und Ohmoto (1985) und Spycher et al. (1988) modellierten den Zusammenhang zwischen Sieden und Erzablagerung. Der Nutzen dieser Ansätze, führte zu der Anwendung auf die Chemie von Basalt-Meerwasser Systemen ozeanischer Kruste in dieser Arbeit. Die so gewonnene Information unterstützt und ergänzt jene, welche durch Laborexperimente (Bischoff and Dickson, 1975; Hajash, 1975; Seyfried, 1976; Seyfried and Ding, 1995) und Analysen von Proben ozeanischer Kruste (Desprairies et al., 1989; Gunnarsson and Arnorsson, 2000; Humphris et al., 1998; Humphris and Thompson, 1978; Magenheim et al., 1992; Melson et al., 1968; Metz and Trefry, 2000; Shikazono et al., 1995; Sturz et al., 1998) gesammelt wurde und in Beziehung zu den wesentlichen Variablen steht, welche die Gesteins-Wasser-Wechselwirkungen innerhalb der ozeanischen Kruste kontrollieren.

Eine Anwendung, welche Ergebnisse theoretischer oder Laborarbeiten verwendet, um die Alteration ozeanischer Krustengesteine zu erklären, muß der Komplexität dieses Prozesses Rechnung tragen. Die Reaktionen treten sicherlich in einem weiten Bereich physikalischer und chemischer Verhältnisse auf, und beziehen sich auf eine Vielzahl initialer Gesteinstypen (tholeiitischer Basalt wird als wichtigster angesehen). Sie treten hauptsächlich in Systemen auf, welche offen für zirkulierendes Meerwassers sind (Bonatti et al., 1975; Gilbert and Johnson, 1999). Im Gegensatz dazu haben experimentelle Arbeiten (Bischoff and Dickson, 1975; Hajash, 1975; Seyfried, 1976; Seyfried and Ding, 1995) die Basalt-Meerwasser Reaktion nur in einfachen, isothermalen und geschlossenen Systemen untersucht. Obwohl die

Alteration der Gesamtchemie von Basalt, welche in diesen Experimenten festgestellt wurde, sich ähnlich zu jener verhält, welche in ozeanischen, krustalen und hydrothermalen Systemen auftritt, scheinen einige Probleme offensichtlich. Zum Beispiel ist Smektit ein dominierendes Alterationsprodukt in Experimenten zwischen 200 bis 500 °C (Bischoff and Dickson, 1975; Hajash, 1975; Seyfried, 1976), aber vom Ozeanboden gesammelte Metabasalte der Grünschieferfazies enthalten selten Smektit und sind statt dessen entweder chlorit- oder epidotreich (Humphris et al., 1998; Humphris and Thompson, 1978).

Arbeiten der Basalt-Wasser-Reaktion in einfachen Systemen sind sehr nützlich, um die wesentlichen Kontrollparameter und Konsequenzen dieses Prozesses zu identifizieren. Die auf diese Weise erzeugten Daten können nur eingeschränkt verwendet werden, um den Ursprung alterierter ozeanischer und krustaler Gesteine zu interpretieren und Folgerungen dieser Alteration auf der Skala des globalen Massentransfers abzuschätzen (Wolery und Sleep, 1976). Jedenfalls bilden diese Arbeiten die notwendige Basis für die Entwicklung anspruchsvoller Modelle, welche diesem Zweck dienen.

Theoretische Vorhersagen können als sinnvoll betrachtet werden, wenn ihre wesentlichen Merkmale, Trends und Schritte mit gewonnenen Daten aus anderen Untersuchungsmethoden, wie z.B. von gesammelten Gesteinen und Laboruntersuchungen, übereinstimmen. Es ist von Beginn an offensichtlich, daß Fehler und Unsicherheiten in solchen Berechnungen von Fehlern und Unsicherheiten der thermodynamischen Datenbank abhängen, welche als Grundlage der Berechnungen gewählt wird. In jedem Fall geben diese Vorhersagen ein Bild, wie Basalt-Meerwasser-Wechselwirkungen aussehen, wenn die chemischen Gleichgewichtsbedingungen erfüllt sind. Da chemische Systeme sich begrenzt dem Status des thermodynamischen Gleichgewichts annähern, ist es wichtig, daß so ein Bild zur Verfügung steht. Das Bild erleichtert die Interpretation untersuchter Wechselbeziehungen, auch für Systeme, in welchen ein Status minimaler Gibbsenergie nicht erreicht wird. In den untersuchten experimentellen Systemen, erreicht die Basalt-Meerwasser-Reaktion nicht einen echten Gleichgewichtsstatus. Dies ist durch eine fast allgegenwärtige Übersättigung des Fluids an Quarz, durch die Veränderung des Endstatus des Systems im Hinblick auf die Textur des Ausgangsgesteins (glasiger Basalt gegenüber holokristallinem Gestein), und oft durch den Fortbestand instabiler Phasen (Glas, Pyroxene, etc.), auch nach langen Zeitperioden, in welchen das Fluid eine steady-state-Zusammensetzung zu besitzen scheint, belegt (Hajash, 1975; Mottl, 1976; Seyfried, 1976).

2.2. Meerwasser als hydrothermales Fluid

Einige Berechnungen wurden zu Beginn durchgeführt, um die Erwärmung einer Masse von Tiefseewasser (Tab. 5), welches 1 kg H₂O bei einem Druck nach der H₂O Flüssigkeit-Dampf-Gleichgewichts-Kurve von 0 bis 300 °C enthält. Das Ziel ist die Vorhersage der Veränderungen der Natur des Fluids sowie einen Anfangspunkt für die isothermale Titration des Fluids mit Basalt bei hohen Temperaturen zu geben. Die Ergebnisse der theoretischen Erwärmung stimmen recht gut mit den experimentellen Arbeiten von Bischoff und Seyfried (1978) überein. Einige Abweichungen wurden festgestellt; diese dienen der Darstellung der allgemeinen Unterschiede zwischen dem theoretischen Gleichgewicht und den empirisch-experimentellen Ansätzen zu Problemen der Gesteins-Wasser-Wechselwirkung.

Tabelle 4: Die zwei präzipitierten Phasen des initialen Fluids bei 0 °C (siehe Text)

Minerale
Quarz
Dolomit

Das ursprüngliche Modellfluid bei 4°C ist an über 25 festen Phasen übersättigt. Eine geringe Abkühlung auf 0 °C, bei welcher Temperatur die Erwärmungsberechnung des Meerwassers beginnt, verursacht eine gering steigende Übersättigung an Quarz. Das initiale Fluid von 0 °C enthält zwei präzipitierte Phasen, die in der Tabelle 4 aufgeführt sind. Die zwei Phasen wurden nach einer bestimmten numerischen Methode aus den 25 Phasen ausgewählt. Damit sind alle Übersättigungen des Fluids beseitigt und das System, welches aus Meerwasser und Präzipitaten besteht, ist am Punkt geringster möglicher Gibbsenergie konfiguriert. Diese Gleichgewichtsbedingung wurde während der Erwärmungsberechnung beibehalten, um sowohl den qualitativen und den quantitativen Veränderungen der Gruppe der Präzipitate (Abb.1) als auch den komplementären Veränderungen der Fluidchemie (Abb.2) Rechnung zu tragen.

Der Temperaturanstieg verursacht die Auflösung von Quarz. bei 20 °C. Magnesit ersetzt Dolomit bei 122 °C und löst sich bei 221 °C auf. Anhydrit präzipitiert bei 105 °C und verbraucht durch seine Präzipitation wesentliche Mengen an Kalzium und Sulfat der Lösung (Abb.2). Bei 209 °C präzipitiert neben Anhydrit auch das Magnesiumhydroxysulfat MHS_{Mg}1,5, welches zuerst von Bischoff und Seyfried (1978) beschrieben wurde. Dieses Magnesiumhydroxysulfat ist in dem Datensatz dieser Arbeit enthalten und setzt sich nach der

Tabelle 5: Modellzusammensetzung des Meerwassers bei 4°C und 1.013 bar, welche in den Berechnungen der Basalt-Meerwasser Reaktion verwendet wird (Drever, 1988; Mottl and McConachy, 1990; Von Damm et al., 1985).

Meerwasser	
Konzentration (mmolal)	
Na	480
K	10.1
Mg	54.5
Ca	10.5
Cl	559
HCO ₃	2.4
SO ₄	29.5
H ₂ S	~ 0
SiO ₂	0.17
Konzentration (µmolal)	
Sr	90
Ba	0.20
Al	0.005
Mn	0.001
Fe	0.001
Cu	0.007
Zn	0.01
O ₂ (aq)	123
T (°C)	4
pH	7.8 (25°C)
	8.1 (4°C)

Formel $Mg_{1.5}OH_2SO_4$ zusammen. Die Ausfällung dieser Phase führt zu einer weiteren Sulfatverarmung der Lösung (Abb.2). Im Gegensatz dazu entfernen die Präzipitate Dolomit und Magnesit relativ geringe Beträge an Kalzium und Magnesium, aber einen signifikanten Anteil an Karbonat. Die anderen Präzipitate haben aufgrund ihrer geringen Massen einen vernachlässigbaren Einfluß auf die Zusammensetzung des Fluids.

Etwas unterschiedliche Ergebnisse wurden in dem Experiment der Meerwassererwärmung von Bischoff und Seyfried (1978) erhalten. Nur zwei Präzipitate wurden gefunden: Anhydrit

und das Magnesiumhydroxysulfat. Anhydrit präzipitierte zwischen 150 und 200 °C, in dieser Berechnung beginnt die Präzipitation von Anhydrit bei 105 °C. Magnesiumhydroxysulfat erschien bei 250 °C, und bei 300 bis 350 °C entfernte es eine Masse des Sulfats von der Lösung, welche so groß wie diejenige war, welche von Anhydrit freigegeben wurde. Die Temperatur der Anhydritpräzipitation dieser Berechnung und des Experimentes von Bischoff und Seyfried (1978) stimmen nicht präzise überein. Eine ähnliche Berechnung dieser Präzipitation von Wolery (1978), welche bei einem Druck von 500 bar durchgeführt wurde, ergibt eine

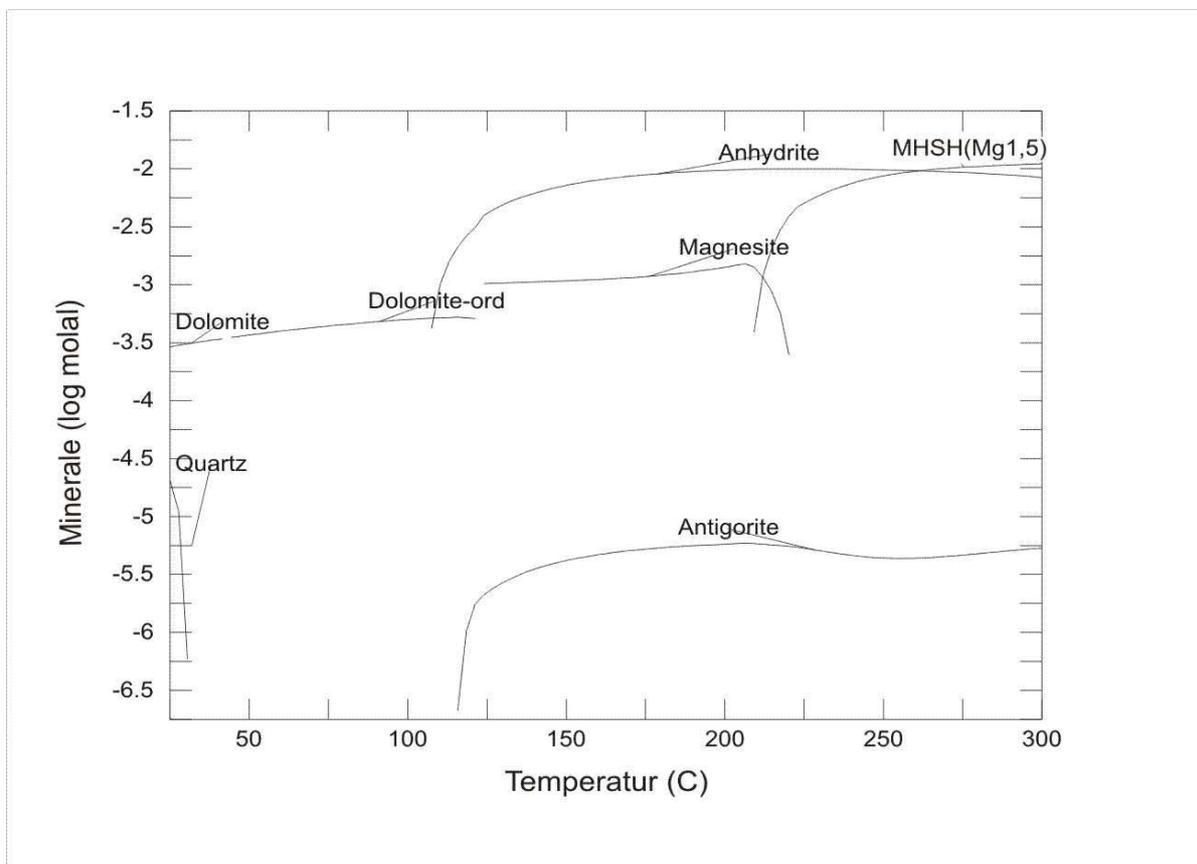


Abbildung 1: Berechnete Massen der Präzipitate, welche durch die Erwärmung einer Masse von Meerwasser, das 1 kg H₂O enthält, zwischen 0 und 300 °C entstehen. Die Ordinate zeigt die Konzentration (log molal) der Präzipitate der Lösung; MSHH(Mg1,5): Mg_{1.5}OHSO₄ präzipitiert.

Präzipitationstemperatur des Anhydrits bei 180 °C. So liegt diese Temperatur der Präzipitation von Anhydrit bei Wolery (1978) 30 °C oberhalb und die in dieser Arbeit berechnete Temperatur 45 °C unterhalb der experimentell bestimmten von 150 °C, bei welcher Anhydrit initial ausfällt. Da die Präzipitationstemperatur von Anhydrit bei 500 bar des Experimentes und der theoretischen Berechnung bei 500 bar von Wolery nicht

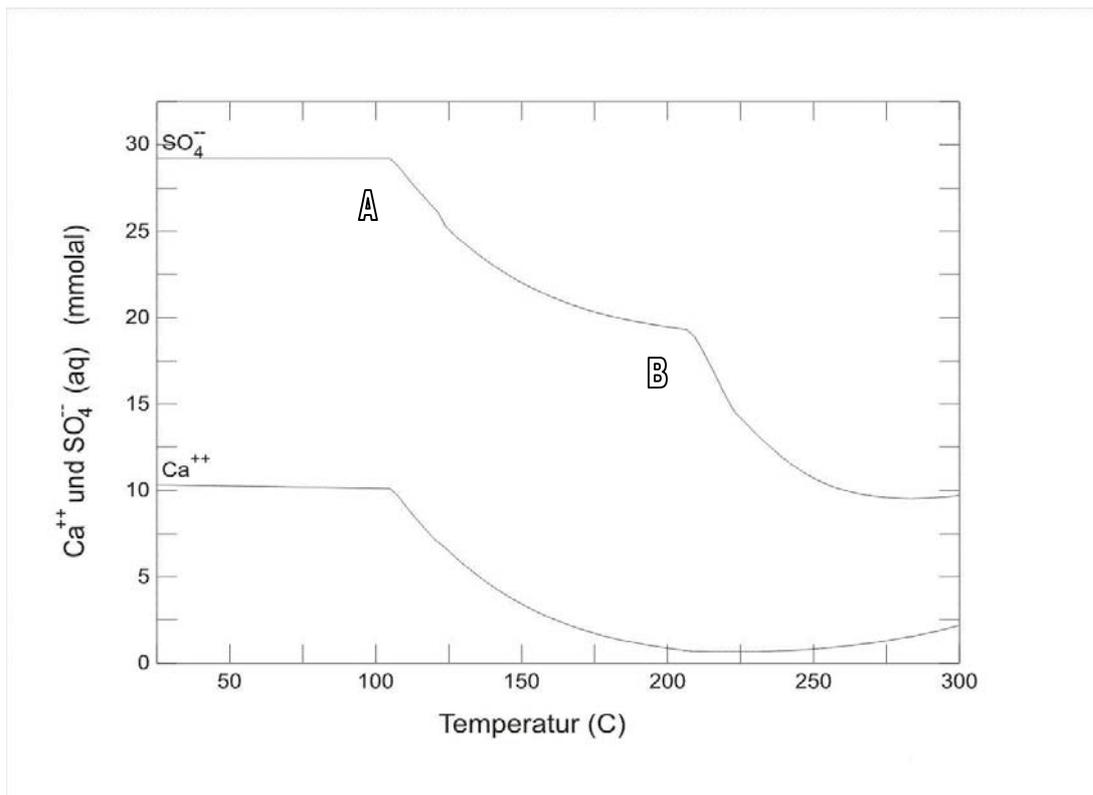


Abbildung 2: Berechnete Konzentrationen der Komponenten Kalzium und Sulfat in Meerwasser erhitzt von 0 auf 300°C. A: Anhydrit präzipitiert, B: Magnesiumhydroxysulfat MHS(Mg1.5): Mg1.5OHSO₄ präzipitiert

übereinstimmen, obwohl diese bei einem gleichen Druck durchgeführt wurden, es ergab sich eine Differenz von 30 °C, kann der Unterschied des Drucks nicht die Erklärung für diese Differenz sein. Die Temperatur der ersten Ausfällung des Magnesiumhydroxysulfates dieser Berechnung ist um 41 °C geringer als diejenige, welche experimentell bestimmt wurde (Bischoff and Seyfried, 1978). Diese Differenz ist, wie oben ausgeführt, auch nicht durch Druckdifferenzen zu erklären. Dolomit und Magnesit wurden in den Experimenten (Bischoff and Seyfried, 1978) nicht beobachtet, Berechnungen der Speziesverteilung von Bischoff and Seyfried (1978) wiesen aber eine Übersättigung dieser Phasen bis zu Temperaturen von über 200 °C auf. Daher scheint es, daß das vollständige heterogene Gleichgewicht nicht erreicht wurde.

Eine der signifikantesten Veränderungen der berechneten Fluidchemie des erwärmten Meerwassers ist der pH-Wechsel von nahezu neutral im Temperaturbereich des Meerwassers zu sauren Werten bei erhöhter Temperatur (Abb.3). Die Analyse der markanten Veränderung der Verteilung der wässrigen Spezies zeigt, daß der zunehmend sinkende pH-Wert durch eine ansteigende Konzentration des MgOH⁺-Ionenpaares nach folgender Reaktion hervorgerufen wird



Diese Bildung von Wasserstoffionen durch die Anziehung von Mg^{++} und OH^- -Ionen ist ähnlich zu den Ergebnissen, welche von Basalt-Meerwasser Experimenten berichtet wurden, hier präzipitierten diese Verbindungen in einer $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -Komponente in Smektit (Bischoff and Dickson, 1975). In Bischoff und Seyfrieds (1978) Experiment der Meerwassererhitzung trat dieses Phänomen ebenfalls durch die Präzipitation dieser Komponente in der Phase des Magnesiumhydroxysulfates auf und resultierte in einem geringeren in-situ pH von 3,3 bei 350 °C (berechnet von Bischoff und Seyfried). In der Berechnung dieser Arbeit fällt Magnesiumhydroxysulfat bei einer Temperatur von 209 °C aus (Abb.3, A).

Aufgrund der Bedeutung der Bildung des MgOH^+ - Ionenpaares bei steigender Temperatur, bedarf die Qualität der Daten für dessen Dissoziationskonstante der Diskussion. Diese Daten stammen aus Korrelationen von standardmolalen thermodynamischen Eigenschaften wässriger Ionen und Hydroxidkomplexe von Shock, Sassani, Willis und Sverjensky (1997).

Mit steigender Temperatur wird der Karbonatgehalt der Spezies zunehmend protoniert, die Karbonat und Hydrogenkarbonatspezies werden unter wachsender CO_2 -Bildung reduziert. Zunehmende Protonierung der Sulfate und Chloride tritt ebenfalls ein, so daß HSO_4^- und HCl zu einer erhöhten Pufferkapazität des Fluids beitragen. Bischoff und Seyfried (1978) berechneten in ihrem Experiment einen Pufferanstieg des Fluids von 0.24 meq/pH bei 25 °C auf 54 meq/pH bei 350 °C.

Bei erhöhten Temperaturen werden die wässrigen Komplexe quantitativ bedeutender in der Verteilung der Spezies. Dies bewirkt eine Abnahme der Ionenstärke von 0.658 bei 0 °C auf 0.536 bei 300 °C. Dieser Effekt ist für Magnesium in Abb.4 und für Sulfat in Abb.5 dargestellt. Wenn Anhydrit bei 105 °C präzipitiert, ist MgSO_4 die dominierende Quelle des Sulfates, so daß dessen Stabilität den Sättigungsgrad des Fluids an diesem Mineral und daraus folgend auch die Temperatur, bei welcher dieses zu präzipitieren beginnt, beeinflusst. Oberhalb 200 °C beginnt die Spezies HSO_4^- mit Anhydrit, Magnesiumhydroxysulfat und MgSO_4 um das Sulfat zu konkurrieren, und ein Teil der Phase Anhydrit geht wieder in Lösung.

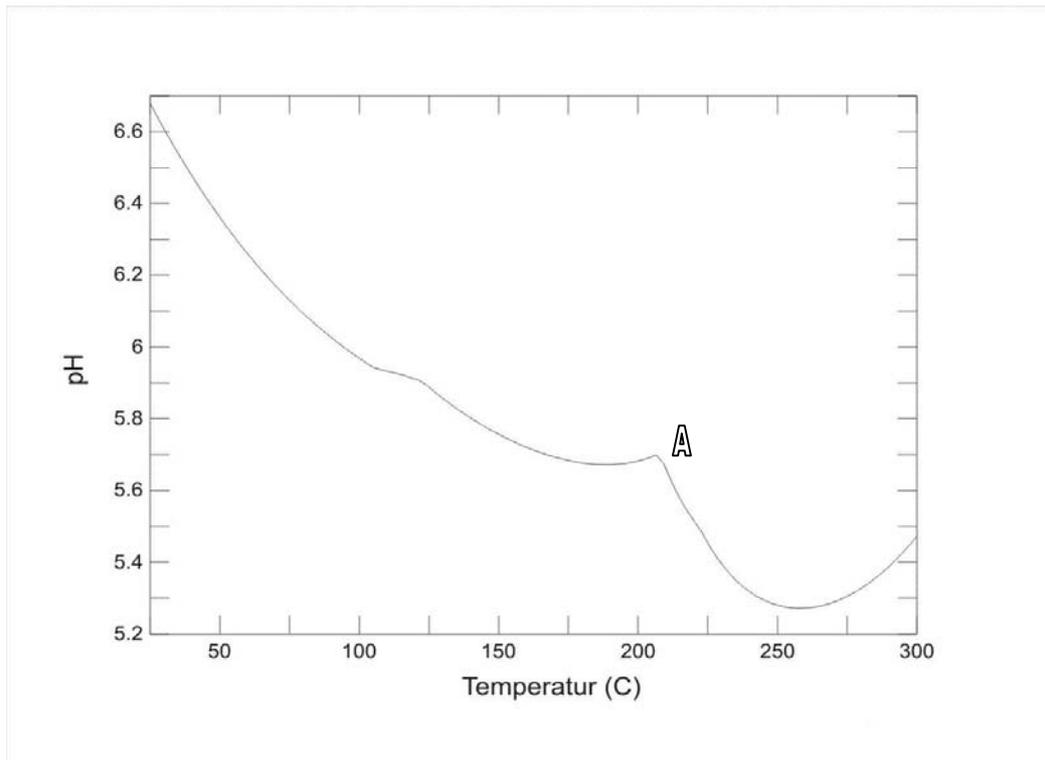


Abbildung 3: Berechnete Veränderung des pH-Wertes aufgrund der Erwärmung von Meerwasser von 0 bis 300 °C.

A: Magnesiumhydroxysulfat $Mg_1.5(OH)SO_4$ präzipitiert

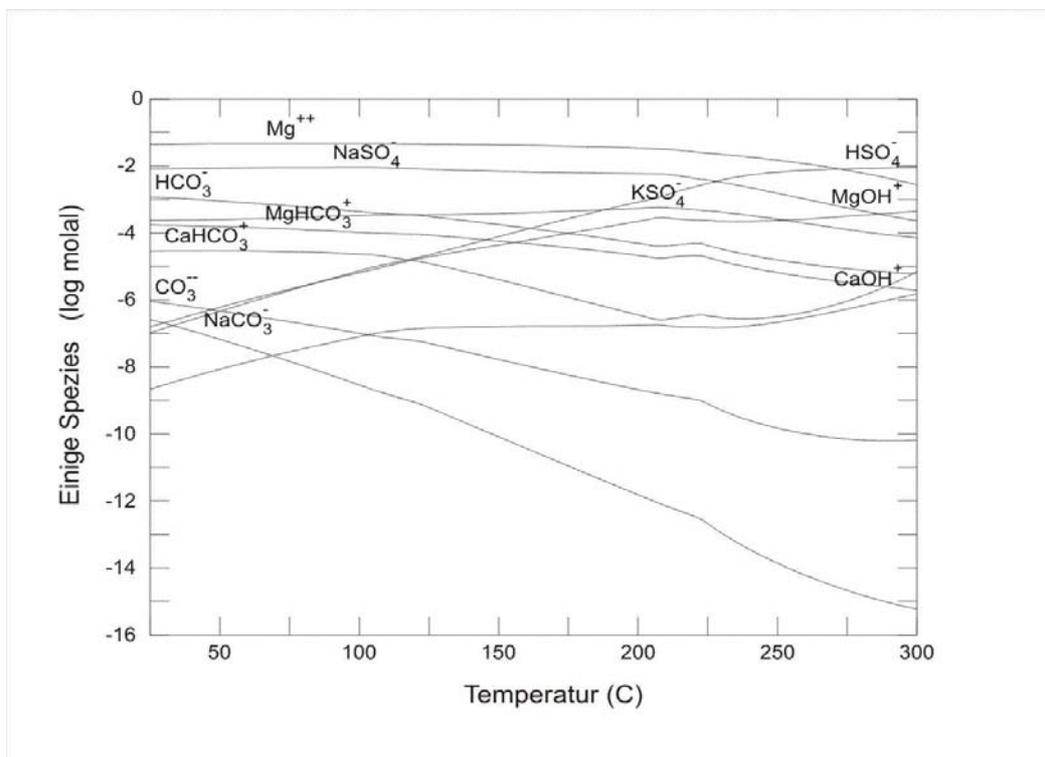


Abbildung 4: Berechnete Konzentrationen einiger wässriger Spezies, die wesentlich die Säure des Meerwassers beeinflussen, welches von 0 auf 300 °C erwärmt wird.

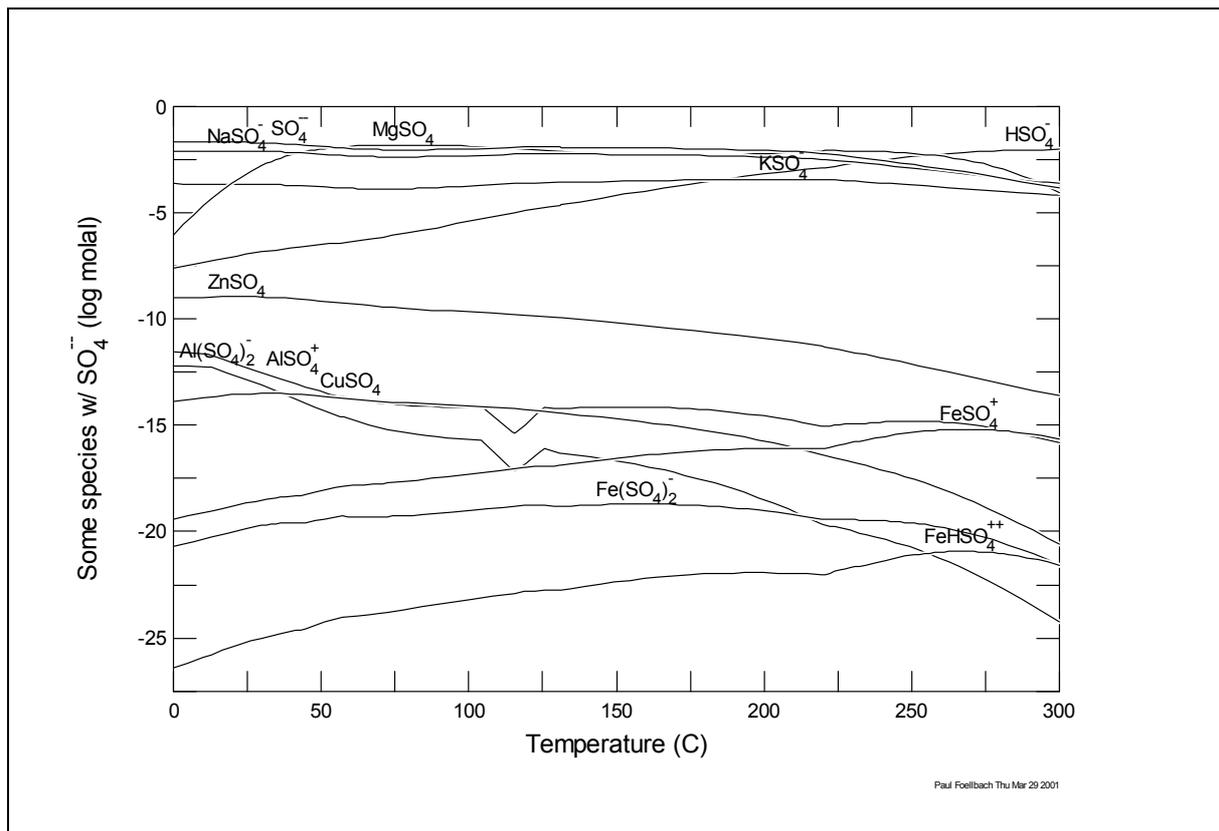


Abbildung 5: Berechnete Konzentrationen der Sulfatspezies in Meerwasser, welches von 0 bis 300 °C erwärmt wird.

2.3. Titration von Basalt (OIB des SO 99 Feldes, North Fiji Becken) in Meerwasser bei verschiedenen Temperaturen und einem Druck nach der H₂O-Dampf-Flüssigkeit-Gleichgewichtskurve

Die Berechnungen werden für die Reaktion von Meerwasser mit Basalt in isothermalen, geschlossenen Systemen bei Temperaturen von 0, 30, 60, 90, 120, 150, 180, 210, 240, 270, 300 °C und einem Druck nach der Dampfsättigung durchgeführt. Diese Berechnungen wurden aus verschiedenen Gründen gemacht. Zum einen eignen sich diese einfachen Systeme, um die wesentlichen kontrollierenden Faktoren und Konsequenzen der chemischen Reaktion zu bestimmen. Zum anderen schließen die Vorhersagen Lücken in dem aktuellen Bild, welches mit Hilfe von experimentellen Daten abgeleitet wurde. Experimentelle Systeme reagieren bei Temperaturen unterhalb von 150 °C sehr träge, so daß wenig Information erhalten wird (Seyfried, 1976). Das Gesteins-Wasser-Verhältnis trägt eine wesentliche Bedeutung (Seyfried and Bischoff, 1977; Seyfried and Mottl, 1977; Seyfried, 1976). Die experimentellen Arbeiten haben die Basalt-Wasser Reaktion vor allem unter diesem Gesichtspunkt untersucht. Ein drittes Ziel ist, die theoretischen Vorhersagen mit den Ergebnissen der Laborarbeiten zu vergleichen und einen Kontrast zu diesen zu bilden, um auf

der einen Seite zu entscheiden, wie nahe die letzteren einen Status des thermodynamischen Gleichgewichts auf der anderen Seite, wie Fehler der thermodynamischen Daten die Berechnung beeinflussen können.

Solche einfachen Modelle können verwendet werden, um den Massentransfer hydrothermalen Systeme an mittelozeanischer Rücken im Zusammenhang mit dem geochemischen Haushalt der Ozeane und des exogenen Systems abzuschätzen. Dies kann nur in einer vereinfachten Art nach Wolery und Sleep (1976) gemacht werden. Solche geochemischen Flußgrößen können umgekehrt eingesetzt werden, so daß nützliche Grenzen von mittleren oder effektiven Werten für Temperatur und Gesteins-Wasser-Verhältnis der Basalt-Meerwasser Reaktion an mittelozeanischen Rücken festgelegt werden können. Diese Grenzen können darauf verwendet werden, um anspruchsvollere offene Systemmodelle zu konstruieren.

Die Zusammensetzung eines OIB-Basalts (Ocean Island Basalt) aus dem North Fiji Becken (Halbach et al., 1999b) wurde für die Berechnungen dieser Arbeit ausgewählt. Dieser Basalt, der während der SO-134 Fahrt in dem Gebiet A 1 des Sonne 99 (SO-99)-Feldes und in dem Gebiet A2 des White Lady- und des LHOS -Feldes gesammelt wurde, zeigt einen starken Trend zum Ocean Island Basalt (OIB) (Halbach et al., 1999a). Durch die Verwendung des OIB-Basaltes in der thermodynamischen Berechnung der Basalt-Meerwasser Wechselwirkung kann eine theoretische Vorhersage der Alterationsprodukte der genannten Wechselwirkung in den genannten Gebieten gemacht werden. Die Zusammensetzung der Oxidkomponenten der Hauptelemente dieses OIB-Basaltes ist in Tabelle 6 wiedergegeben. Die Reaktion wird in Teilschritten der Titration von Meerwasser mit kleinen Beträgen des Basaltes definiert, so daß ein Status vollständigen thermodynamischen Gleichgewichts nach jedem Schritt erreicht wird, bevor darauffolgende Beträge hinzugegeben werden. So kann der Reaktionsfortschritt durch das Gesteins-Wasser-Verhältnis definiert werden. Die Ergebnisse beschreiben dann den Status minimaler Gibbsenergie für eine Sequenz der Basalt-Meerwasser Systeme von ansteigendem Gesteins-Wasser-Verhältnis.

Die experimentellen Arbeiten (Bischoff and Dickson, 1975; Hajash, 1975) sind nicht vollständig analog zu dem eben beschriebenen Titrationsprozess. Anstelle dessen wird jeweils eine gegebene Masse von Basalt und Meerwasser in einem Gefäß plaziert und diesem System ermöglicht, zu reagieren, im idealen Fall bis zu einem Zustand des chemischen Gleichgewichts. Die Sequenz von Übergangszuständen, welche zwischen dem Beginn und dem Ende des Experimentes auftreten, definiert einen Reaktionspfad im Sinne von Helgeson (1968). Solch eine Sequenz von Übergangszuständen, für welche der Reaktionsfortschritt durch das Verhältnis von Gestein zu Meerwasser definiert wurde, ist für den Fall von

homogen reagierendem basaltischen Glas, mit der korrespondierenden Sequenz von Zuständen, welche durch den oben beschriebenen Titrationsprozess gebildet wird, identisch. Das Gleiche trifft meistens auch auf den Fall eines reagierenden Gesteines, welches aus diskreten Phasen zusammengesetzt ist, vorausgesetzt es reagiert homogen, zu. Seyfried (1976) weist darauf hin, daß in den Laborarbeiten stärker kristallisierte Basalte inhomogen reagieren, weil Plagioklas, Pyroxen und Magnetit kinetisch resistenter gegenüber der Alteration sind. Die theoretischen Berechnungen bei jeder gewählten Temperatur werden mit der Titration von Basalt in Systeme des Meerwassers begonnen, welche 1 kg H₂O enthalten. Initiale Präzipitate, so wie Anhydrit, werden in den Berechnungen der Systeme beibehalten, um die Parallelen mit den experimentellen Systemen zu gewährleisten. Die Vorhersagen werden für Gesteins-Wasser-Verhältnisse von 0 bis zu mindestens 100 g/kg berechnet. Folgerungen von Wärmeflußmodellen (Wolery and Sleep, 1976), experimentellen Basalt-Meerwasser Arbeiten (Seyfried and Bischoff, 1977) und Gesteinsproben der ozeanischen Kruste (Hart and Staudigel, 1986; Saunders and Strong, 1986) suggerieren deutlich, daß Mittelwerte hydrothermaler Systeme der mittelozeanischen Rücken in diesem Bereich zu finden sind. Der aktuelle Bereich lokaler effektiver Werte ist möglicherweise viel größer; für Teile der Zirkulationssysteme, in welchen die Verbindung zu dem Hauptfluß stark eingeschränkt ist, können effektive Werte des Gesteins-Wasser-Verhältnisses viel größer sein (im Bereich von 1

Tabelle 6: Modellzusammensetzung (Gew. %) des OIB (Ocean Island)-Basaltes aus dem North Fiji Becken (Halbach et al., 1999b).

Komponente	Gewichtsprozent
SiO ₂	48.86 %
Al ₂ O ₃	16.69
Fe ₂ O ₃	4.31
FeO	7.98
Cu ₂ O	0,06
ZnO	0,1
MnO	0.14
MgO	7.4
CaO	10.49
Na ₂ O	3.16
K ₂ O	1.09
H ₂ O	0.01

bis 10 kg/kg) (Bowers and Taylor, 1985). Unter diesen Umständen können Phasengemeinschaften auftreten, die sich etwas von denen mit geringerem Gesteins-Wasser-Verhältnis unterscheiden.

Massentransfer und Veränderungen der Fluidzusammensetzung

Die empfindlichsten Maße des Massentransfers in Gesteins-Wasser-Systemen sind die Veränderungen in der Zusammensetzung der wässrigen Phase. In diesem Abschnitt wird die Abhängigkeit des Massentransfers und der Fluidzusammensetzung von der Temperatur und dem Gesteins-Wasser-Verhältnis diskutiert, und vorhergesagte Veränderungen der Fluidchemie und der komplementären Präzipitate werden mit ausgewählten experimentellen Daten und Analysen der Gesteine aus der Literatur verglichen.

Magnesium: Die berechneten Veränderungen des Magnesiumgehaltes des reagierten Meerwassers zeigen einen schnellen Verlust während ansteigendem Gesteins-Wasser-Verhältnis bei allen Temperaturen. Die initialen Abnahmen verlaufen fast linear zu den steileren Kurven bei höheren Temperaturen. Wie aus den Experimenten erhöhter Temperatur berichtet wird (Bischoff and Dickson, 1975), tritt die Verarmung an Magnesium vorwiegend durch die Bildung von Smektiten ein, welche bei höheren Temperaturen reicher an Magnesium werden (Wolery, 1978). Bei geringem Gesteins-Wasser-Verhältnis (< 60 g/kg) stellen neben den Smektiten die Phasen, die in der Tabelle 7 gelistet sind Senken für Magnesium dar. Es ist zu bemerken, daß bei Gesteins-Wasser-Verhältnissen von über 60 bis 65 g/kg die Entfernung des Magnesiums aus dem Meerwasser tatsächlich vollständig ist.

Tabelle 7: Minerale und deren Temperaturen der Stabilität, die Senken für Magnesium bei geringem Gesteins-Wasser-Verhältnis (< 60 g/kg) darstellen

Minerale	Temperaturen in °C
Celadonit ($\text{KMgAlSi}_4\text{O}_{10}(\text{OH})$)	0; 30; 60
Talk ($\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$)	150 – 300
Amesit-14° ($\text{Mg}_4\text{Al}_4\text{Si}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_8$)	210 – 300

Diese Vorhersagen stimmen gut mit den Ergebnissen der experimentellen Arbeiten überein, welche bei hoher Temperatur durchgeführt wurden ($\geq 200^\circ\text{C}$, Abb.6). Nahezu vollständiger Verlust des Magnesiums des Meerwassers wurde von Bischoff und Dickson (1975) in einem Experiment bei 200°C und einem Gesteins-Wasser-Verhältnis von 100 g/kg berichtet. Sie

beobachteten Anteile von nicht alteriertem Basalt unter den Feststoffen am Ende ihres Experimentes, daher war der Reaktionsfortschritt, definiert als Verhältnis des reagierten Gesteins zu Meerwasser, etwas geringer als der tatsächlich berichtete Wert des Gesteins-Wasser-Verhältnisses. Ein fast totaler Verlust an Magnesium wurde auch in Experimenten mit sehr hohen Gesteins-Wasser-Verhältnissen (0.2 bis 1 kg/kg) von Hajash (1975) und Mottl (1976) berichtet. Außerdem wurde dieses Phänomen auch von dem geothermalen Reykjanes Feld in Island beschrieben (Bjornsson et al., 1972), welches ein vergleichbar hohes effektives Gesteins-Wasser-Verhältnis (zwischen 0.1 und 1 kg/kg) aufweist (Mottl et al., 1975).

Bei einem geringen Gesteins-Wasser-Verhältnis (zwischen 50 und 70 g/kg ist der Verlust des Mg vollständig) ist der Verlust dieses Elementes sehr abhängig von diesem Parameter. Um experimentelle Daten mit theoretischen Berechnungen zu vergleichen, ist die Feststellung des Reaktionsfortschrittes notwendig, nicht das Verhältnis von Gestein zu Wasser, welche zusammen in einer Zelle platziert wurden. Der Reaktionsfortschritt wird durch die Masse der Minerale, die in die Lösung titriert werden, definiert. Seyfried (1976) überprüfte die Feststoffe am Ende seines Experimentes der Reaktion bei 300 °C und beobachtete noch vorhandenes nicht alteriertes Material in geringer Menge. Mittlere Mengen erschienen am Ende von Experimenten bei 150 und 200 °C. In Abbildung 6 liegen (Seyfried, 1976) die Daten der Temperatur von 300 °C dicht geschlossen an den berechneten Daten.

Hajash (1975) beobachtete ein wenig geringere Werte als die Berechneten bei einem tatsächlichen Gesteins-Wasser-Verhältnis von 20 g/kg und Temperaturen von 250, 300 und 400 °C. Diese geringeren Werte können durch die Anwesenheit von nicht alteriertem Gestein am Ende der Experimente erklärt werden.

Während dem ODP (Ocean Drilling Programm) Leg 137 wurde die Fluidchemie des Bohrloches 504B untersucht (Magenheim et al., 1992), die Ergebnisse legen übereinstimmend mit den Resultaten der theoretischen Berechnung eine Verarmung der Fluide an Magnesium in dem Temperaturbereich ≤ 160 °C offen. Humphris et al. (Humphris et al., 1998) analysierten frische und alterierte Basalte der transatlantischen Geotraverse (TAG), um die Prozesse der Alteration der ozeanischen Kruste zu bestimmen. Diese Analysen wurden in einer vertikalen Sequenz durchgeführt, welche mit einem Bereich chloritisierter Basalte in größter Tiefe beginnt, darauf folgt ein Bereich paragonitisierter Basaltbrekzien und schließlich ein Bereich verkieselter Brekzien. Humphris et al. wiesen übereinstimmend mit den theoretischen Berechnungen nach, daß in der „upflow zone“ Magnesium während der initialen Umwandlung des frischen Basaltes in die Minerale der Gemeinschaft von Chlorit, Quarz und Pyrit aus dem Fluid in den alterierten Basalt bei Temperaturen von 300 °C und

Tabelle 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 entsprechen mit einem Druck von 500 bar. Die gesamten Daten des Übergangstatus stammen aus Experimenten mit basaltischem Glas.

☆ 70°C	
	Seyfried (1976), tatsächlich (berichtet) Gesteins-Wasser (r/w) Verhältnis = 100g/kg; Reaktionsfortschritt (effektives r/w Verhältnis) nach dem Magnesiumverlust abgeschätzt.
◇ 150°C	
◇	Bischoff und Seyfried (1978); erhitztes Meerwasser.
◆	Seyfried (1976), tatsächliches r/w Verhältnis = 100 g/kg; Reaktionsfortschritt wird nach dem Magnesiumverlust abgeschätzt.
◊	Seyfried (1976), Reaktionsfortschritt wird als tatsächliches r/w Verhältnis von 100 g/kg festgelegt.
□ 200°C	
□	Bischoff und Seyfried (1978); erhitztes Meerwasser.
■	Seyfried (1976), Reaktionsfortschritt wird als tatsächliches r/w Verhältnis von 100 g/kg festgelegt.
■	Seyfried (1976), Reaktionsfortschritt wird als tatsächliches r/w Verhältnis von 100 g/kg festgelegt.
△ 250°C	
▲	Hajash (1977), Reaktionsfortschritt wird als tatsächliches r/w Verhältnis von 20 g/kg festgelegt.
○ 300°C	
○	Bischoff und Seyfried (1978); erhitztes Meerwasser
◐	Seyfried (1976); Reaktionsfortschritt wird als tatsächliches r/w Verhältnis von 16.1 g/kg festgelegt.
◑	Seyfried (1976); Reaktionsfortschritt wird als tatsächliches r/w Verhältnis von 16.1 g/kg festgelegt. Reaktionsfortschritt wird nach dem Magnesiumverlust abgeschätzt.
◒	Seyfried (1976); Reaktionsfortschritt wird als tatsächliches r/w Verhältnis von 20 g/kg festgelegt. Reaktionsfortschritt wird nach dem Magnesiumverlust abgeschätzt.
◓	Seyfried (1976); Reaktionsfortschritt wird als tatsächliches r/w Verhältnis von 20 g/kg festgelegt. Reaktionsfortschritt wird nach dem Magnesiumverlust abgeschätzt.
◔	Seyfried (1976), Reaktionsfortschritt wird als tatsächliches r/w Verhältnis von 100 g/kg festgelegt.
◕	Seyfried (1976); Reaktionsfortschritt wird als tatsächliches r/w Verhältnis von 100 g/kg festgelegt. Reaktionsfortschritt wird nach dem Magnesiumverlust abgeschätzt.
◖	Hajash (1977), Reaktionsfortschritt wird als tatsächliches r/w Verhältnis von 20 g/kg festgelegt.

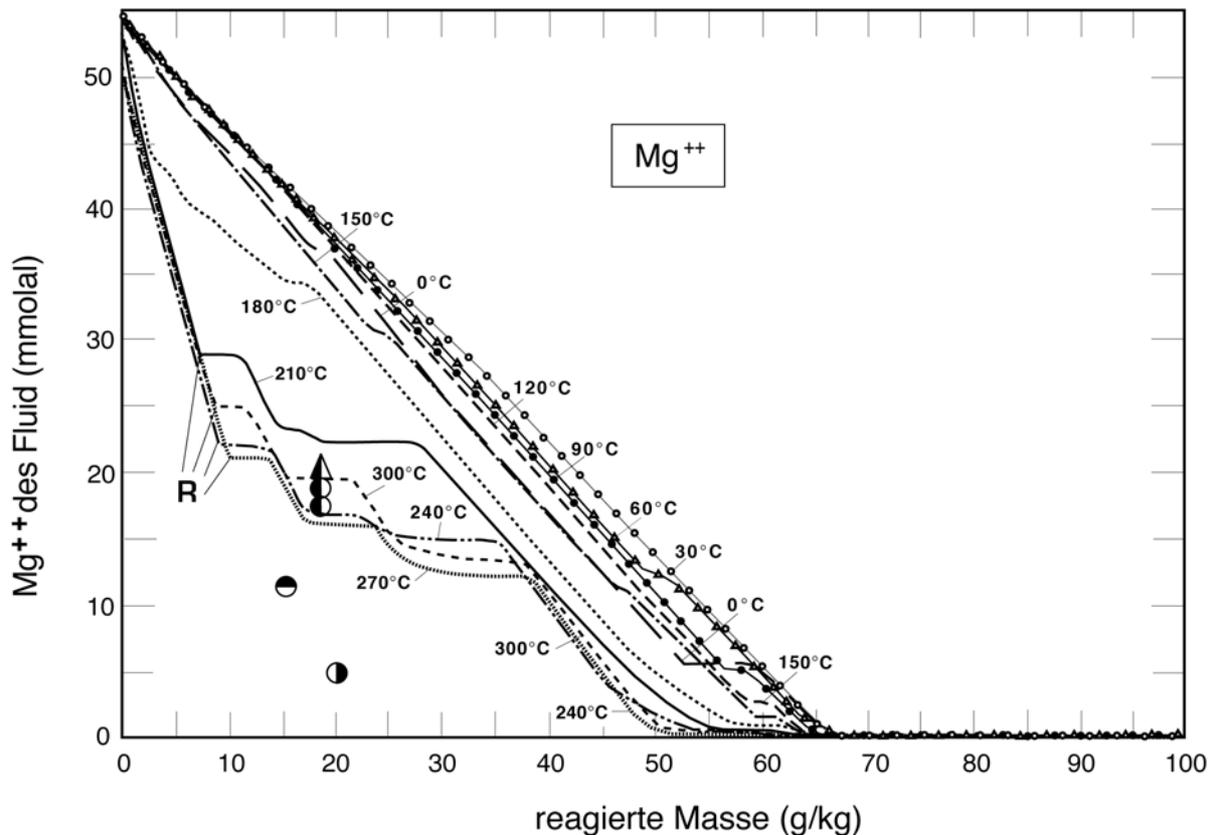


Abbildung 6: Gelöstes Magnesium als Funktion der Temperatur und des Gesteins-Wasser-Verhältnisses während der isothermalen Titration von Meerwasser mit Basalt. Nichtalphabetische Symbole werden in der Tabelle 8 erklärt. R: Smectit-Reykjanen erscheint; C: Celadonit erscheint; E-: Amesit-14A verschwindet.

einem Gesteins-Wasser-Verhältnis von 1/300 (Humphris et al., 1998; Teagle et al., 1998) transportiert wird. Sturz et al. (1998) studierten die Mineralogie und chemische Zusammensetzung von Tonmineralen des TAG. Sie belegen mit Hilfe von Tonmineralanalysen, daß Magnesium aus dem frischem Basalt in die Tonminerale transportiert wird. Shikazono et al. (1995) arbeiteten an den mineralogischen und geochemischen Charakteristika der hydrothermalen Alteration von Basalt in dem Bereich der Mine von Kuroko. Shikazono schloß aus seinen Korrelationen, daß mit der Alteration des Basaltes Albit zunehmend zerstört und Chlorit zunehmend gebildet wird, während Magnesium aus der Lösung entfernt wird.

Die experimentellen Arbeiten ergaben nur qualitative, keine quantitativen Daten, um den berechneten Verlust des Mg bei geringer Temperatur zu vergleichen. Seyfried (1976) versuchte Basalt und Meerwasser bei 25 und 70 °C reagieren zu lassen, stellte aber fest, daß die Alterationsreaktionen äußerst träge verliefen. Er konnte qualitativ einen deutlichen Magnesiumverlust des Fluids bei 70 °C ausmachen. Die Felddaten der Bohrlöcher nahe des geothermalen Reykjanes Systems zeigen einen entsprechenden Verlust des Mg in salinen

Grundwässern bei Temperaturen von 30 bis 45 °C, es sind allerdings auch andere Erklärungen als eine einfache Basalt-Meerwasser Reaktion möglich (Tomasson and Arnorsson, 1977).

Verschiedene Arbeiten (Andrews, 1977; Kashintsev, 1976; Scarfe and Smith, 1977; Thompson, 1973) beschrieben, wenn Basaltglas mit Meerwasser zu Palagonit (ein metastabiles, hydratisiertes basaltisches Glas) reagiert, verliert das Gestein Magnesium. Diese Differenz des Verwitterungsmechanismus scheint zu erklären, warum einige Arbeiten über die Meeresbodenverwitterung (Hart, 1970; Thompson, 1973) schlossen, daß Basalt auch als eine Quelle des Mg gegenüber Meerwasser anzusehen ist.

Unvollständige Reaktion von frischem Basalt in Experimenten bei Temperaturen unterhalb von 300 °C und der Mangel an Experimenten, welche bei geringen Gesteins-Wasser-Verhältnissen durchgeführt wurden, haben keinen zufriedenstellenden Vergleich experimenteller Daten und theoretischer Berechnungen ermöglicht. Die berechneten Ergebnisse der Abbildung 6 zeigen, daß der experimentelle Magnesiumverlust, wenn auch geringer als die vollständige Ausschöpfung, verwendet werden kann, um den Reaktionsfortschritt zu definieren. Wenn das Gestein in den experimentellen Systemen homogen reagierte (dies kann auf glasigen aber nicht stärker kristallisierten Basalt zutreffen) und wenn die theoretischen Vorhersagen des Magnesiumverlustes korrekt sind, kann der beobachtete Magnesiumverlust verwendet werden, um den Reaktionsfortschritt Schritten des Gesteins-Wasser-Verhältnisses zu definieren. Unter diesen Annahmen ist es möglich, Daten der Übergangszustände sowie experimentelle Untersuchungen zu verwenden, um Experiment und theoretische Berechnung zu vergleichen. Wenn ein einheitliches Bild entsteht, können diese Annahmen als berechtigt betrachtet werden.

Kalzium: Die theoretischen Berechnungen ergeben ein anscheinend komplexes Bild (Abb.7). Kalzium wird bei allen Temperaturen durch Laugung des Basaltes in der Lösung angereichert.

Die stärkste Laugung tritt bei relativ geringen Temperaturen (0, 30, 60, 90 °C) auf und steigt mit dem Gesteins-Wasser-Verhältnis an.

Bei höheren Temperaturen (> 90 °C) erscheint Anhydrit und die Phasen der Smektitgruppe werden kalziumreicher mit ansteigendem Gesteins-Wasser-Verhältnis. Unter ebenfalls hohem Gesteins-Wasser-Verhältnis erscheint Epidot bei Temperaturen von 120 °C und darüber, und von 180 bis 270 °C präzipitiert Heulandit (Zeolith) (s. Tabelle 9). Die Abbildung 7 zeigt eine quantitative Übereinstimmung zwischen den experimentellen Ergebnissen von Seyfried (1976) und der 300 °C Isothermen, die theoretischen Werte liegen nahe der Mitte zwischen den maximalen und minimalen experimentellen Werten. Sehr gut korrespondieren die

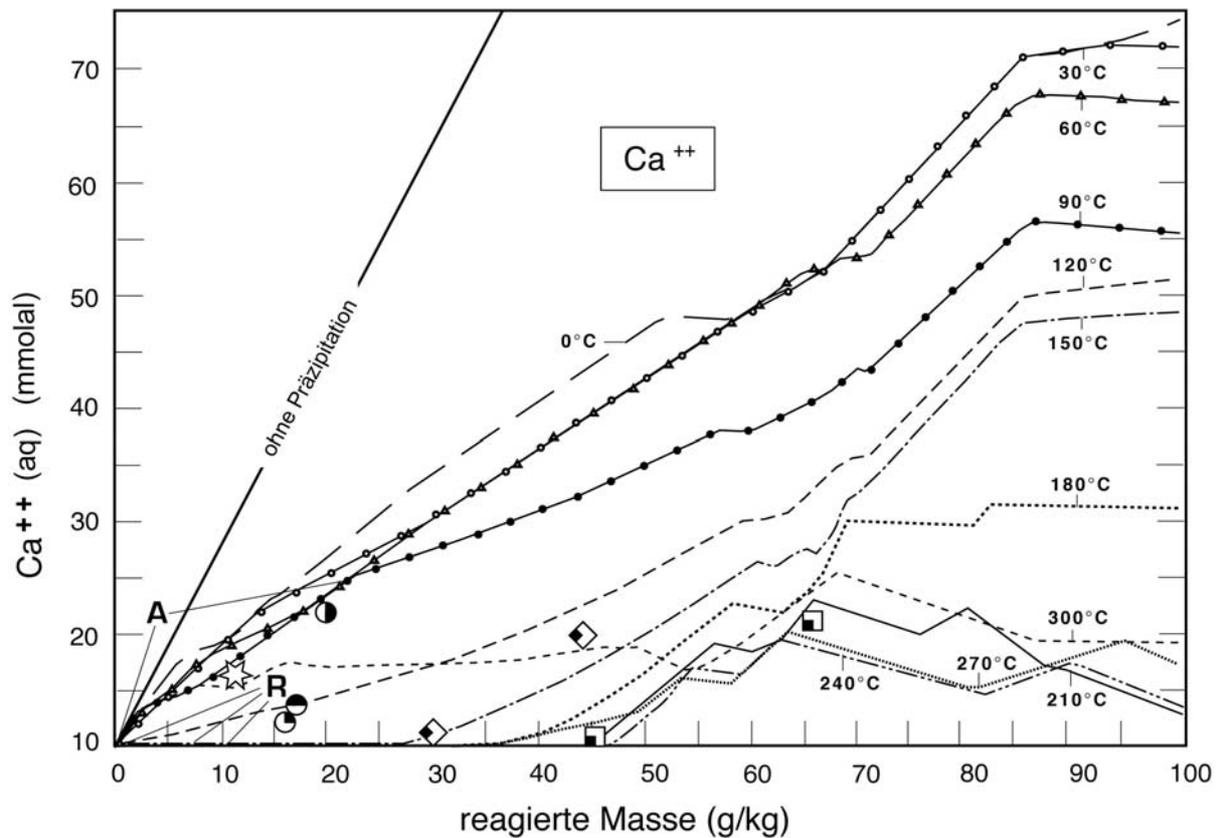


Abbildung 7: Gelöstes Kalzium als eine Funktion der Temperatur und des Gesteins-Wasser-Verhältnisses während der isothermalen Titration von Meerwasser mit Basalt. Die Linie „ohne Präzipitation“ zeigt die maximale Konzentration, welche bei vollständiger Lösung des Kalziums aus dem Basalt, erreicht werden würde. Nicht-alphabetische Symbole werden in der Tabelle 8 erklärt. A: Anhydrit erscheint; R: Smektit-Reykjanes präzipitiert.

Tabelle 9: Minerale und deren Temperaturen der Stabilität, die Quellen für Ca darstellen

Minerale	Temperaturen in °C
Smektit	0; 30; 60
Dolomit	
Kalzit	
Andradit (Granat)	
Prehnit (Glimmer)	
Anhydrit	> 90 °C
Phasen der Smektitgruppe (werden Ca-reicher mit zunehmendem Gesteins-Wasser-Verhältnis)	
Epidot (bei hohem Gesteins-Wasser-Verhältnis)	≥ 120
Heulandit (Zeolith) (bei hohem Gesteins-Wasser-Verhältnis)	180 – 270

theoretischen 210 °C Daten auf der einen Seite und die 200 °C experimentellen Daten (Seyfried, 1976).

Die theoretischen Vorhersagen (besonders bei 300 °C) scheinen das tatsächliche Laugungsmaß, wie es in den Experimente gezeigt wird, meist zu überschätzen. Ein Teil der Unstimmigkeit ist auf die Tatsache zurückzuführen, daß das Meerwasser, welches in den theoretischen Berechnungen benutzt wird, eine höhere Salinität als das Pt. Hueneme Meerwasser aufweist, welches von Seyfried (1976) bei seinen experimentellen Untersuchungen verwendet wurde. Eine alternative Erklärung ist, daß die angenommenen thermodynamischen Daten, worauf die Vorhersagen aufbauen, die Stabilität von Anhydrit und anderen Mineralen, welche Kalzium enthalten, unterbewerten und/oder möglicherweise die Stabilität der wichtigen wässrigen Komplexe wie $MgSO_4$ und $CaSO_4$ überbewerten. Die Fluidproben des Bohrloches 504B des ODP, bestätigen die Anreicherung des Fluids an Ca in dem Bereich erhöhter Temperaturen (Magenheim et al., 1992). Humphris et al. stellten in dem hydrothermalen Bereich der aktiven transatlantischen Geotraverse (TAG) in Übereinstimmung mit den Berechnungen fest, daß Kalzium in Folge der Plagioklasalteration aus dem Basalt gelöst und in dem hydrothermalen Fluid bei Temperaturen von 300 °C angereichert wird (Humphris et al., 1998). Shikazono (1995) schloß aus seinen Untersuchungen ebenfalls auf eine Anreicherung von Kalzium in dem Fluid.

Bei geringen Temperaturen verhält es sich ähnlich. Seyfrieds (1976) Experiment mit Basaltglas bei 70 °C ergibt etwas geringere Werte als in den theoretischen Berechnungen vorhergesagt. Arbeiten über die Produkte der Verwitterung des Meeresbodens (Hart, 1970; Hart, 1976; Hart et al., 1974; Scarfe and Smith, 1977; Thompson, 1973) zeigen insgesamt, daß Kalzium stark aus dem Basalt gelaugt wird.

Kalium: Das Verhalten von Kalium wird bei niedrigen Temperaturen in den Vorhersagen der Basalt-Meerwasser-Reaktion durch dessen Entfernung aus dem Meerwasser und die Verlagerung in Mineralsenken wie Smektit-Reykjanes, Muskovit und Seladonit bestimmt (Abb.8). Seladonit ($KMgAlSi_4O_{10}(OH)_2$) tritt in den Berechnungen von 0 bis zu 210 °C auf; Muskovit erscheint noch bis 270 °C bei ausreichend hohem Gesteins-Wasser-Verhältnis. Der berechnete hohe Grad der Entfernung bei geringen Temperaturen ist in ausgezeichneter Übereinstimmung mit den Arbeiten über verwitterte Basalte (Andrews, 1977; Hart, 1970; Thompson, 1973). Keine meßbare Abnahme des K in Meerwasser wurde von Seyfried (1976) in seinen Experimenten bei 25 und 70 °C berichtet.

Bei erhöhten Temperaturen von 150 °C und darüber wird K^+ zunehmend aus dem Basalt in die Lösung transportiert, besonders bei mittlerem Gesteins-Wasser-Verhältnis (Abb.8). Bei 270 und 300 °C ist ein Anstieg des gelösten K über die gesamte Skala des Gesteins-Wasser-Verhältnisses zu erkennen. Seyfrieds (1976) Daten für 300 °C sind etwas geringer als die Berechneten, dies liegt vermutlich an der Tatsache, daß sein verwendetes Meerwasser geringfügig weniger salin war, als das in dieser Arbeit benutzte Meerwasser. Seine Daten für Experimente bei 150 und 200 °C stimmen angenähert mit den Berechnungen überein, wobei Seyfrieds Daten eine gewisse Streuung aufweisen. Humphris et al. (1998) können aus ihren Analysen von frischem und alterierten Basalten auf eine Aufnahme von Kalium des Basaltes aus der Lösung in Folge der Paragonitisierung bei einer Temperatur von < 200 °C schließen. Diese Schlußfolgerungen stimmen mit den theoretischen Berechnungen überein. Die Fluidproben aus dem Bohrloch 504B des ODP Leg 137 zeigen nach Magenheim et al. (1992) übereinstimmend mit den theoretischen Vorhersagen eine Verarmung an Kalium bei erhöhten

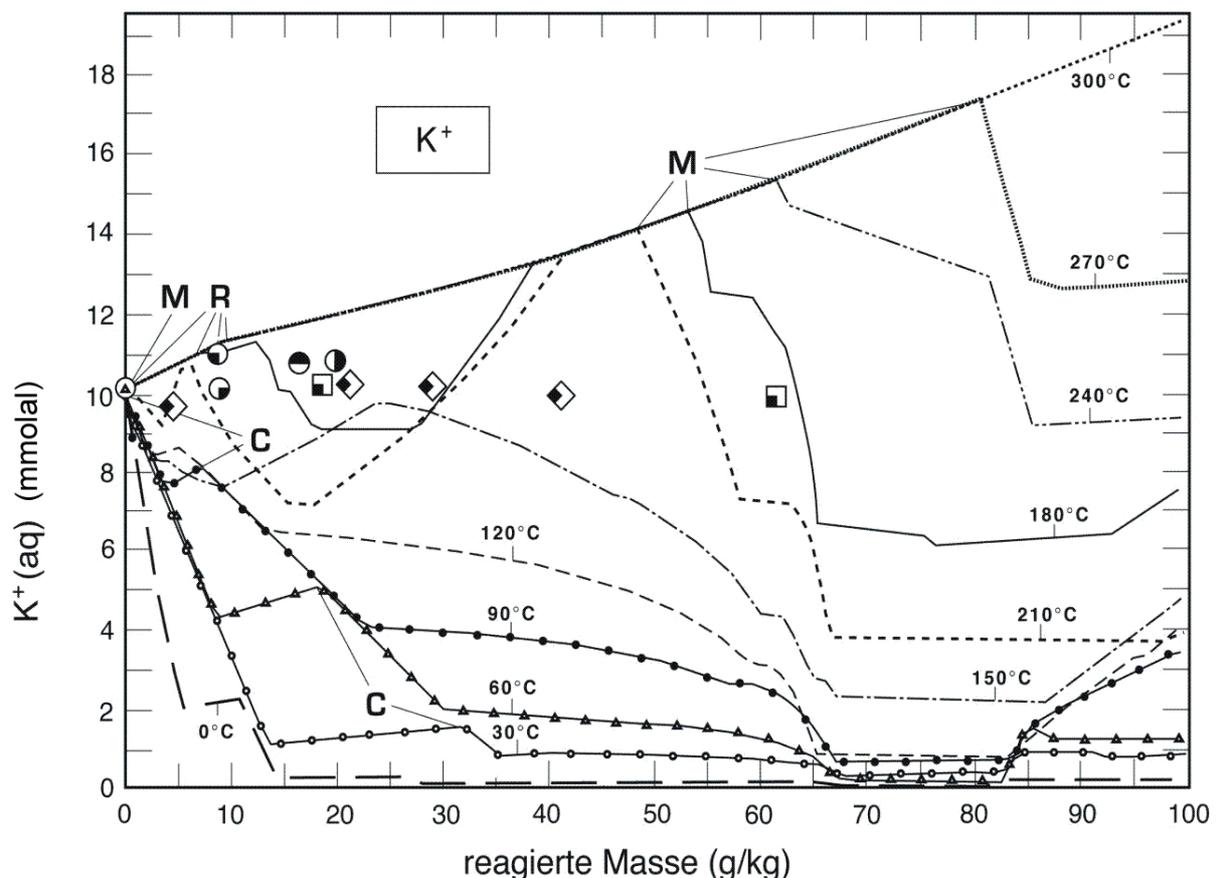


Abbildung 8: Gelöstes Kalium als Funktion der Temperatur und des Gesteins-Wasser-Verhältnisses während der isothermalen Titration von Meerwasser mit Basalt. Die Linie „ohne Präzipitation“ zeigt die maximale Konzentration, welche bei vollständiger Lösung des K aus dem Basalt erreicht werden würde. Nicht-alphabetische Symbole werden in der Tabelle 8 erklärt. R: Smectit-Reykjanes erscheint; C: Celadonit erscheint; C-: Celadonit verschwindet; M: Muskovit erscheint

Temperaturen (> 160 °C).

Natrium: Die Veränderungen sind unterhalb der Temperatur von 180 °C und darüber relativ gering. Diese beiden Temperaturbereiche oberhalb und unterhalb von 180 °C unterscheiden sich dadurch, daß Natrium unterhalb von 180 °C bis zu einem Gesteins-Wasser-Verhältnis von 60 bis 70 g/kg aus dem Basalt in die Lösung transportiert wird, und bei höherem Gesteins-Wasser-Verhältnis, als Antwort auf die Präzipitation von Albit und Paragonit, Natrium aus der Lösung bis zu einer Konzentration, die geringer als die Ausgangskonzentration des Meerwassers ist, entfernt wird. In dem Temperaturbereich über 180 °C verhält sich die Konzentration des Natriums bis zu dem Gesteins-Wasser-Verhältnis von 60 bis 70 g/kg ähnlich, oberhalb von 180 °C steigt aber die Natriumkonzentration des Fluids bei einem höherem Gestein-Wasser-Verhältnis als 60 bis 70 g/kg an und es wird Natrium aus dem Basalt gelaugt. Smektit agiert als dominierende Senke bei geringen und erhöhten Temperaturen. Im Hinblick auf die geringere Salinität des von Seyfried (1976) verwendeten Meerwassers, scheinen seine experimentellen Daten bei 300 °C sehr gut mit den theoretischen Berechnungen übereinzustimmen. Natrium wird nach den Resultaten von Humphris et al. (1998) in dem untersten, chloritisierten Bereich der Basalte bei einer Temperatur von 300 °C aus dem Basalt in Folge der Alteration des Plagioklases entfernt. In den vertikal darüber gelegenen Bereichen der ozeanischen Kruste stellten sie die Aufnahme von Natrium durch den Basalt während der Paragonitisierung, welche sich vermutlich bei Temperaturen von < 300 °C ereignete, fest. Die Berechnungen zeigen eine Verarmung des Fluids an Natrium bei und unterhalb von 150 °C. Die Ergebnisse von Humphris et al. (1998) bestätigen die theoretischen Vorhersagen ebenfalls sehr gut. Magenheim et al. (1992) beobachteten die Aufnahme des Na durch den Basalt bei Temperaturen von ≤ 160 °C in dem Bohrloch 504B des ODP. Diese Beobachtung stimmt sehr gut mit den Resultaten der theoretischen Berechnung überein.

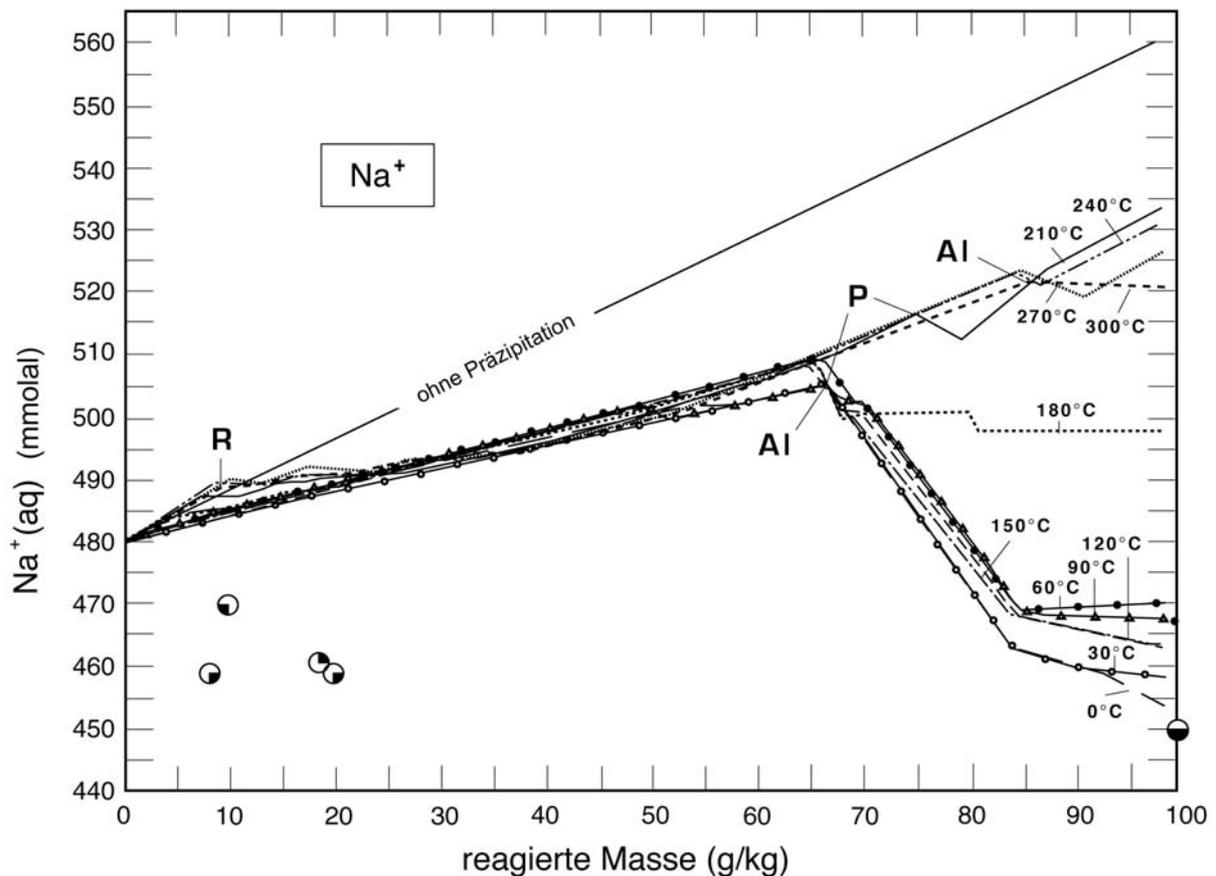


Abbildung 9: Gelöstes Natrium als Funktion der Temperatur und des Gesteins-Wasser-Verhältnisses während der isothermalen Titration von Meerwasser mit Basalt. Die Linie „ohne Präzipitation“ zeigt die maximale Konzentration, welche bei vollständiger Lösung des Na aus dem Basalt, erreicht werden würde. Nicht-alphabetische Symbole werden in der Tabelle 8 erklärt. R: Smektit-Reykjanes erscheint; Al: Albit erscheint; P: Paragonit erscheint

Silikat: Verschiedene Autoren (z.B. Wolery and Sleep, 1976) haben postuliert, daß die Höhe des gelösten Silikats ($\text{SiO}_2(\text{aq})$) in den hydrothermalen Systemen mittelozeanischer Rücken durch die Löslichkeit von Quarz bestimmt wird. Eine der wesentlichen Dokumentationen, die diese Behauptung unterstützt, ist jene, in welcher gezeigt wurde, daß die Silikatlöslichkeit ein zuverlässiges Geothermometer in den geothermalen Systemen von Reykjanes ist, bei denen Meerwasser in basaltischen Gesteinen zirkuliert (Arnorsson, 1975).

Die theoretischen Berechnungen sagen voraus, daß die Konzentration des gelösten Silikats schnell mit ansteigendem Gesteins-Wasser-Verhältnis zunimmt und die Sättigung des Quarzes bei 0 °C und darüber erreicht. Mit zunehmender Temperatur wird diese durch eine Smektit-Chlorit Gruppe bestimmt. Wie in dem Aktivität-Aktivität Diagramm (Abb.11) für 210 °C abgebildet, fixiert diese Gruppe (Mg-Saponit, Mg-Beidellit und Amesit-14A) die Aktivität des wässrigen Silikats am Punkt A. Quarz erscheint an dem Punkt B erst nachdem der Chlorit (Amesit-14A) nicht mehr existiert. Wenn die Temperatur ansteigt, tritt dieses Ereignis schrittweise bei höherem Gesteins-Wasser-Verhältnis auf. Dieser Aspekt der

theoretischen Berechnungen kann fiktiv sein, weil die Assoziation von Quarz und Chlorit in ozeanischen Grünsteinen keine Seltenheit ist (Cann and Vine, 1966; Humphris et al., 1998; Humphris and Thompson, 1978; Melson et al., 1968; Shikazono et al., 1995). Diese Beobachtung ist nicht beweiskräftig, weil die innige Assoziation dieser Minerale allgemein auf Gänge beschränkt ist, was zu erkennen gibt, daß die gemeinsame Präzipitation von Quarz und Chlorit eher durch Abkühlung eines zirkulierenden Fluids als durch eine Basalt-Meerwasser Reaktion an sich ermöglicht wurde. An dieser Stelle scheint ein Hinweis auf die Referenz der thermodynamischen Daten zu Silikat angebracht. Diese stammen aus der Kompilierung von Helgeson et al. (1978) und stimmen sehr gut mit der jüngeren experimentellen Untersuchung der Silikatlöslichkeit von Gunnarsson und Arnorsson (2000) überein. Eine Destabilisierung von weniger als 2 kcal/mol der zwei Smektitphasen würden den Punkt A in Abbildung 11 über die Sättigungslinie des Quarzes bewegen; auch die Unsicherheit der freien Energien dieser Phasen ist von dieser Größenordnung.

Aus den obigen Daten kann mit Sicherheit geschlossen werden, daß hydrothermale Wässer in Systemen mittelozeanischer Rücken wässrige Silikatgehalte besitzen, welche der Quarzlöslichkeit ziemlich gleich sind. Die theoretisch berechnete kleine Untersättigung bei geringen Gesteins-Wasser-Verhältnissen könnte sehr leicht durch kleine Fehler thermodynamischer Daten begründet sein. Nuklei des Quarzes können oder können nicht in aktuellen hydrothermalen Systemen unterhalb des Meeresbodens weit verbreitet sein, wobei die Zeitskalen der Reaktion in der Größenordnung von 10^2 bis 10^4 Jahren liegen (Wolery and Sleep, 1976). Daher erscheint die Beibehaltung der Übersättigung des Quarzes in tieferen Teilen der Zirkulation fragwürdig.

Humphris et al. (1998) beobachteten in Übereinstimmung mit den theoretischen Berechnungen, daß in dem Bereich der Chloritisierung, in welchem der frische Basalt zu der Gemeinschaft von Chlorit, Quarz und Pyrit umgewandelt wird, die SiO_2 -Flüsse variabel in der Richtung zwischen Basalt und Fluid und allgemein sehr klein waren. In dem obersten Bereich der Silifizierung nahmen sie (Humphris et al., 1998) eine starke Aufnahme von Silikat durch den Basalt wahr. Dieser Prozess spiegelt sich in den Isothermen der theoretischen Berechnung nicht wieder, weil diese Ausfällung von Silikat vermutlich durch eine Abkühlung während dem Aufstieg des hydrothermalen Fluids zu erklären ist.

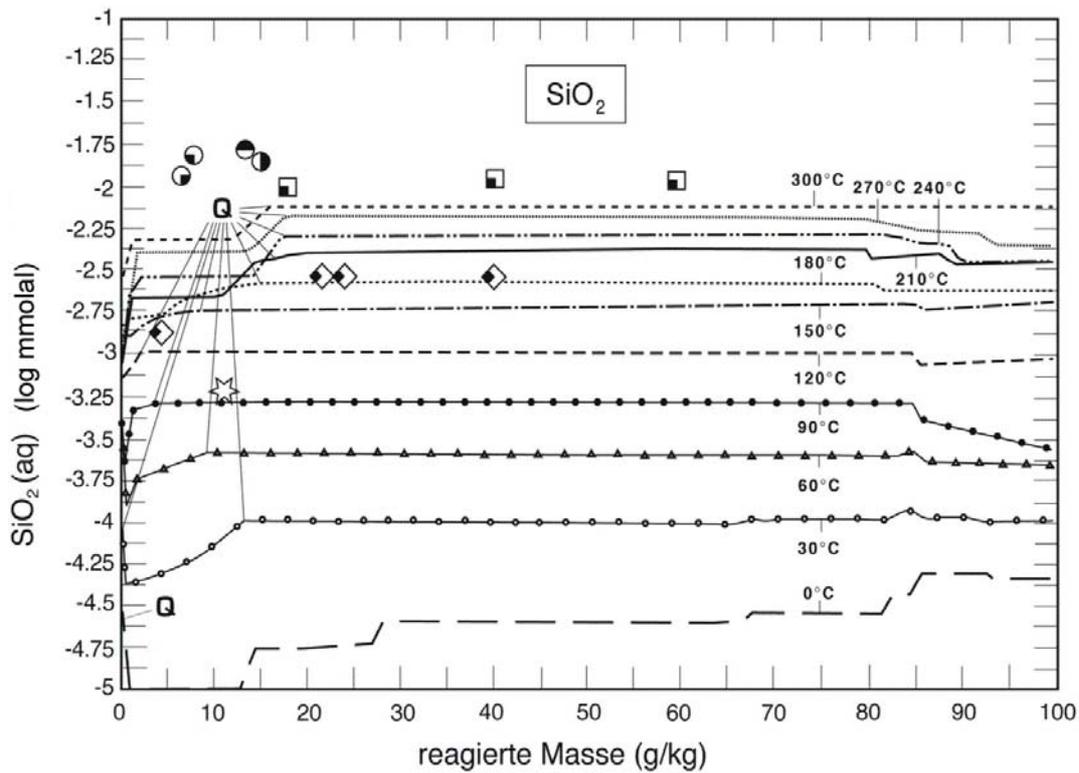


Abbildung 10: Gelöstes Silikat als Funktion der Temperatur und des Gesteins-Wasser-Verhältnisses während der isothermalen Titration von Meerwasser mit Basalt. Nicht-alphabetische Symbole werden in Tabelle 8 erklärt. Q: Quarz erscheint

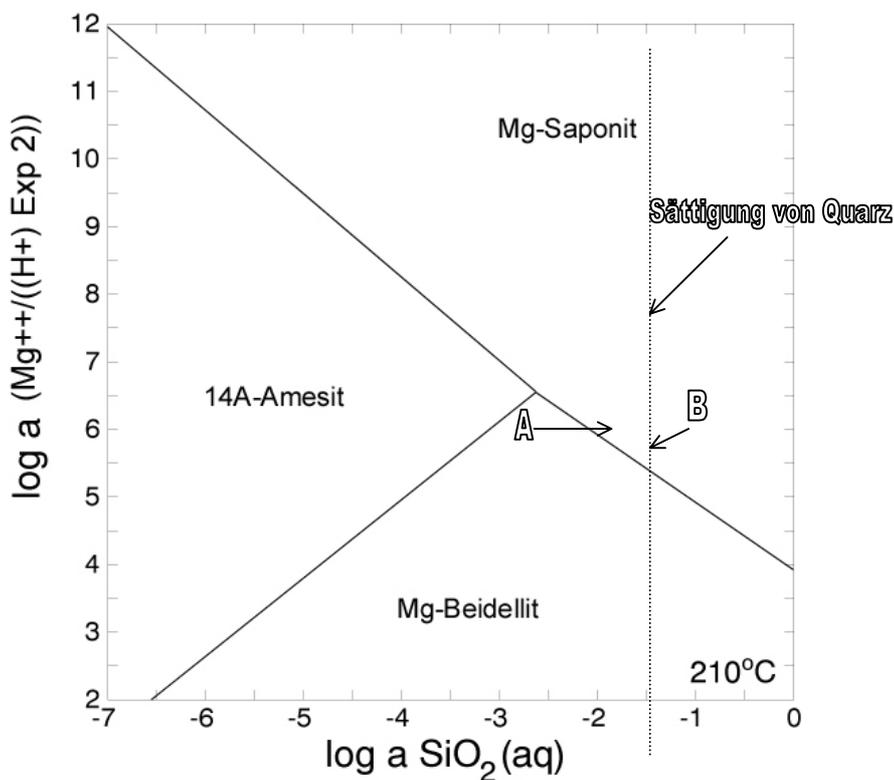


Abbildung 11: Aktivität-Aktivität Diagramm, welches die Phasenbeziehungen bei 210 °C und 19.03 bar zwischen den Chloriten Amesit-14A und den Monmorilloniten Mg-Beidellit und Mg-Saponit abbildet (siehe Diskussion im Text).

Sulfat: Der Gehalt des gelösten Sulfats sinkt bei allen Temperaturen mit zunehmendem Gesteins-Wasser-Verhältnis. Diese Trends verhalten sich komplementär zu jenen des Ca, und sie betonen die Bedeutung der Phase des Anhydrits, welche die wesentliche Senke für Sulfat darstellt. Bei geringen Temperaturen (0, 30, 60) nimmt die Konzentration des Sulfats aufgrund von Reduktion und Einbau in Sulfidphasen, vor allem in Pyrit, langsam mit ansteigendem Gesteins-Wasser-Verhältnis ab. Bei höheren Temperaturen werden große Beträge des Sulfats in der Phase Anhydrit komplementär zu der Lösung des Ca präzipitiert. Anhydrit präzipitiert in dem erhitzten Meerwasser initial bei Temperaturen über 105 °C. Wird das Gestein-Wasser-Verhältnis groß genug, erscheint Anhydrit schon bei geringeren Temperaturen (90 °C).

Die experimentellen Daten (Seyfried, 1976) für die Temperaturen 150, 200 und 300 °C weisen Ergebnisse auf, welche mit den theoretischen Berechnungen geschlossen korrespondieren (Abb.12). Wie es bei Kalzium schon der Fall war, sind die Abweichungen bei 300 °C größer als bei 200 und 150 °C. Die gleichen Erklärungen, welche für Kalzium gegeben wurden, finden auch hier ihre Anwendung, mit der Ausnahme, daß, wenn der Reaktionsfortschritt überschätzt worden wäre, die Diskrepanzen für Sulfat erhöht und nicht vermindert werden würden. Die Arbeit von Alt et al. (1989) über die Geochemie des S in einer 1,3 km-Sektion hydrothermal alterierter ozeanischer Kruste bestätigt die berechnete Anhydritpräzipitation und deren limitierenden Faktor auf den Sulfatbetrag, welcher noch für die Reduktion bei erhöhten Temperaturen (besonders > 250 °C) zur Verfügung steht. Magenheim et al. (1992) berichten von dem Gewinn mächtiger Anhydritkrusten während der Arbeiten an dem Leg 137 des Bohrloches 504B, welche nach ihren Analysen innerhalb der Umgebung des Bohrloches präzipitierten. In dieser Tiefe des Bohrloches trat maximal eine Temperatur von 160 °C auf, daher stimmen diese Beobachtungen mit den theoretischen Berechnungen sehr gut überein. Seyfried und Ding (1995) führten Experimente zu dem Phasengleichgewicht von Anhydrit-Anorthit-Klinozoisit-Pyrit-Magnetit in dem Labor durch und konnten aus dem Vergleich des Fe/Cu-Verhältnisses des Experimentes und des East Pacific Rises, 21 °N schließen, daß das gelöste Sulfat des Meerwassers in Form von Anhydrit ausgefällt wird.

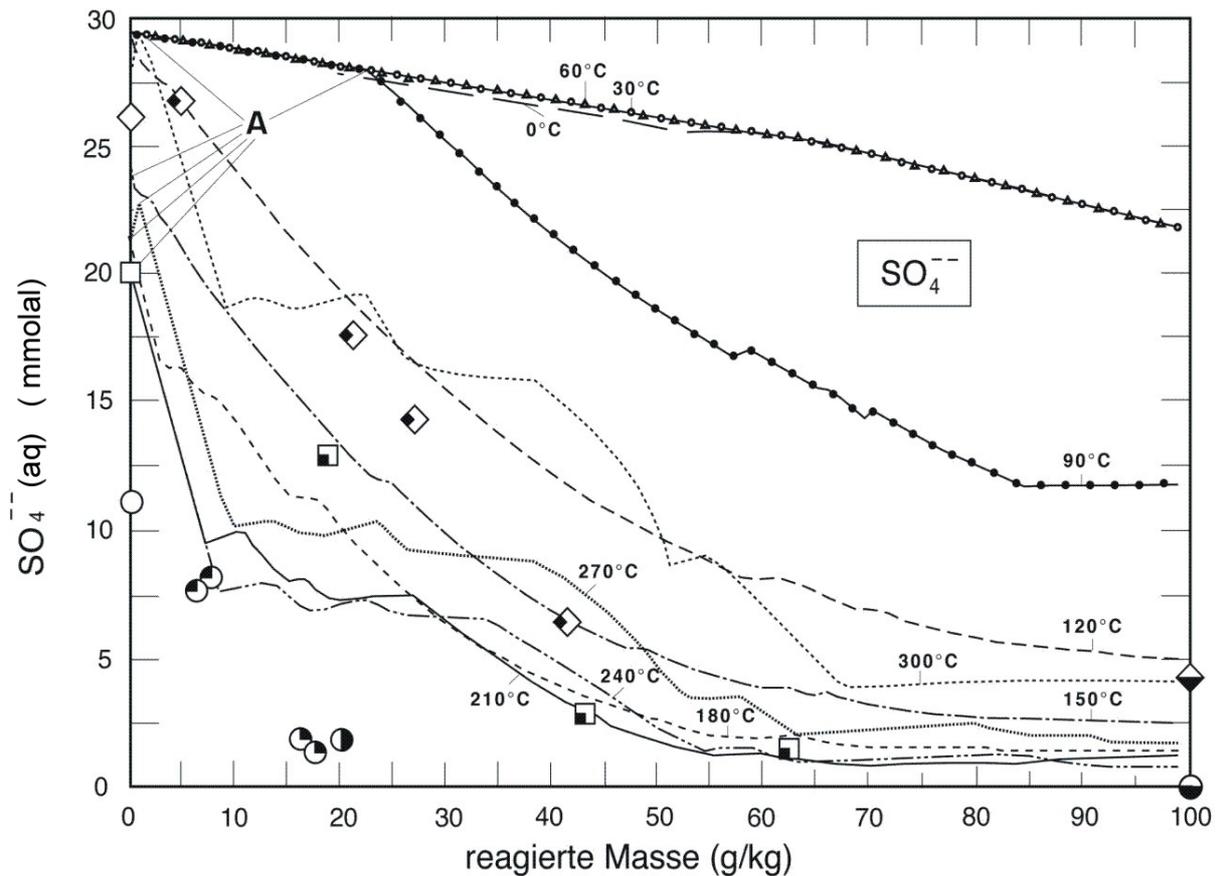


Abbildung 12: Gelöstes Sulfat (SO_4^{2-}) als Funktion der Temperatur und des Gesteins-Wasser-Verhältnisses während der isothermalen Titration von Meerwasser mit Basalt. Nicht-alphabetische Symbole werden in Tabelle 8 erklärt. A: Anhydrit erscheint

Sulfide: Die Berechnungen ergeben, daß die Konzentration der gelösten Sulfide mit zunehmender Temperatur und zunehmendem Gesteins-Wasser-Verhältnis stark ansteigt (Abb.13). Die experimentellen Ergebnisse stimmen sehr gut mit den theoretischen Berechnungen überein (Seyfried, 1976). Dies liegt zum großen Teil daran, daß die thermodynamischen Daten von H_2S^0 sehr gut bekannt sind (Ellis and Giggenbach, 1971; Helgeson, 1969; Helgeson and Kirkham, 1976). Ebenfalls in Übereinstimmung mit den theoretischen Vorhersagen sind die Ergebnisse von Alt et al. (1989), welche auf eine verstärkte Reduktion des Sulfates bei einer Temperatur von $> 200^\circ\text{C}$ hinweisen. Im Gegensatz zu den experimentellen Arbeiten, in welchen sich reduzierter und oxidierter Schwefel fast konservativ verhalten, d.h. reduzierter und oxidierter Schwefel verändern kaum ihre Konzentration, wird in den theoretischen Berechnungen das Redoxgleichgewicht des Schwefels und Eisens erreicht. Die mikrobiologische Aktivität katalysiert die Oxidation und Reduktion des Schwefels und Eisens bei geringen Temperaturen (bis zu 100°C , Kuznetsov et al., 1963) sehr stark, bei höheren Temperaturen schreiten die Reaktionen anorganisch fort. Experimentelle Beweise von direkten (Malinin and Khitarov, 1969) und isotopischen

Arbeiten (Igumnov, 1976) zeigen an, daß die Sulfid-Sulfat-Reaktion verhältnismäßig schnell im Vergleich zu Zeitskalen der Labore bei Temperaturen über 250 °C ist. Isotopische Methoden wurden verwendet, um einige Schritte der Sulfatreduktion in Laborexperimenten der Basalt-Meerwasser-Reaktion bei hohem Gesteins-Wasser-Verhältnis und Temperaturen von 300 bis 500 °C zu bestimmen (Ohmoto et al., 1976). Wie oben (siehe Sulfat) bereits erwähnt, haben Seyfried und Ding (1995) mit ihren Experimenten aufgezeigt, daß die Sulfatreduktion eine wichtige Rolle in der Regulierung des Redoxstatus der hydrothermalen Bereiche des EPR, 21°N und auch in anderen hydrothermalen Bereichen spielt. Humphris et al. (1998) haben im Gegensatz zu den Ergebnissen der Berechnung die Aufnahme von Schwefel des hydrothermalen Fluids

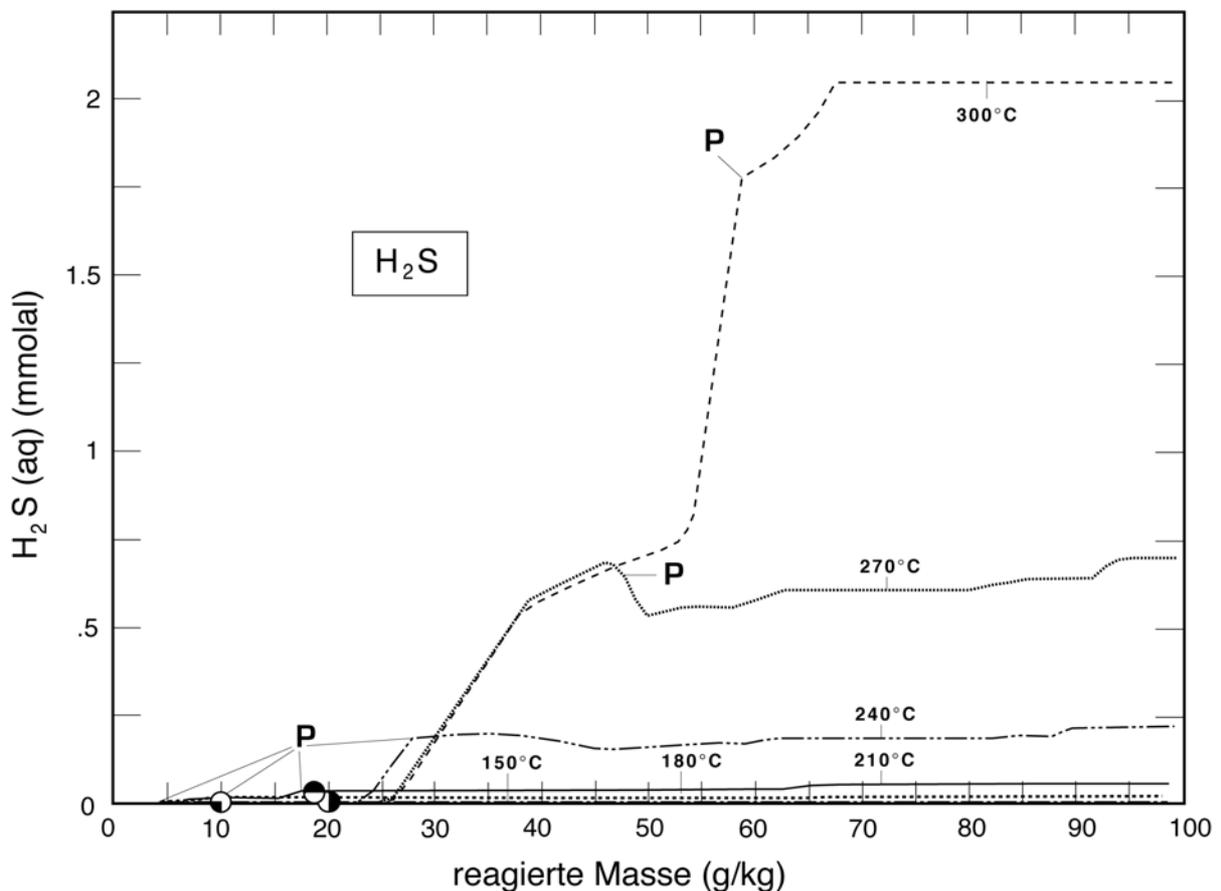


Abbildung 13: Gelöstes Sulfid (H_2S) als Funktion der Temperatur und des Gesteins-Wasser-Verhältnisses während der isothermalen Titration von Meerwasser mit Basalt. Nicht-alphabetische Symbole werden in Tabelle 8 erklärt. P: Pyrit erscheint

durch Basalt in jedem der drei untersuchten Bereiche der ozeanischen Kruste (Chloritisierung, Paragonitisierung und Silifizierung) festgestellt. Die Erklärung für diese Diskrepanz der Berechnung und diesen Beobachtungen von Humphris et al. stützt sich darauf, daß die theoretischen Berechnungen auf Isothermen beruhen und nicht den Einfluß der Abkühlung

des Fluids berücksichtigen. Hierbei tritt eine deutlich sinkende Löslichkeit der Sulfide Chalkopyrit und Pyrit auf. So demonstrierten Seyfried und Ding (1995), daß bei einer Abkühlung auf $< 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ die Löslichkeit der Minerale Pyrit und Chalkopyrit um einige Größenordnungen sinkt. Die zwei oben genannten Modelle, das thermodynamische Gleichgewicht und die konservative Mischung, setzen die Grenzen der aktuellen Möglichkeiten. Da die Zeitskalen der Reaktion in einem solchen System in der Größenordnung von 10^2 bis 10^4 Jahren liegen (Wolery and Sleep, 1976), scheint es gerechtfertigt, das Modell des Gleichgewichts vorzuziehen; die kinetischen Daten für die Überprüfung dieser Modelle sind zur Zeit noch nicht vorhanden.

Karbonat: Erhebliche Beträge an gelöstem Karbonat ((ΣHCO_3^-)) können durch Präzipitation von Karbonatmineralen aus der Lösung entfernt werden (Abb.14). Dieser Vorgang wird bei verhältnismäßig geringen Temperaturen (0, 30, 60, 90, 120, 150) am deutlichsten, hier erscheint Dolomit bei geringen Gesteins-Wasser-Verhältnissen. Mit ansteigendem Gesteins-Wasser-Verhältnis verliert die Lösung Magnesium und gewinnt deutlich Kalzium. Deshalb erscheint Kalzit, nachdem Dolomit bei ausreichend hohem Gesteins-Wasser-Verhältnis gelöst wurde. Bei Temperaturen von $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ und größer bleibt die Konzentration des wässrigen Karbonats konstant bis Kalzit und Rhodochrosit bei hohem Gesteins-Wasser-Verhältnis präzipitieren.

Das Gelöste Karbonat (ΣHCO_3^-) stieg in Seyfrieds Experimenten mit Basalt bei $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ auf 41 % an. Ungefähr ein Drittel bis die Hälfte von diesem Betrag könnte aus der Oxidation von einigen ppm gelösten organischen Material in dem originalen Meerwasser stammen (Bischoff und Seyfried, 1978). Der Rest wurde vermutlich aus dem Gestein gelöst.

Etwa 1000 bis 2000 ppm CO_2 in frischem Basalt würden benötigt, um Seyfrieds Daten (1976) zu erklären. Analysen des CO_2 -Gehaltes von frischen Basalten sind spärlich, sie reichen von ungefähr 100 ppm (Anderson, 1975; Pineau et al., 1976) bis zu einigen tausend ppm (Frey et al., 1974). In den theoretischen Berechnungen werden diese Quellen ignoriert, so daß das wässrige Kohlendioxid bei hoher Temperatur ($> 150\text{ }^{\circ}\text{C}$) nahezu unverändert auf dem originalen Meerwasserniveau bleibt; es würde ansteigen, falls CO_2 als eine Komponente in dem Modellbasalt eingeschlossen wäre. Mit Hilfe von Proben hydrothermaler Fluide des Loihi Seamounts konnten Sedwick et. al. (1992) die Aufnahme des Fluids von juvenilem CO_2 nachweisen, dieser Prozess wird in dem geschlossenen Modell nicht berücksichtigt.

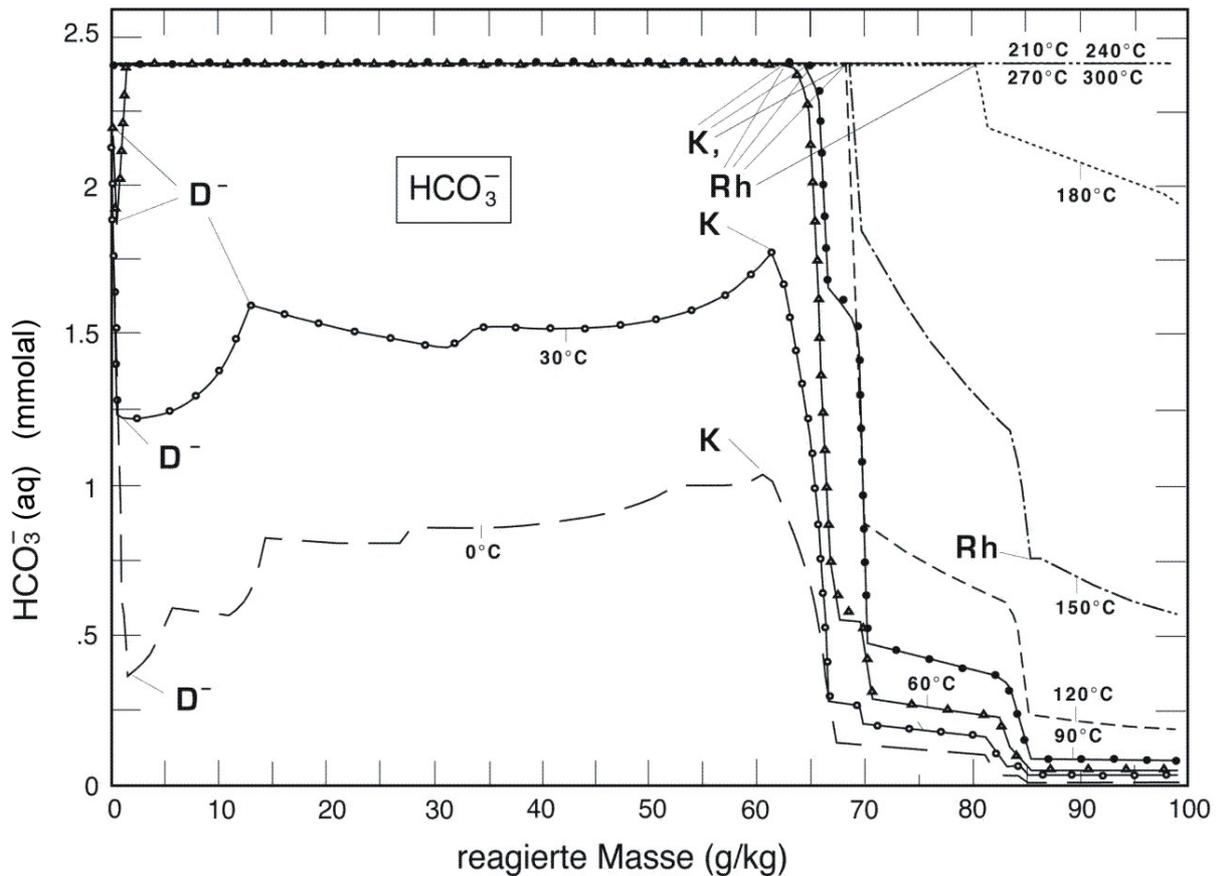


Abbildung 14: Gelöstes Karbonat (ΣHCO_3^-) als Funktion der Temperatur und des Gesteins-Wasser-Verhältnisses während der isothermalen Titration von Meerwasser mit Basalt. Nicht-alphabetische Symbole werden in Tabelle 8 erklärt. D: Dolomit erscheint; D-: Dolomit verschwindet; K: Kalzit erscheint; Rh: Rhodochrosit erscheint;

Chloride: Die wässrigen Chloride, die dominierenden Anionen in Basalt-Meerwasser Systemen, verhalten sich konservativ in den theoretischen Berechnungen. Das heißt das sich ihre Konzentration nicht ändert. Seyfried (1976) stellte das gleiche Verhalten in seinen Laborexperimenten fest.

Redoxstatus und Sauerstofffugazität: Die Berechnungsergebnisse der Sauerstofffugazität sind in Abbildung 15 dargestellt. Das Hauptereignis ist der äußerst starke Fall dieses Parameters bei einem Gesteins-Wasser-Verhältnis von 1 g/kg. Zu Beginn liegt die Sauerstofffugazität durch die Anwesenheit des gelösten Sauerstoffs des Tiefseewassers (East Pacific Rise 21°N, Von Damm et al., 1985; Drever, 1988; Mottl and Mc Conachy, 1990) auf einem relativ hohen Niveau. Sobald diese Komponente, nachdem sie das Eisen des Basaltes oxidiert hat und bei dem genannten Gesteins-Wasser-Verhältnis verbraucht ist, sinkt die Sauerstofffugazität viele Größenordnungen schon bei einem kleinen Schritt des Gesteins-Wasser-Verhältnisses auf eine sehr geringe Höhe, welche durch das Gleichgewicht zwischen Eisen- und Schwefelspezies bestimmt wird. Die Größenordnung des Abfallens ist äußerst

temperaturabhängig, sie wird größer mit abnehmender Temperatur. Bei weiter ansteigendem Gesteins-Wasser-Verhältnis sinkt die Sauerstoff fugazität langsam bei allen Temperaturen aufgrund der Hydrolyse des Basalts.

In einer vorherigen Diskussion wurde festgestellt, daß das Oxidation-Reduktion Gleichgewicht vermutlich in den berichteten experimentellen Systemen nicht erreicht wurde, weil Schwefel sich in jedem der oxidierten und reduzierten Valenzzustände konservativ zu verhalten schien. In Abwesenheit dieses Gleichgewichts kann kein einziger Wert der Sauerstoff fugazität berechnet werden. Da der aus dem Basalt gelöste reduzierte Schwefel innerhalb einer Größenordnung des Gleichgewichtsniveaus von gelöstem Sulfid liegen kann, sollte der Wert der Sauerstoff fugazität, welche aus dem gelösten Sulfat und Sulfid berechnet wurde, einen Betrag aufweisen, der sich innerhalb einiger Einheiten der theoretisch berechneten Schätzung ergibt. Diese Unsicherheit ist nur eine kleine Fraktion in dem Bereich der theoretisch berechneten Sauerstoff fugazität der Basalt-Meerwasser Reaktion (Abb.15).

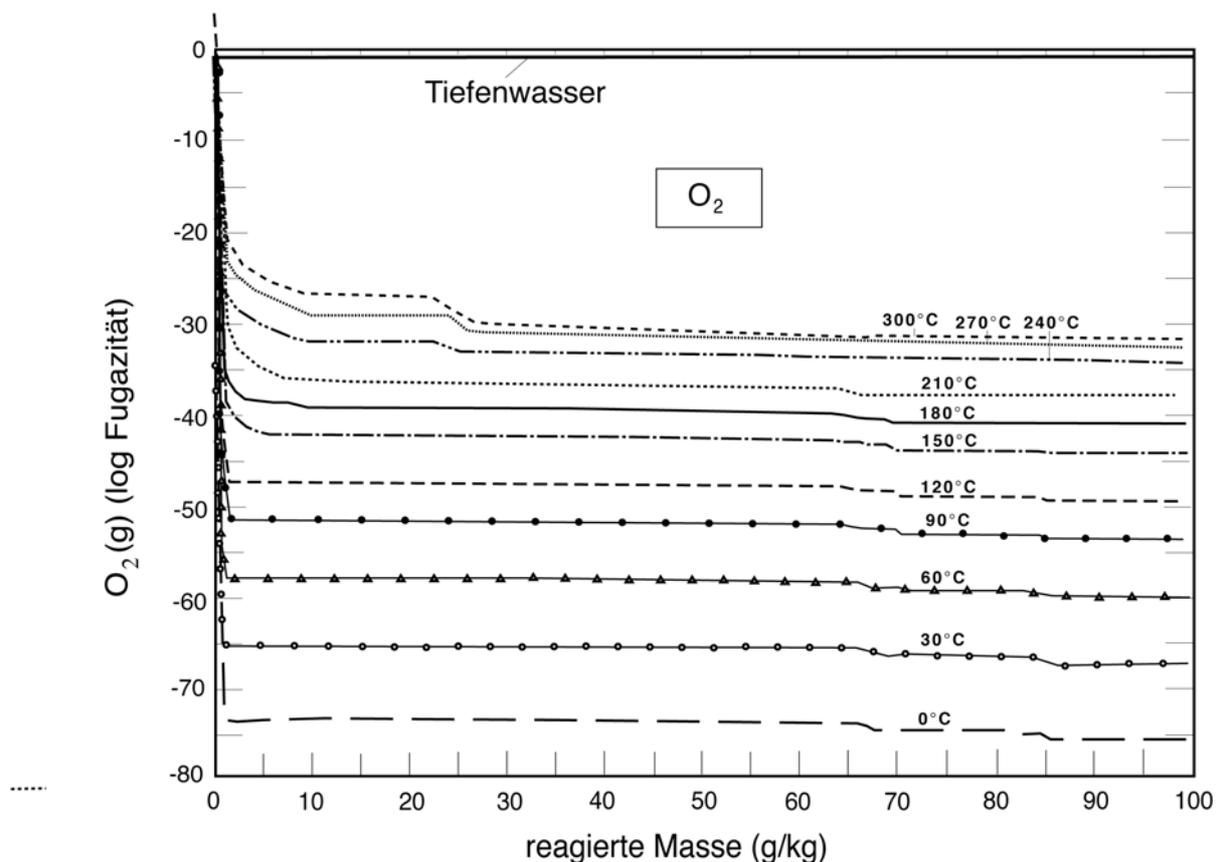


Abbildung 15: Die Sauerstoff fugazität als Funktion der Temperatur und des Gesteins-Wasser-Verhältnisses während der isothermalen Titration von Meerwasser mit Basalt. Siehe den ausgeprägt großen Abfall, welcher bei allen Temperaturen und einem Gesteins-Wasser-Verhältnis von 1 g/kg auftritt. TSW: originale Sauerstoff fugazität des Tiefseewassers bei 4 °C am East Pacific Rise 21°N (Von Damm et al., 1985; Drever, 1988; Mottl und McConachy, 1990).

Seyfried (1976) berechnete theoretisch die Speziesverteilung für verschiedene Experimente mit Basaltglas bei 300 °C. Seine berechneten Schätzungen der in situ Sauerstoff fugazität, welche auf Sulfat-Sulfid Daten beruhen, reichen von $10^{-28.78}$ bis $10^{-31.65}$ und stimmen mit den berechneten Werten sehr gut überein.

pH-Wert: Die berechneten Werte des in situ pH werden in der Abbildung 16 dargestellt. Bei Temperaturen von 60 °C und darüber erzeugt der initiale Verlust an Magnesium in der Lösung und die Anreicherung in der $Mg(OH)_2$ Komponente in Smektit (und in geringerer Menge oberhalb von 210 °C in Chlorit) in größerer Menge H^+ -Ionen als sie verbraucht werden, und der pH-Wert fällt mit ansteigendem Gesteins-Wasser-Verhältnis. Dieser steigt darauf mit zunehmendem Gesteins-Wasser-Verhältnis langsam an. Wenn Magnesium bei einem Gesteins-Wasser-Verhältnis von 60 bis 70 g/kg in dem Meerwasser ausgeschöpft ist, steigt der pH durch die Hydrolyse des Basalts wieder an. Im Gegensatz zu diesen pH-Werten am Ende des Reaktionspfades von etwa 5 bis 9 zeigen die austretenden Lösungen einer Temperatur von > 300 ° am Meeresboden im Schnitt pH-Werte von etwa 3 bis 4. Diese Diskrepanz erklärt sich durch die Prozesse, die auf dem Weg des Fluids aus der Reaktionszone zum Meeresboden den pH-Wert beeinflussen. Zu den Prozessen gehört vor allem die Sulfidpräzipitation während der Abkühlung des Fluids, die für eine deutliche Anreicherung von H^+ in der Lösung sorgt.

Die Titration von Basalt mit erhitztem Meerwasser tendiert jene wesentlichen Spezies zu zerstören, welche bei geringen Temperaturen starke Säuren (HSO_4^- , HCl) oder Basen ($MgOH^+$) sind. Dieser Prozeß ist in der Abbildung 17 für die Reaktion bei 270 °C gezeigt. Von den zwei schwach sauren Spezies CO_2 und H_2S bleibt CO_2 konstant und H_2S steigt an. Offensichtlich wird die originale hohe Pufferkapazität des hydrothermalen Meerwassers (Bischoff and Seyfried, 1978) durch die Titration mit Basalt reduziert, sobald das Gesteins-Wasser-Verhältnis 1 g/kg überschreitet.

Diese Ergebnisse stimmen qualitativ mit den berichteten experimentellen Daten bei hohen Temperaturen und Gesteins-Wasser-Verhältnissen von 100 g/kg und weniger (Bischoff and Dickson, 1975; Seyfried and Bischoff, 1977; Seyfried and Mottl, 1977; Seyfried, 1976) überein. Die experimentellen pH-Werte beziehen sich allgemein auf abgekühlte Lösungen bei 25 °C und 1 atm (1.013 bar) Druck. Dieser pH-Wert der Abkühlung kann einen unterschiedlichen Wert als der in situ pH aufweisen, weil der pH-Wert sehr stark von der Temperatur abhängig ist. Bischoff and Dickson (1975) und Seyfried (1976) führten jeweils Schätzungen des in situ pH durch, welche auf den experimentellen Daten und der

theoretischen Berechnung der Speziesverteilung beruhen. Diese Ergebnisse korrespondieren allgemein mit den Vorhersagen, werden hier aber nicht reproduziert, da deren unterstützende thermodynamische Daten deutlich die Stabilität des MgHCO_3^+ -Komplexes bei hoher Temperatur überschätzen (Bischoff and Seyfried, 1978).

Alternativ kann der pH-Wert der Abkühlung für das theoretische System mit GWB berechnet werden, indem das Programm unter einer Option gebraucht wird, welche die Feststoffe von dem System separiert und das Fluid abkühlt (Übersättigungen werden ignoriert). Abbildung 18 gibt den Vergleich von dem in situ pH-Wert bei 210 °C und dem pH-Wert der Abkühlung von 0 °C für die Basalt-Meerwasser Reaktion bei einem Druck nach der Dampfsättigungskurve und geringem Gesteins-Wasser-Verhältnis wieder.

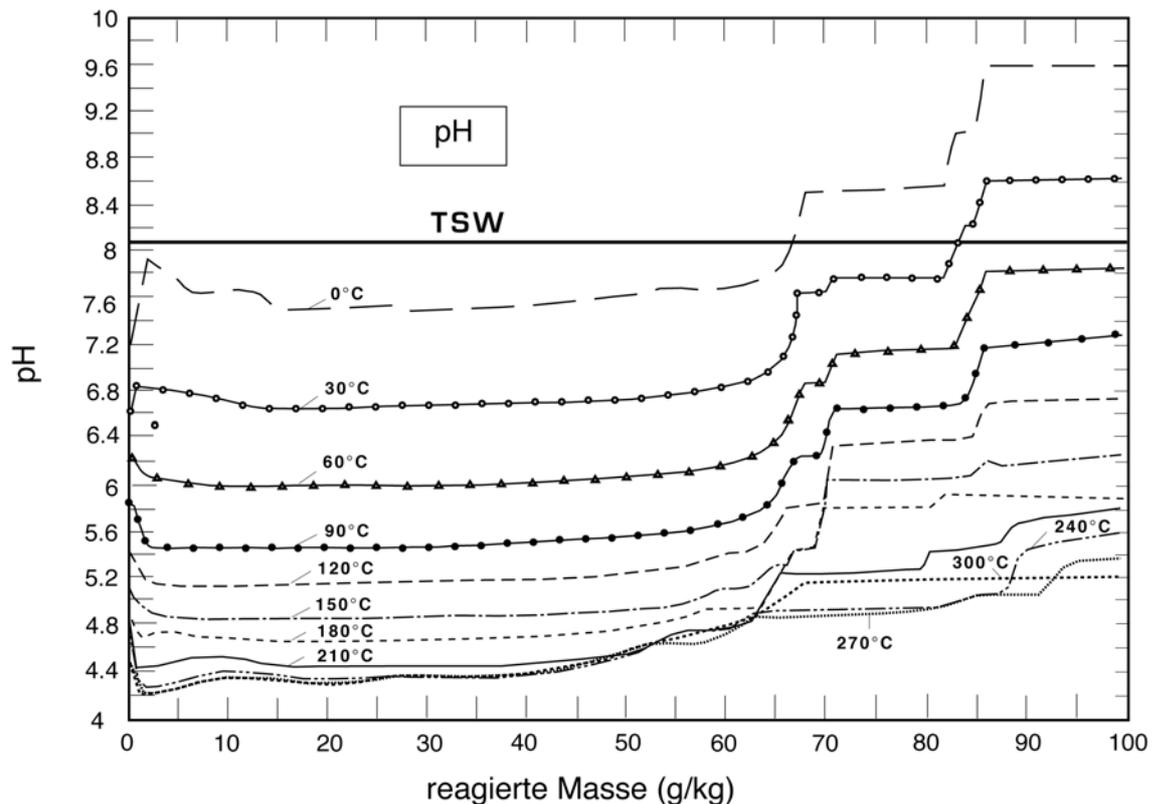


Abbildung 16: Der in situ pH-Wert als Funktion der Temperatur und des Gesteins-Wasser-Verhältnisses während der isothermalen Titration von Meerwasser mit Basalt. TSW: originaler pH-Wert des Tiefseewassers bei 4 °C, vor der Präzipitation übersättigter Phasen.

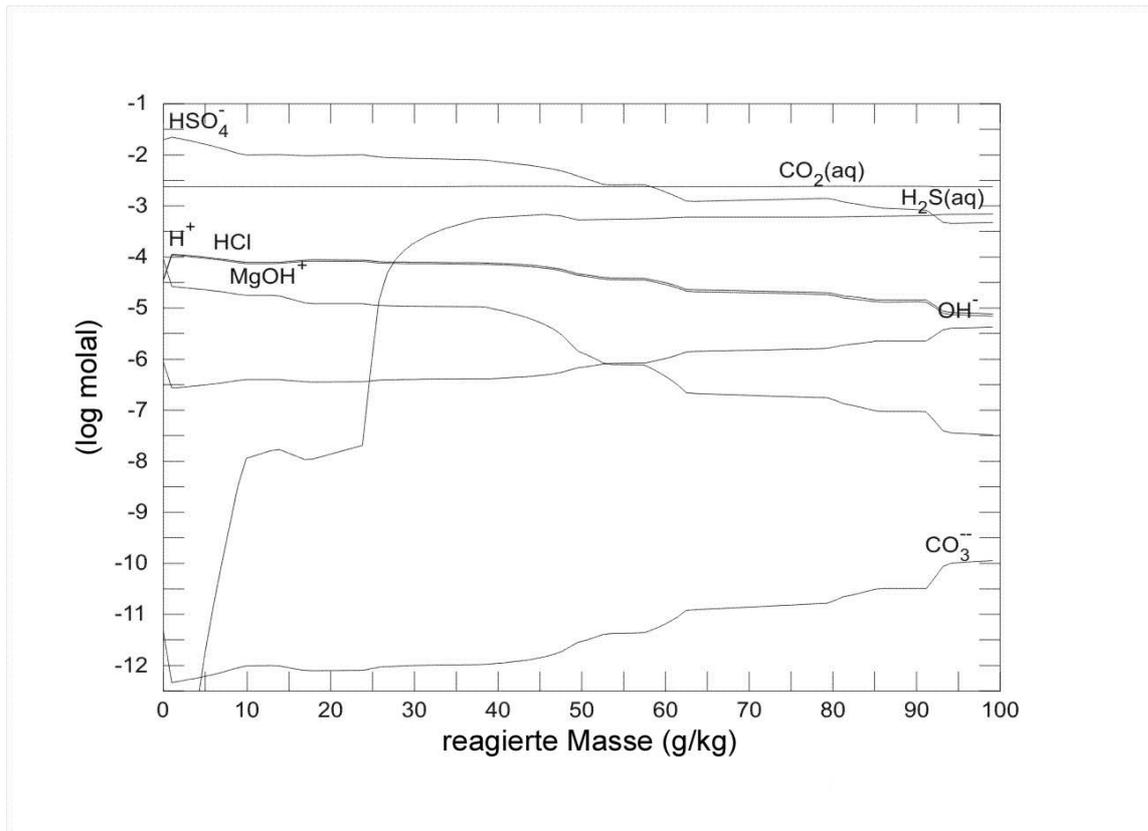


Abbildung 17: Die Konzentration einiger wässriger Spezies, welche für die Säure des Fluids entscheidend sind, als Funktion der Temperatur und des Gesteins-Wasser-Verhältnisses während der isothermalen Titration von Meerwasser mit Basalt bei 270 °C.

Tabelle 10: Minerale und deren Temperaturen der Stabilität, die Quellen für Fe darstellen.

Minerale	Temperaturen in °C
Smektite	≤300
Hämatit	
Pyrit	
Epidot	

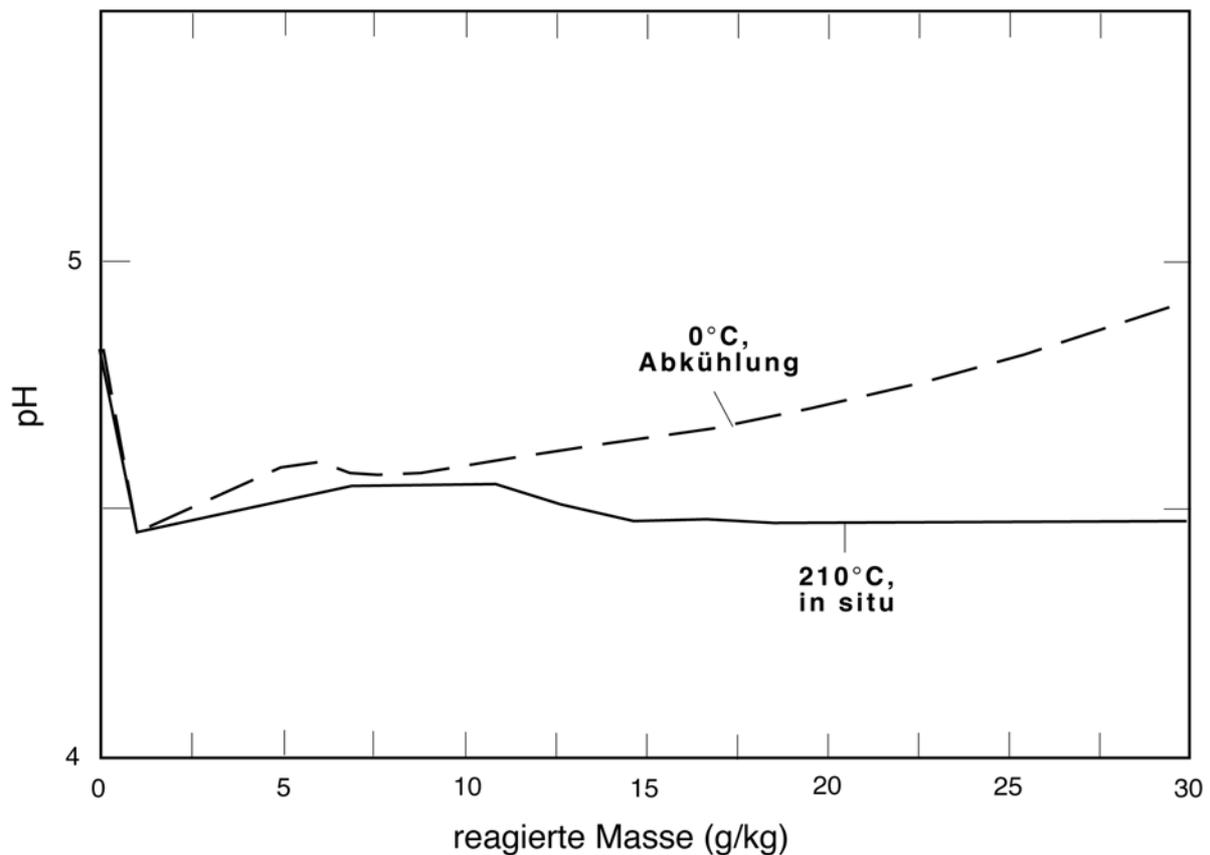


Abbildung 18: Der Vergleich des pH-Wertes der Abkühlung mit dem in situ-pH-Wert des Fluids, welcher durch die Reaktion von Meerwasser mit Basalt bei 210 °C und geringem Gesteins-Wasser-Verhältnis (0 bis 30 g/kg; alle Daten stammen aus der theoretischen Berechnung) erzeugt wird.

Eisen: Das gelöste Eisen zeigt eine starke Abhängigkeit von dem Gesteins-Wasser-Verhältnis und von der Temperatur. Bei Temperaturen von 90 °C und darüber werden signifikante Konzentrationen des Metalles in dem Bereich geringen bis mittleren (bis 60 g/kg) Gesteins-Wasser-Verhältnis in Antwort auf die geringeren pH-Werte, welche hier vorherrschen, gelöst. Dieses Phänomen wurde experimentell für Eisen und andere Metalle bestätigt (Seyfried and Bischoff, 1977; Seyfried and Mottl, 1977; Seyfried, 1976). Die Eisengehalte, welche in diesen Experimenten festgestellt wurden, waren zwei bis drei Größenordnungen kleiner als die theoretisch berechneten Werte für Temperaturen von 300 °C und weniger. Dieser Unterschied kann teilweise mit geringfügig unterschiedlichen Senken der Minerale erklärt werden. Diese bestehen in den theoretischen Vorhersagen aus den Mineralphasen, die in Tabelle 10 gelistet sind. Die Stabilität von einem oder mehreren wässrigen Eisenkomplexen kann in den thermodynamischen Daten, welche die theoretischen Berechnungen unterstützt haben, überbewertet worden sein. Bei 300 °C und einem Gesteins-Wasser-Verhältnis von 60 g/kg ist das gelöste Eisen auf die Komplexe FeCl^+ (zu 99,98 %) und Fe^{++} (zu 0,02 %) verteilt. Die

Daten für diese Spezies wurden von bereits existierenden Zusammenstellungen übernommen (und Fe^{++} nach Shock et al., 1997; FeCl^+ , nach Sverjensky et al., 1997)

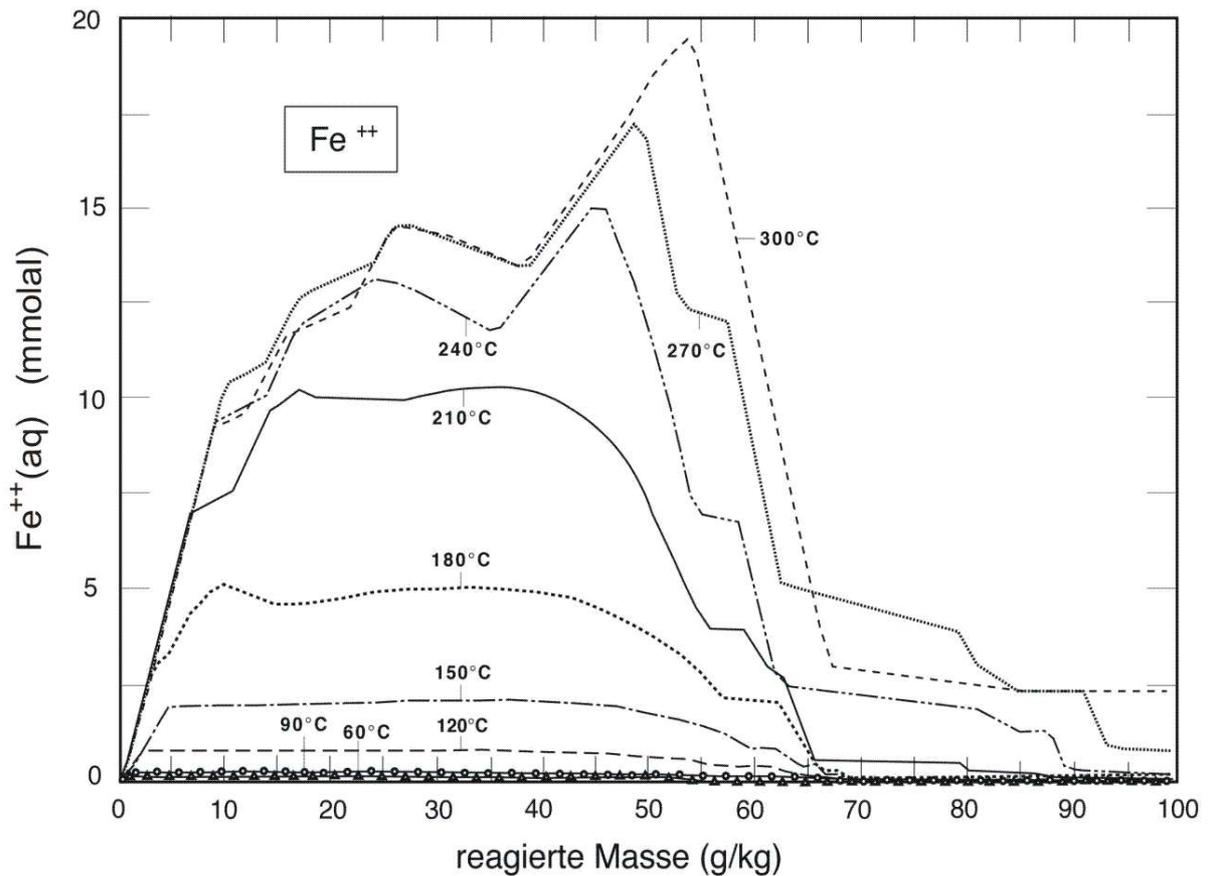


Abbildung 19: Gelöstes Eisen als Funktion der Temperatur und des Gesteins-Wasser-Verhältnisses während der isothermalen Titration von Meerwasser mit Basalt.

Die experimentellen Daten von Hajash (1977) für ein Gesteins-Wasser-Verhältnis von 20 g/kg zeigen einen äußerst starken Anstieg des gelösten Eisens bei Temperaturen oberhalb von 300 °C. Bei 500 °C wurde ungefähr die Hälfte des Eisens aus dem Basalt in das Fluid gelöst. Die chemische Berechnung des Austausches von Eisen zwischen den Gesteinen des TAG und dem Fluid von Humphris et al. (1998) weisen nach, daß Eisen (und andere Kationen) aus dem Gestein der ozeanischen Kruste gelöst wird. Aus der Mineralogie und chemischen Zusammensetzung der Tonminerale des TAG schließen Sturz et al. (1998), daß Basalt als Quelle von Eisen (und anderen Kationen) dient. Diese Ergebnisse stimmen überein und helfen die beobachtete Lösung des Eisens (und anderer Metalle) aus den Basalten während ihrer Extrusion und Abkühlung (Corliss, 1971) sowie nach ihrer Abkühlung durch hydrothermalen Einfluß zu erklären.

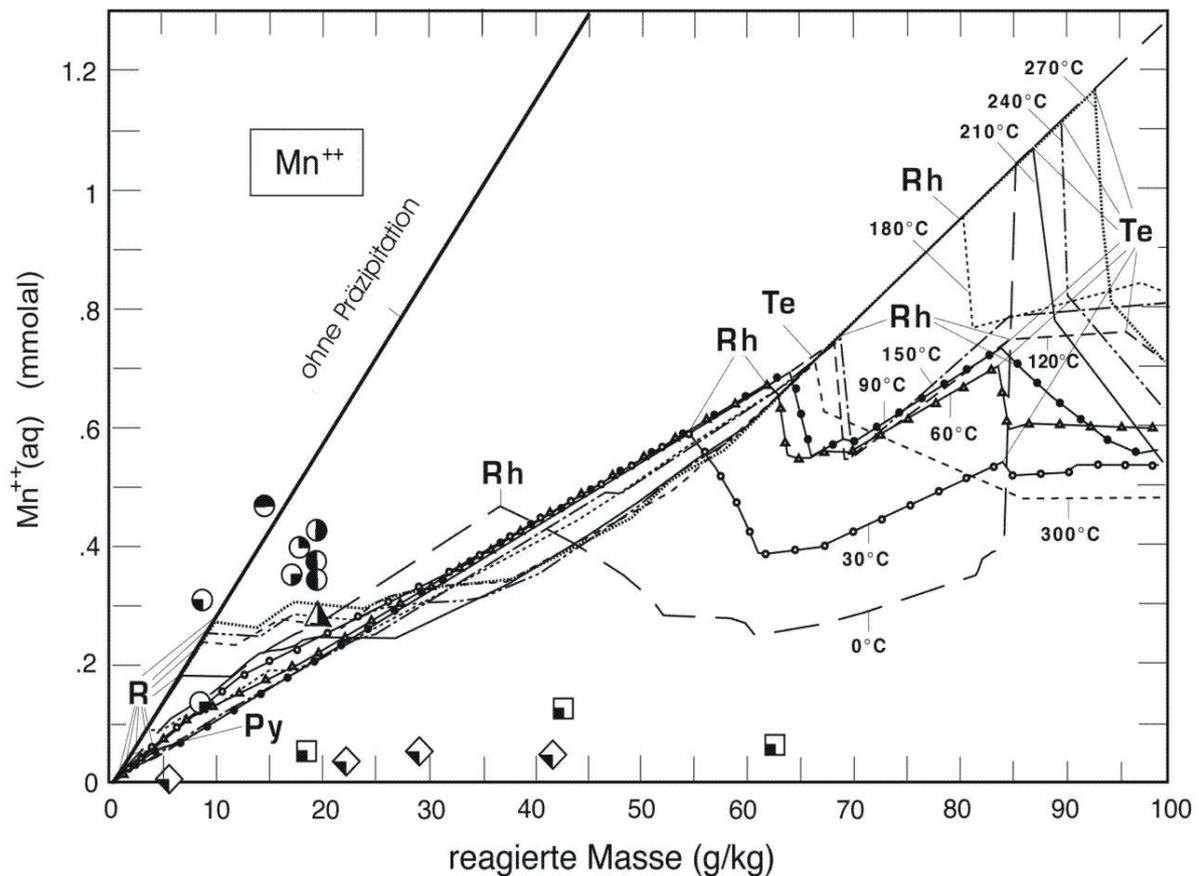


Abbildung 20: Gelöstes Mangan als Funktion der Temperatur und des Gesteins-Wasser-Verhältnisses während der isothermalen Titration von Meerwasser mit Basalt. Die Linie „ohne Präzipitation“ zeigt das maximale Niveau, welches erreicht würde, wenn das gesamte Metall aus dem Gestein gelöst würde. Nicht-alphabetische Symbole werden in Tabelle 8 erklärt. R: Smectite Reykjanes erscheint; Rh: Rhodochrosit erscheint; Py: Pyrolusit erscheint; Te: Tephroit erscheint;

Mangan: Die theoretischen Berechnungen ergeben, daß Mangan bei Temperaturen von 30 °C und darüber mit steigender Temperatur zunehmend aus dem Basalt gelöst wird (Abb.20). Die Ausnahme bildet 0 °C, hier wird mehr Mangan als bei 30 °C gelöst. Dies liegt daran, daß Tephroit (Mn_2SiO_4 , Olivin) erst ab 30 °C und darüber präzipitiert und Mangan aus der Lösung in den Olivin eingebaut wird.

Seyfrieds (1976) experimentelle Daten unterstützen diese Vorhersage, sowie Daten von Hajash (1977) bei 300 °C. Diese Daten liegen geringfügig unterhalb der Linie „ohne Präzipitation“, weil Hajash einen Basalt verwendete, welcher etwas weniger Mangan enthielt als in den Berechnungen oder Seyfrieds Experimenten. Die Daten bei 250 °C von Hajash (1977) stimmen mit der Berechnung der 240 °C Isothermen überein.

Mangan wird initial in der festen Zusammensetzung der Spezies Reykjanes Smectite nach Elderfield et al. (1977) präzipitiert. Seyfrieds (1976) experimentelle Daten bei 150 und 200 °C zeigen Konzentrationen, welche die Hälfte und weniger der theoretisch berechneten

aufweisen. Dies kann durch einen Smektit der Experimente erklärt werden, welcher um 50 % weniger Mangan als die gewählte feste Zusammensetzung der theoretischen Vorhersagen enthält.

Es wird vorhergesagt, daß Mangan hauptsächlich als Reykjanes Smektit bei geringem bis großen Gesteins-Wasser-Verhältnis bei allen Temperaturen präzipitiert. Unterhalb von und bei 180 °C erscheint daneben Rhodochrosit, hinauf bis zu 90 °C präzipitiert untergeordnet Pyrolusit (MnO₂). Tephroit präzipitiert ausgenommen bei 0, 150 und 180 °C, bei allen Temperaturen und ist bei 210 °C und darüber das einzige manganenthaltende Mineral, welches neben Reykjanes Smektit ausfällt.

Die Ergebnisse von Seyfrieds Experimenten bei 300 °C liegen zum großen Teil etwas über den berechneten. Die einzige mögliche Senke ist in diesem Fall Smektit, und es scheint, daß hier die Verwendung der vereinfachten festen Zusammensetzung des Smektit ($\text{Na}_{.33}\text{Ca}_{.66}\text{K}_{.03}\text{Mg}_{1.29}\text{Fe}_{.68}\text{Mn}_{.01}\text{Al}_{1.11}\text{Si}_{3.167}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$) für diese Differenz verantwortlich ist. Aktuellere Experimente der Basalt-Meerwasser Reaktion zu dem Lösungsverhalten von Mangan zeigen für höhere Temperaturen als jene, welche in den Berechnungen berücksichtigt wurden, von 300 bis 400 °C bei 400 bar und von 300 bis 800 °C bei 500–1000 bar (Seewald and Seyfried-Jr, 1990), daß Mangan bei diesen erhöhten Temperaturen und Drücken ähnlich wie bei den Berechneten aus dem Basalt gelöst wird.

Zink: Zink wird bei Temperaturen von 120 °C und stärker mit zunehmender Temperatur aus dem Basalt in das Fluid gelöst (Abb.21). Seyfrieds Daten folgen diesem Trend, zeigen aber eine große Streuung. Bei bestimmten Werten des Gesteins-Wasser-Verhältnisses präzipitiert Sphalerit (Zinkblende) und verringert das gelöste Zink. Bei 240 °C und darunter wird durch diese Sphalerit ausfällung die Zinkkonzentration auf < 0.1 mmolal verringert. Dies ist folgendermaßen zu erklären: die Präzipitation hängt von der Änderung des Oxidationsstatus von oxidierend zu reduzierend ab. Diese tritt nach den Ergebnissen der theoretischen Berechnungen des Oxidationsstatus (siehe Redoxstatus) bei abnehmender Temperatur in zunehmend größerem Ausmaß ein. Bei einer Temperatur von 150 °C und darunter präzipitiert Sphalerit bei einem Gesteins-Wasser-Verhältnis von etwa 5 g/kg, nachdem die Sauerstoff fugazität stark gefallen ist. Zn⁺⁺ ist bei 300 °C dominierend als ZnCl⁺ und untergeordnet als ZnCl₂ und ZnCl₃⁻ gelöst.

Die Berechnung der ausgetauschten Elemente zwischen dem frischem Basalt und dem hydrothermalen Fluid der drei untersuchten Bereiche der ozeanischen Kruste des TAG (Humphris et al., 1998) ergeben, daß in dem untersten Bereich der untersuchten ozeanischen

Kruste, in dem Bereich der Chloritisierung bei einer Temperatur von 300 °C Zink aus dem Gestein gelöst wurde. Diese Ergebnisse stimmen mit der Berechnung überein. In den darüber folgenden zwei untersuchten Abschnitten der Paragonitisierung und der Silifizierung wurde festgestellt (Humphris et al., 1998), daß das Gestein Zink aus der hydrothermalen Lösung aufnahm. Diese Aufnahme von Zink durch das Gestein der beiden genannten Bereiche spiegelt sich in der theoretischen Berechnung ausgehend von 300 °C mit fallender Temperatur durch die Präzipitation von Sphalerit wieder. Da die Temperatur des Fluids vermutlich oberhalb des Bereiches der Chloritisierung von 300 °C durch konduktive Abkühlung während des Aufstiegs sank und damit auch die Löslichkeit von Sphalerit abnahm, sind die

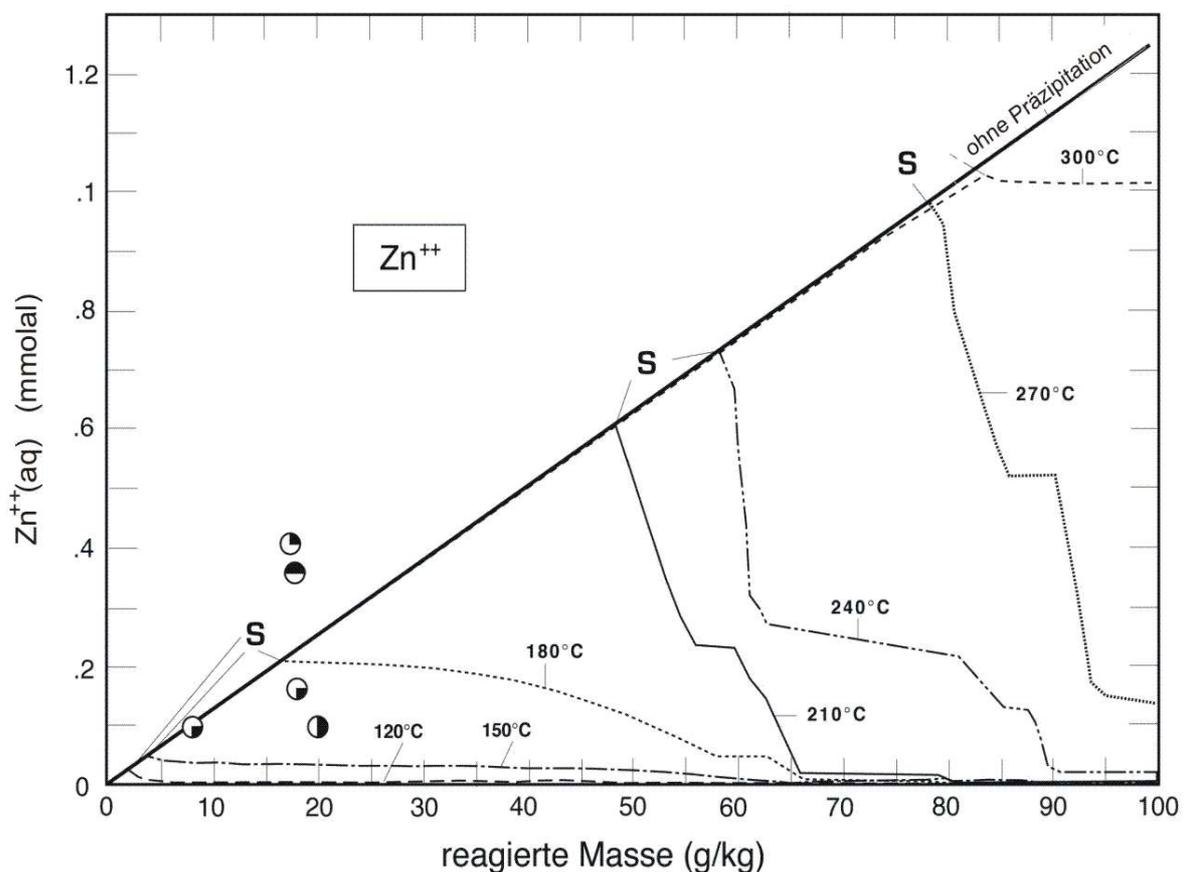


Abbildung 21: Gelöstes Zink als Funktion der Temperatur und des Gesteins-Wasser-Verhältnisses während der isothermalen Titration von Meerwasser mit Basalt. Die Linie „ohne Präzipitation“ zeigt das maximale Niveau, welches erreicht würde, wenn das gesamte Metall aus dem Gestein gelöst würde. Nicht-alphabetische Symbole werden in Tabelle 8 erklärt. S: Sphalerit erscheint

Ergebnisse von Humphris et al. (1998) und der theoretischen Berechnungen konsistent.

Kupfer: Kupfer verhält sich sehr ähnlich wie Zink. Es wird initial entlang der Linie „ohne Präzipitation“ vollständig aus dem Basalt in die Lösung transportiert und ähnlich wie

Zink in Abhängigkeit von dem Redoxstatus durch die Präzipitation von Chalcopyrit (CuFeS_2) aus der Lösung entfernt. Bei 300 °C wird Kupfer vollständig gelöst, bei geringeren Temperaturen fallen Chalcopyrit und unterhalb einer Temperatur von 180 °C untergeordnet auch Bornit (Cu_5FeS_4) und Chalkosin (Cu_2S) aus. Mit abnehmender Temperatur fällt Chalcopyrit auch bei geringerem Gesteins-Wasser-Verhältnis aus. So erfolgt diese Präzipitation bei einer Temperatur von 270 °C bei einem Gesteins-Wasser-Verhältnis von ca. 90 g/kg und bei 150 °C bei einem Verhältnis von ca. 5 g/kg. Es gibt wenig experimentelle Daten über gelöstes Kupfer, weil es tendiert, die Goldbehälter zu legieren (1976). Arbeiten über Gesteine vom Ozeanboden bestätigen, daß Kupfer während der Alteration der Grünschieferfazies aus den ozeanischen Basalten gelöst wird. Humphris et al. (1998) konnten aus ihren Berechnungen der Alteration zwischen dem frischen und alteriertem Basalt des Bereiches der Chloritisierung folgern, daß Kupfer fast vollständig aus dem frischem Basalt gelöst wurde. Dieser Prozess hat sich nach den Sauerstoff-Isotopendaten (Humphris et al., 1998) bei einer Temperatur von 300 °C ereignet und stimmt mit der theoretischen Berechnung von 300 °C überein. In dem Bereich der Silifizierung wiesen Humphris et al. (1998) eine Aufnahme des Gesteines an Kupfer nach, was unter der Annahme einer Abkühlung des Fluids während des Aufstiegs aus dem chloritisierten Bereich mit den Isothermen der Berechnung übereinstimmt. Seyfried und Ding (1995) schlossen aus experimentellen Untersuchungen übereinstimmend mit den theoretischen Berechnungen, daß das Fe/Cu Verhältnis des Fluids im wesentlichen eine Funktion der Redoxverhältnisse ist, während die absolute Metallkonzentration des Kupfers eine Funktion der Temperatur, des Redox-Status, pH und des gesamten gelösten Chlores ist. Sie (Seyfried and Ding, 1995) stellten fest, daß bei 400 °C und 500 bar die Konzentration des gelösten Kupfers mit abnehmender Sauerstoffugazität sank, dieses Verhalten ist vergleichbar mit demjenigen der Temperaturen der theoretischen Berechnung.

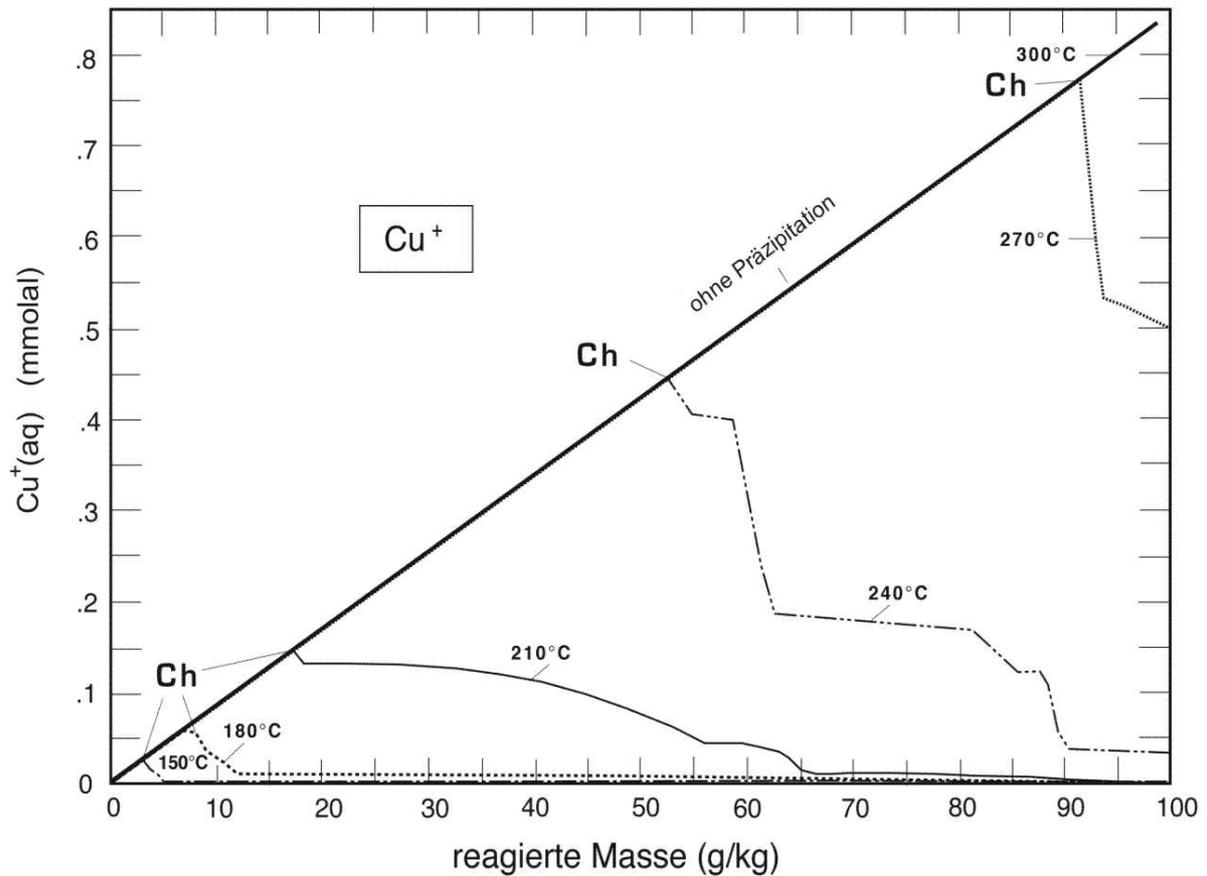


Abbildung 22: Gelöstes Kupfer als Funktion der Temperatur und des Gesteins-Wasser-Verhältnisses während der isothermalen Titration von Meerwasser mit Basalt. Die Linie „ohne Präzipitation“ zeigt das maximale Niveau, welches erreicht würde, wenn das gesamte Metall aus dem Gestein gelöst würde. Nicht-alphabetische Symbole werden in Tabelle 8 erklärt. Ch: Chalkopyrit erscheint

Aluminium: Das gelöste Aluminium der Laborexperimente beträgt fast ausschließlich weniger als 1 ppm (Seyfried, 1976), das entspricht $3,7 \cdot 10^{-6}$ mmolal. Die theoretisch berechneten Werte betragen etwa eine Größenordnung weniger, im Bereich von einigen 10^{-6} molal. Die Isothermen zeigen die maximalen Konzentrationen bei geringem und großem Gesteins-Wasser-Verhältnis oberhalb von einer Temperatur von 150 °C und mit steigender Temperatur in zunehmendem Maße.

Tabelle 11: Die wässrigen Spezies des Al in Abhängigkeit der Temperatur (siehe Text)

Wässrigen Spezies des Al	Anteil in %	Temperatur in °C
$\text{Al}(\text{OH})_4^-$	78	300
$\text{Al}(\text{OH})_3$	22	
$\text{Al}(\text{OH})_4^-$	99	0
$\text{Al}(\text{OH})_3$	1	

Bei 300 °C setzt sich das gelöste Aluminium zu etwa 78 % aus $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ und 22 % $\text{Al}(\text{OH})_3$ zusammen, bei 0 °C besteht dieses aus 99 % $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ und 1 % $\text{Al}(\text{OH})_3$ (s. Tabelle 11). Die Differenz zwischen der theoretischen Berechnung und Seyfrieds (1976) Experimenten sind vermutlich mit kleinen Fehlern der verwendeten thermodynamischen Daten zu begründen. Entweder wird die Stabilität der oben genannten Komplexe geringfügig unterschätzt oder die Stabilität der Aluminium enthaltenden Festphasen (besonders Smektit) geringfügig überschätzt, oder beides. Die Differenz ist verhältnismäßig gering im Bezug auf mögliche Fehler der thermodynamischen Daten, so daß der Ursprung dieser Differenz nicht präzise geklärt werden kann.

Übereinstimmend mit den theoretischen Berechnungen ermittelten Humphris et al. (1998) in dem Bereich der Paragonitisierung, welcher vertikal oberhalb des Bereiches der Chloritisierung folgt, daß kleine Beträge des Aluminium aus dem Gestein gelöst wurden.

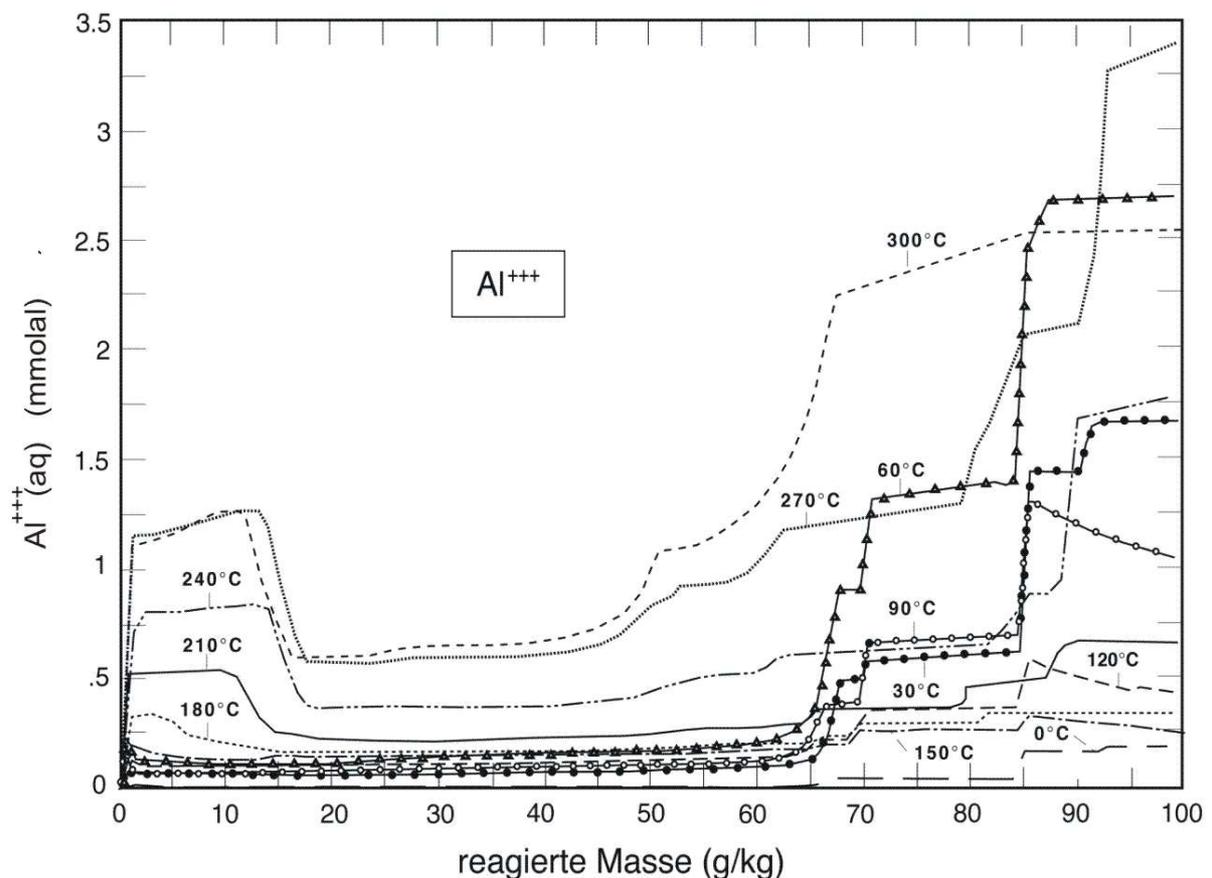


Abbildung 23: Gelöstes Aluminium als Funktion der Temperatur und des Gesteins-Wasser-Verhältnisses während der isothermalen Titration von Meerwasser mit Basalt.

2.4. Mineralogie der Phasengemeinschaften

Die Bildung der Mineralprodukte ist kurz in den Abbildungen 24, 25 und 26 für die Reaktion bei drei repräsentativen Werten der Temperatur (gering, 0 °C; mittel, 150 °C; und hoch, 300 °C) dargestellt. Diese Abbildungen mit der Auftragung der logarithmischen Masse versus dem Reaktionsfortschritt neigen dazu, einfache Beziehungen zu verbergen. Aus diesem Grund geben die Abbildungen 27, 28 und 29 die korrespondierenden Mineralerscheinungen in einfachen Balkendiagrammen wieder. Ein vollständiger Satz solcher Diagramme ist im Anhang enthalten. Zusätzlich wurde die Reaktion bei 150 und 300 °C bis zu einem Gesteins-Wasser-Verhältnis von 300 kg/kg berechnet. Die korrespondierenden Diagramme (Gesteins-Wasser-Verhältnis von 1 kg/1 kg) der Mineralprodukte sind in den Abbildungen 30 und 31 dargestellt. Die Veränderungen der Fluidchemie oberhalb eines Gesteins-Wasser-Verhältnis von 100 g/kg sind klein im Vergleich zu den vorhergehenden Berechnungen und werden hier nicht weiter diskutiert. Die Minerale, welche bis zu einem Gesteins-Wasser-Verhältnis von 100 und bis zu 300 g/kg erscheinen, sind in Tabelle 12 aufgeführt.

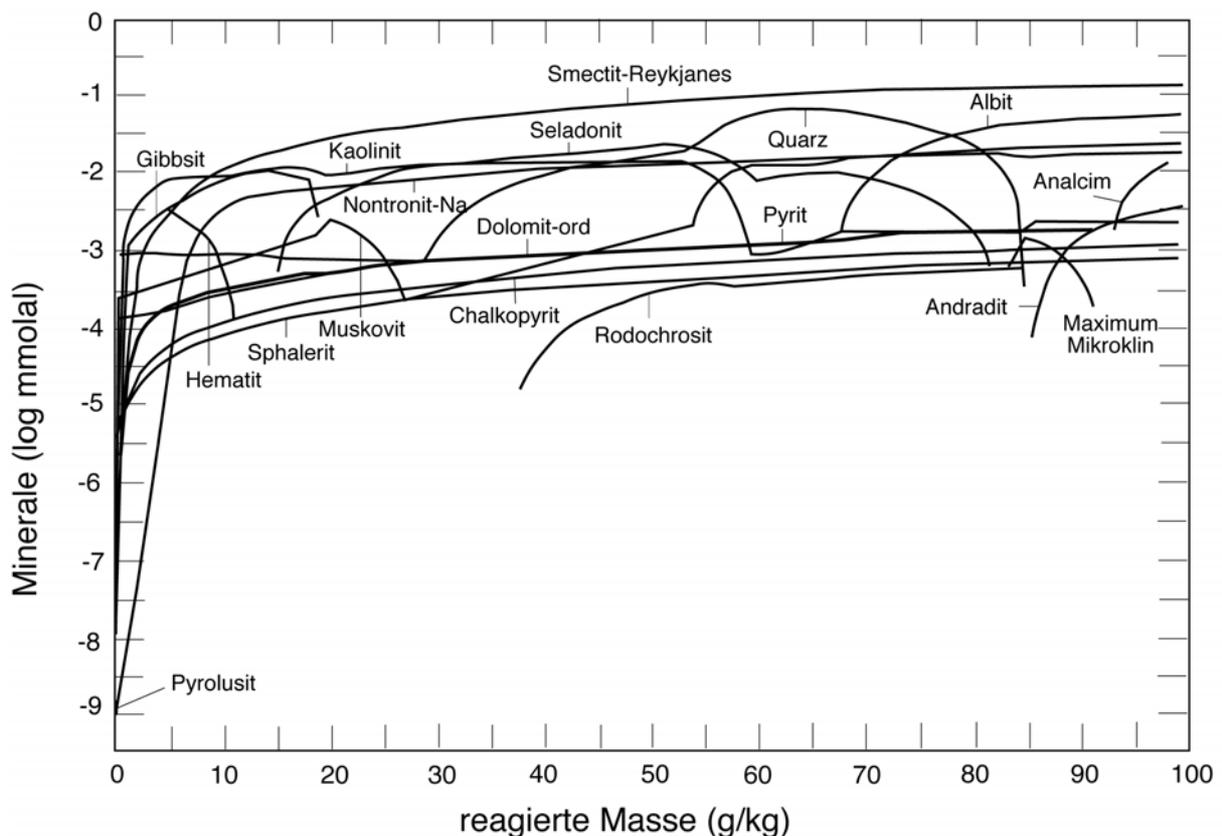


Abbildung 24: Berechnete Massen der Mineralprodukte relativ zu 1 kg H₂O versus Reaktionsfortschritt (Gesteins-Wasser-Verhältnis) bei 0°C und einem Druck nach der H₂O Flüssigkeit-Dampf-Gleichgewichts Kurve

Einige Minerale, besonders Kaolinit, wurden nicht erwartet, weil Berichte fehlen, welche das Vorkommen dieser in experimentellen Systemen und alterierten Gesteinen des Meeresbodens bestätigen. Das Auftreten dieser Minerale in den theoretischen Systemen ist verhältnismäßig eingeschränkt, und die vorhergesagten Massen sind nicht signifikant. Dieses Ergebnis resultiert vermutlich aus der simplen Behandlung, welche für Phasen wie Smektit der Feststoff-Lösung angewendet wurden.

Einige erwartete Phasen, wie Tremolit, Siderit, Wairakit und der Chlorit 14A-Ripodolit, präzipitieren in den theoretischen Berechnungen nicht. Die Untersättigung des Fluids bezüglich einiger dieser Minerale ist sehr klein. Dies läßt vermuten, daß diese durch relativ kleine Veränderungen der Natur der theoretischen Systeme oder der verwendeten thermodynamischen Daten berücksichtigt worden wären.

Eine umfassende Diskussion der Mineralogie der Produkte scheint unangebracht, weil sich die Präzipitationen komplementär zu den Veränderungen der Fluidchemie verhalten, welche schon ausführlich besprochen wurden. Aus diesem Grund werden hier nur Punkte von hauptsächlichem Interesse behandelt. Die Mineralvergessellschaftungen werden stark von Smektiten bei allen Werten der Temperatur und des Gesteins-Wasser-Verhältnisses dominiert. Diese Ergebnisse sind in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen vieler Laborexperimente (z.B. Berndt et al., 1988; Hajash, 1975; Kacandes et al., 1989; Kimura et al., 1997; Seyfried, 1976; Yates and Rosenberg, 1998). Bei geringen Temperaturen alteriert Basalt des Meeresbodens zum großen Teil zu Palagonit (Iyer, 1999; Kashintsev, 1976; Moore, 1966; Scarfe and Smith, 1977; Thompson, 1973) eine Bildung hydratisierten Basaltglases, welches sich durch Diffusion der Komponenten in und aus dem bestehenden Feststoff formt (Moore, 1966). Dieser Palagonit bildet sich an Stelle von stabilen Produktphasen der theoretischen Berechnungen, daher ist das Ergebnis der theoretischen Berechnung nicht vereinbar mit der Realität, obwohl der Massentransfer der theoretischen Systeme sehr ähnliche Trends im Vergleich zu der Palagonitisierung, ausgenommen für Magnesium, welches schon diskutiert wurde, zeigt.

Bis zu sechs Arten der Smektite erschienen simultan. Der Smectit-Reykjanes nach Elderfield et al. (1977) ist im allgemeinen der dominanteste, und quantitativ ausgedrückt, stieg dessen Bedeutung mit dem Gesteins-Wasser-Verhältnis, bis zu sehr großen Werten (>100 g/kg). Wenn die Tardy-Garrels Methode (Tardy and Garrels, 1974) für die Abschätzung der freien Energien der Schichtsilikate gültig ist, besonders bei hohen

Tabelle 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)

Gesteins-Wasser-Verhältnis in g/kg	
0 – 100	100 – 300
Minerale	
Smektit	Minnesotait
Quarz	Prehnit
Albit	Annit
Kaolinit	Heulandit
Muskovit	Magnetit
Paragonit	Alabandit
Seladonit	
Anhydrit	
Epidot	
Feldspat	
Hematit	
Dolomit	
Kalzit	
Rhodochrosit	
Gibbsit	
Analzim	
Talk	
Chlorit	
Olivin	
Granat	
Pyrit	
Sphalerit	
Chalkopyrit	
Chalkosin	
Bornit	
Pyrolusit	

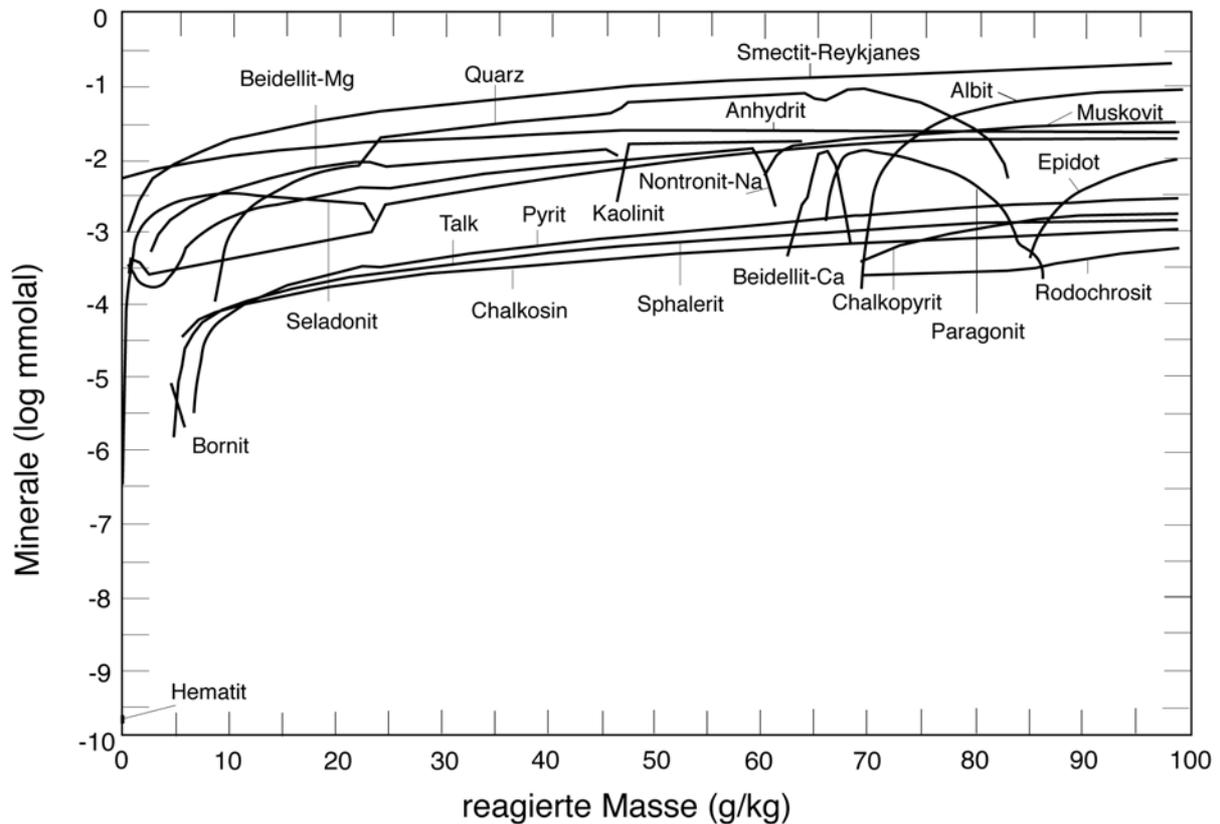


Abbildung 25: Berechnete Massen der Mineralprodukte relativ zu 1 kg H₂O versus Reaktionsfortschritt (Gesteins-Wasser-Verhältnis) bei 150°C und einem Druck nach der H₂O Flüssigkeit-Dampf-Gleichgewichts Kurve

Temperaturen, kann die Zusammensetzung einer einzelnen Smektitphase, welche präzipitieren würde, sehr gut durch eine gewichtete lineare Kombination von einzelnen Mitgliedern der Smektitgruppe angenähert werden. Nach dieser Methode ist Smektit, welcher bei Werten von sehr geringem Gesteins-Wasser-Verhältnis präzipitiert, stärker saponitisch (d.h., dieser enthält mehr oktaedrisch koordiniertes Magnesium) als der Smektit, welcher sich bei höheren Werten bildet.

Die von Smektit dominierten Gemeinschaften, welche in den theoretischen Berechnungen vorhergesagt werden, stimmen gut mit den berichteten experimentellen Arbeiten überein; sie unterscheiden sich aber etwas von den Beobachtungen der Metabasalte der Grünschieferfazies (siehe Tab.13). Die Minerale von mittelatlantischen Rücken bestehen hauptsächlich aus Chlorit, Epidot, Albit und Aktinolith, Smektit fehlt hier (Berndt et al., 1988; Humphris et al., 1998; Humphris and Thompson, 1978). Proben des East Pacific Rises enthalten nicht nur diese Minerale, sondern auch beträchtliche Beträge von Smektit, Vermiculit und Talk (Stakes, 1978). Albit und Epidot, aber nicht Aktinolith, treten mengenmäßig als untergeordnete Phasen in der theoretisch berechneten Gemeinschaft der Minerale auf.

Die Unterschiede zwischen den berechneten Gemeinschaften und jenen, welche in den Gesteinen der Grünschieferfazies beobachtet wurden, sind nicht auf Differenzen der Temperatur oder des Gesteins-Wasser-Verhältnisses zurückzuführen. Isotopenuntersuchungen von Sauerstoff (Muehlenbachs, 1972; Spooner et al., 1974) und Arbeiten über die Homogenisierung von Fluideinschlüssen (Spooner and Bray, 1977) haben gezeigt, daß die Metamorphose der Grünschieferfazies hauptsächlich in einem Bereich der Temperatur zwischen 200 bis 350 °C stattfindet. In dem Reykjanes geothermalen System

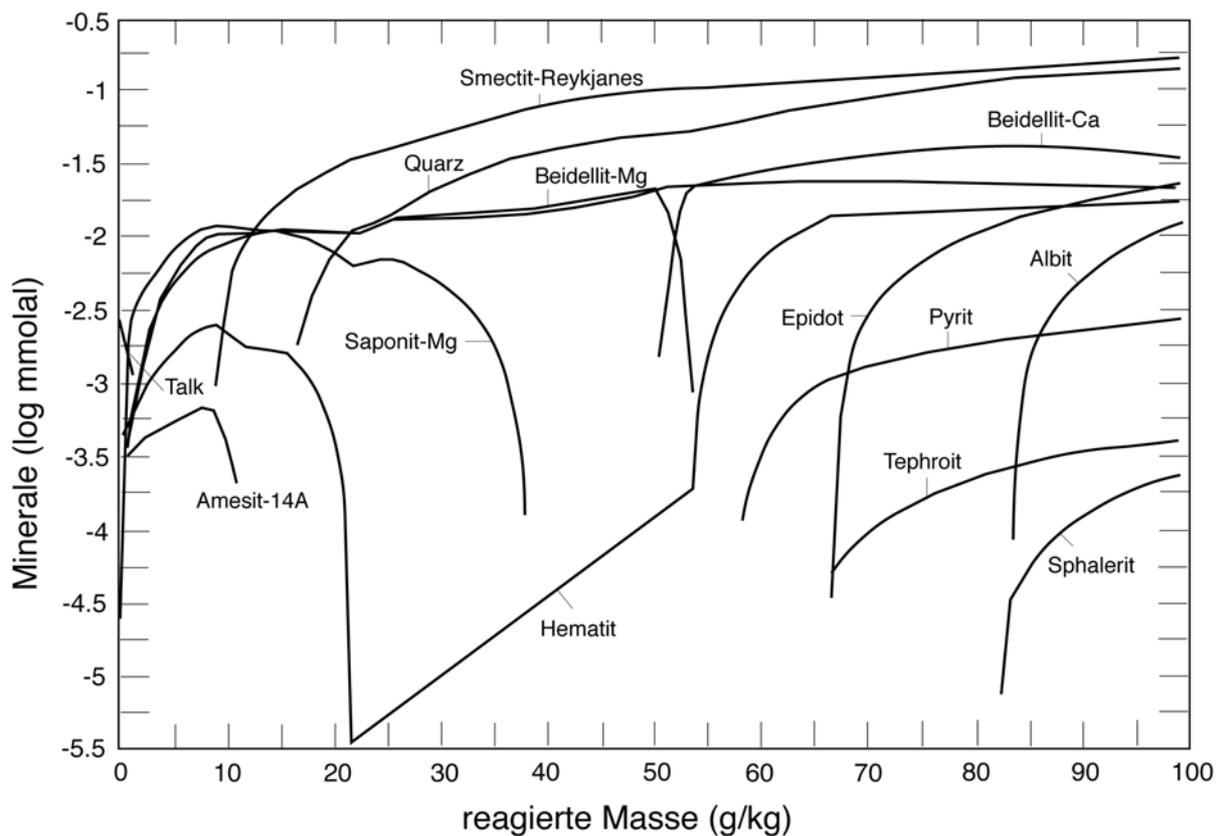


Abbildung 26: Berechnete Massen der Mineralprodukte relativ zu 1 kg H₂O versus Reaktionsfortschritt (Gesteins-Wasser-Verhältnis) bei 300°C und einem Druck nach der H₂O Flüssigkeit-Dampf-Gleichgewichts Kurve

ist Smektit das vorherrschende Produkt der Alteration bis zu 200 °C. Chlorit erscheint auf seine Kosten in einem Intervall von 200 bis 280 °C (Tomasson and Kristmannsdottir, 1972). Humphris und Thompson (1978) behaupten, daß die Grünsteine in zwei Kategorien eingeteilt werden können: chloritreich und epidotreich. Sie schließen, daß die erstgenannte unter Bedingungen eines geringen Gesteins-Wasser-Verhältnis (weil der beobachtete Anstieg an Magnesium eine große Meerwasserquelle impliziert), und die letztere bei hohen Werten dieses Verhältnis gebildet werden.

Die Chlorite treten in den theoretischen Berechnungen in Form des Minerals 14A-Amesit

Tabelle 13: Experimentelle Ergebnisse, Beobachtungen der Metabasalte der Grünschieferfazies und Resultate der theoretischen Berechnung

Theoretische Berechnung	Experimentelle Ergebnisse	Beobachtungen der Metabasalte der Grünschieferfazies	
dominierend Smektite	dominierend Smektite	Mittelatlantischer Rücken	East Pacific Rise
		Chlorit, Epidot, Albit, Aktinolith	Chlorit, Epidot, Albit, Smektit, Vermikulit, Talk

untergeordnet auf (siehe Magnesium).

Das Erscheinen von Epidot bei hohem Gesteins-Wasser-Verhältnis (siehe Abb.28-31) und Temperaturen oberhalb von 150 °C stimmt mit den Beobachtungen und Folgerungen von Humphris und Thompson (1978) über epidotreiche Grünsteine

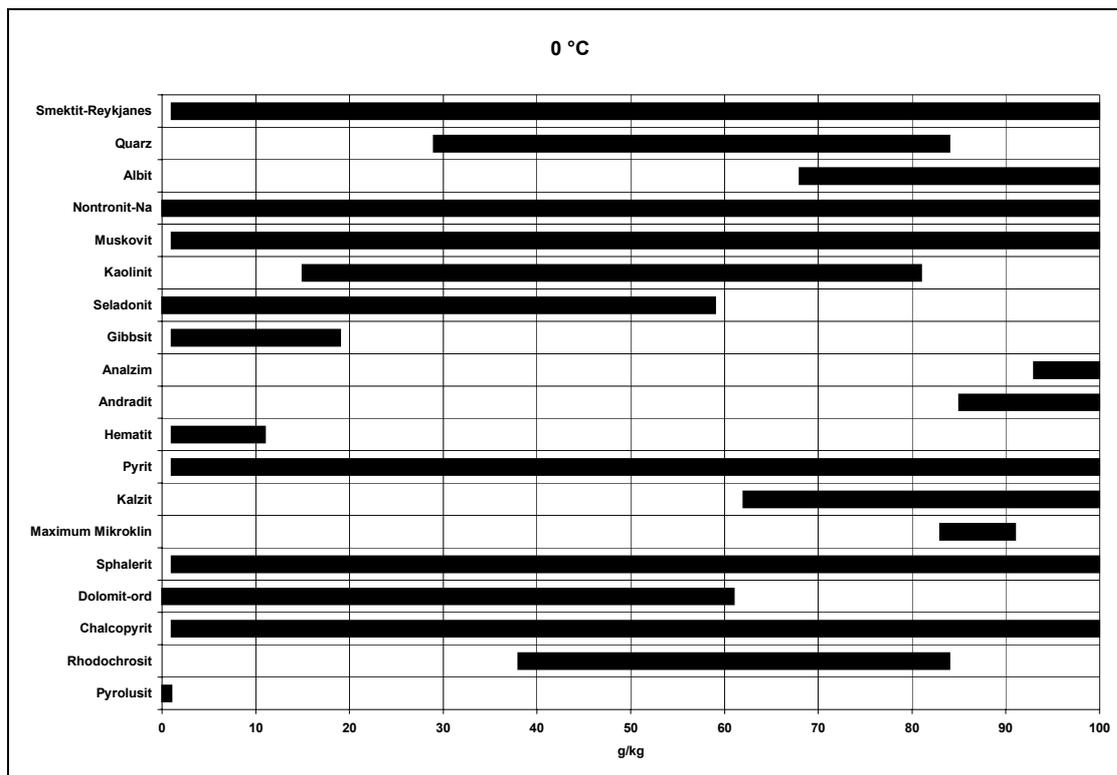


Abbildung 27: Diagramm der Mineralprodukte der Basalt-Meerwasser Reaktion bei 0 °C und einem Druck nach der H₂O Flüssigkeit/Dampf-Gleichgewichts-Kurve. Der Reaktionsfortschritt (Abszisse) wird als Gesteins-Wasser-Verhältnis ausgedrückt.

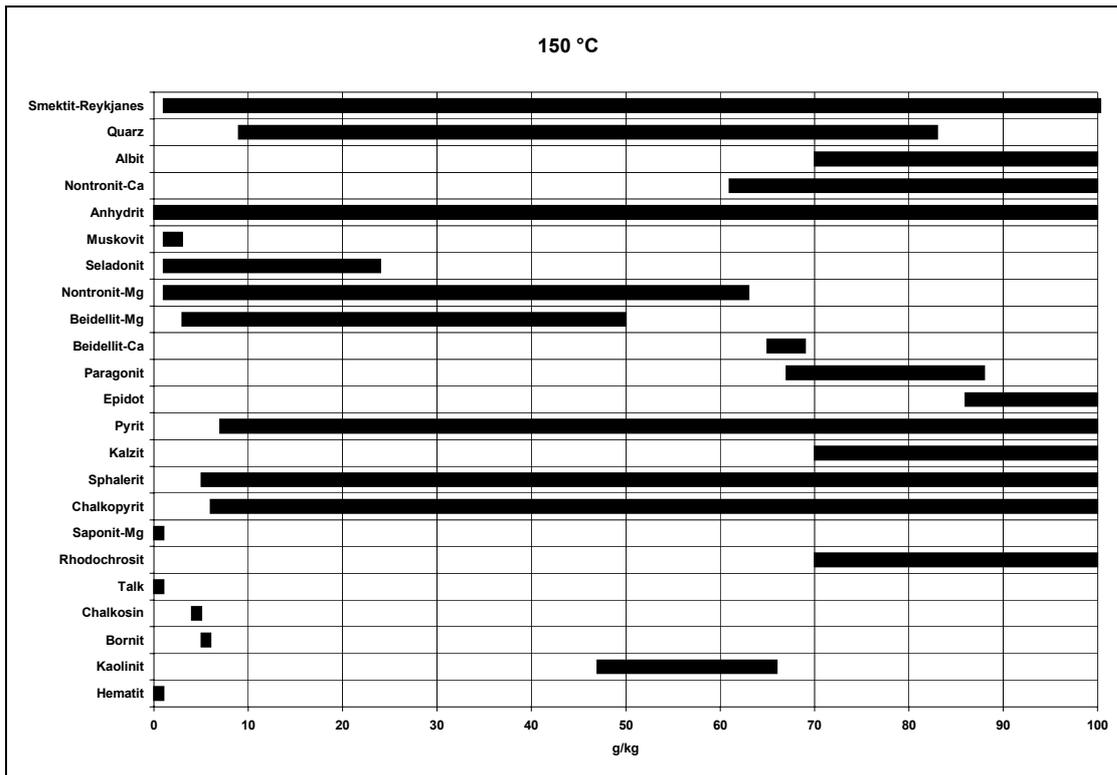


Abbildung 28: Diagramm der Mineralprodukte der Basalt-Meerwasser Reaktion bei 150 °C und einem Druck nach der H₂O Flüssigkeit/Dampf-Gleichgewichts-Kurve. Der Reaktionsfortschritt (Abszisse) wird als Gesteins-Wasser-Verhältnis ausgedrückt.

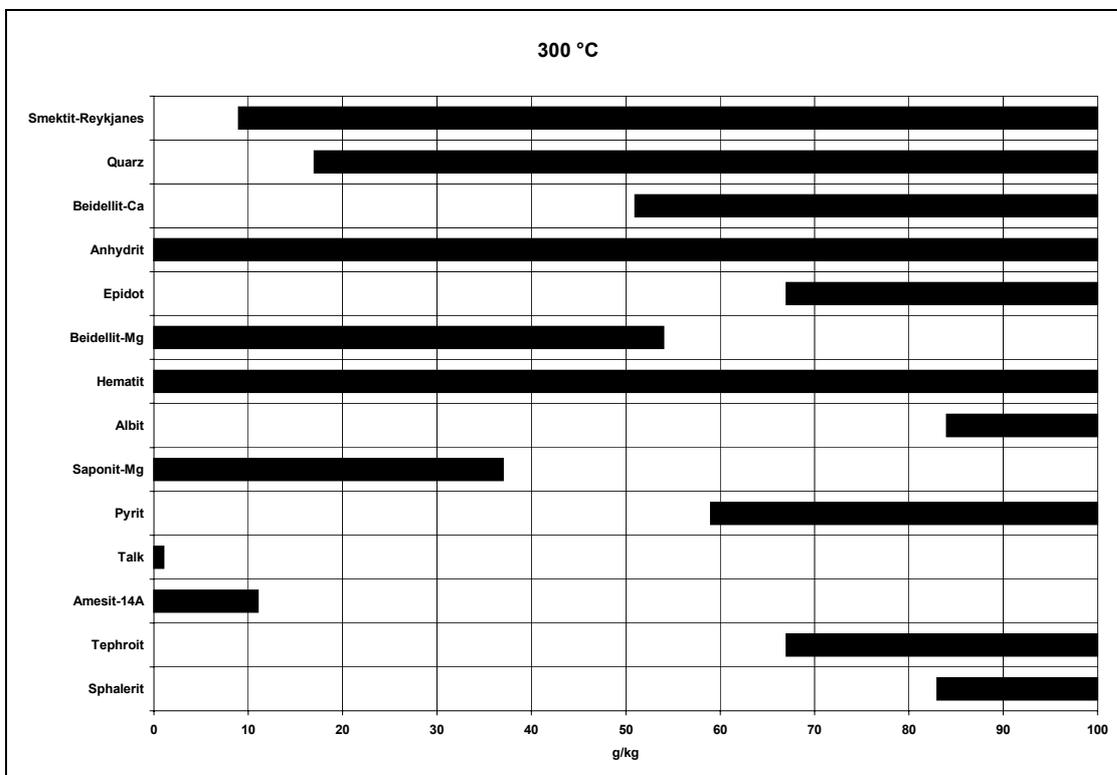


Abbildung 29: Diagramm der Mineralprodukte der Basalt-Meerwasser Reaktion bei 300 °C und einem Druck nach der H₂O Flüssigkeit/Dampf-Gleichgewichts-Kurve. Der Reaktionsfortschritt (Abszisse) wird als Gesteins-Wasser-Verhältnis ausgedrückt.

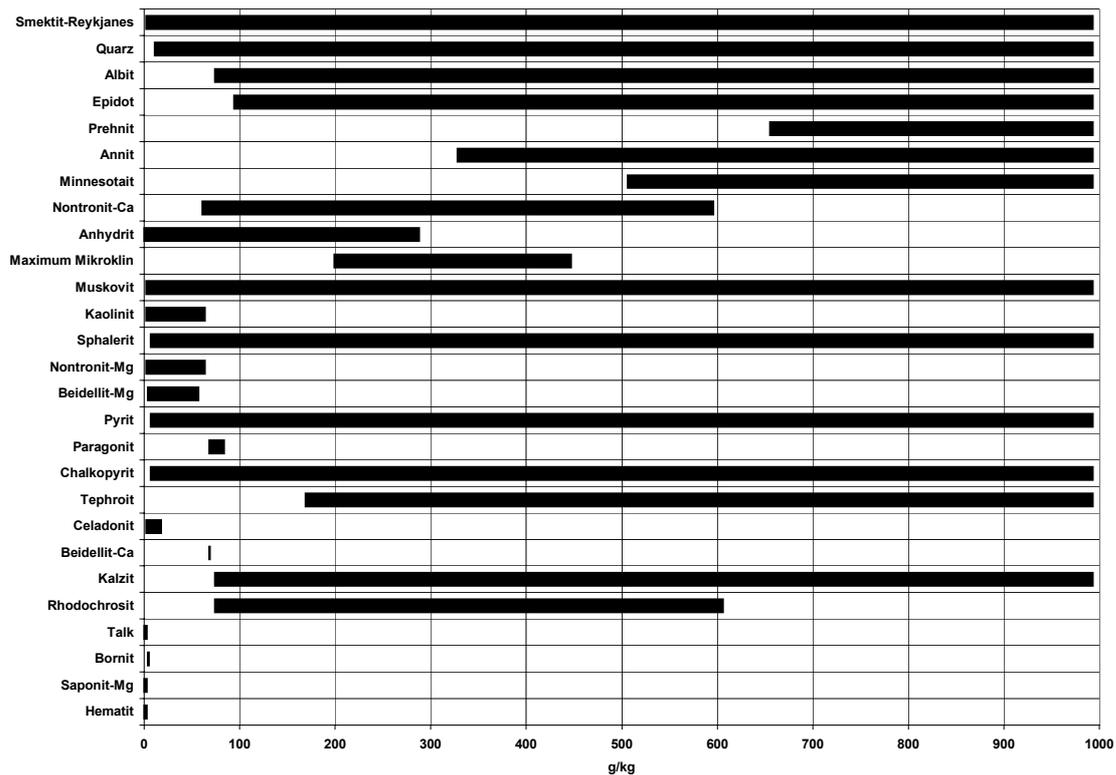


Abbildung 30: Diagramm der Mineralprodukte der Basalt-Meerwasser Reaktion bei 150 °C, einem Druck nach der H₂O Flüssigkeit/Dampf-Gleichgewichts-Kurve und einem Gesteins-Wasser-Verhältnis bis 1kg/1kg.

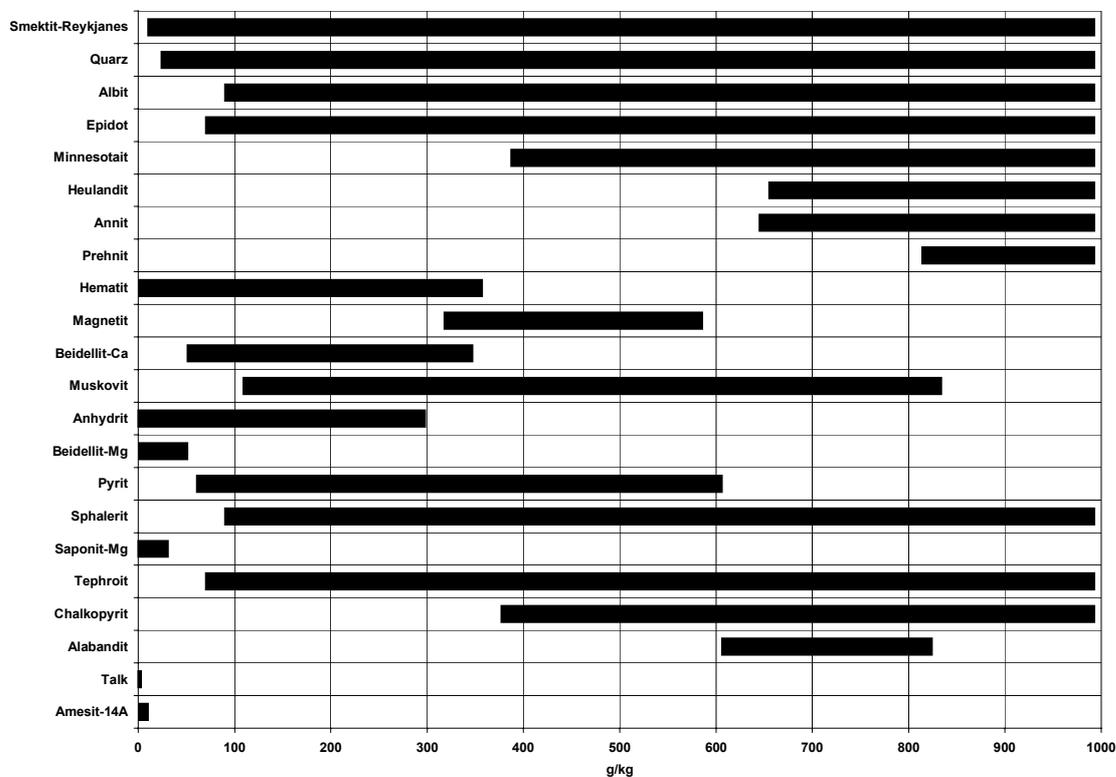


Abbildung 31: Diagramm der Mineralprodukte der Basalt-Meerwasser Reaktion bei 300 °C, einem Druck nach der H₂O Flüssigkeit/Dampf-Gleichgewichts-Kurve und einem Gesteins-Wasser-Verhältnis bis 1kg/1 kg.

überein. Diese Phase macht unter bestimmten Bedingungen einen beachtlichen Teil der berechneten Gemeinschaft der Alteration aus. Smektit bleibt allerdings das dominierende Mineral, so daß ein deutlicher Kontrast zwischen den Ergebnissen der theoretischen Berechnungen und den Arbeiten über gedregte Gesteine bleibt. Auf der anderen Seite wurde Epidot noch nicht in den Laborexperimenten als Produkt beobachtet (Hajash, 1975; Kacandes et al., 1989; Kimura et al., 1997; Seyfried, 1976; Yates and Rosenberg, 1998) vermutlich aufgrund von ungünstigen Kristallisationsbedingungen (Hajash, 1975).

Albit bildet sich auch in den vorhergesagten Alterationsgemeinschaften bei allen Temperaturen und bei einem hohen Gesteins-Wasser-Verhältnis (~70 g/kg und größer) (Abb. 27-31). Tremolit, welcher in den Berechnungen verwendet wurde, tauchte nicht in einer einzigen Berechnung auf. Das Fluid ist innerhalb weniger kcal von der Sättigung des Tremolits in einem engen Bereich des Gesteins-Wasser-Verhältnisses (nahe 100 g/kg) während der Berechnungen bei hoher Temperatur entfernt.

Die festgestellten Differenzen der Mineralogie der Produkte zwischen den gesammelten Metabasalten auf der einen Seite und den Berechnungen und den Laborexperimenten auf der anderen Seite scheinen nicht auf Differenzen der Temperatur und des Drucks, auf den Grad des Erreichens des thermodynamischen Gleichgewichts, oder auf die chemische Gesamtzusammensetzung des reagierenden Systems zurückzuführen zu sein. Vielmehr sind diese wohl eher mit der Tatsache begründet, daß die Reaktion in der ozeanischen Kruste mit einem Fluid zusammenhängt, welches entlang von Fließwegen zirkuliert, Temperaturgradienten durchläuft und Produktminerale zurückläßt. Meerwasser, welches die ozeanische Kruste auf tiefen Niveaus durchdringt, hat wahrscheinlich schon bei geringeren Temperaturen mit einem bedeutenden Teil des Basaltes während des Abstiegs reagiert. Dessen darauffolgende Reaktion mit Basalt in der Tiefe kann daher erwarten lassen, eine etwas unterschiedliche Alterationsgemeinschaft zu bilden, als es von Modellen der Reaktion in geschlossenen und isothermalen Systemen vorhergesagt wird.

Ein Problem ist, daß ein erheblicher Teil der Metamorphose der Grünschieferfazies in der ozeanischen Kruste mit Bedingungen eines hohen effektiven Gesteins-Wasser-Verhältnis verbunden sein kann. Dies wird aus der Folgerung von Humphris und Thompson (1978) für epidotreiche Gesteine und durch das Auftreten von Albit und Epidot bei hohem Gesteins-Wasser-Verhältnis in den theoretischen Berechnungen deutlich. Außerdem haben Gamo et al. (1996) aufgrund der Veränderung verschiedener Parameter (pH, Alkalinität, Fe, K und Sr) darauf hingewiesen, daß das Gesteins-Wasser-Verhältnis in der tieferen Reaktionszone zunimmt. Die Anomalie des Wärmeflusses der jungen ozeanischen Kruste impliziert im

Gegensatz hierzu klar ein sehr geringes effektives Gesteins-Wasser-Verhältnis für die zugehörige Zirkulation des Meerwassers (Wolery and Sleep, 1976).

2.5. Zusammenfassung

Die berechneten Vorhersagen der Reaktion zwischen Basalt und Meerwasser in einem geschlossenen System geben die berichteten experimentellen Daten wieder. Die wesentlichen Diskrepanzen scheinen durch ein nicht vollständiges Gleichgewicht in dem experimentellen System, in besonderem Maße durch das Scheitern der Präzipitation von Quarz bis auf das Gleichgewichtsniveau und durch das anscheinend konservative Verhalten der Redoxformen von Eisen und Schwefel verursacht zu werden. Andere Differenzen sind wahrscheinlich auf Fehler der thermodynamischen Daten zurückzuführen. Basaltglas scheint sich bei hohen Temperaturen homogen zu lösen, so daß der Reaktionsfortschritt der experimentellen Daten bezüglich des Übergangstatus innerhalb eines ausreichend kleinen Bereichs des Gesteins-Wasser-Verhältnisses aus dem beobachteten Magnesiumverlust abgeleitet werden kann. Der Vergleich dieser Daten mit den theoretischen Vorhersagen bestätigt das Vertrauen in ihren Wert. Die Vorhersagen ergänzen das aktuelle Wissen über die Basalt-Meerwasser Reaktion über einen breiteren Bereich der Temperatur und des Gesteins-Wasser-Verhältnisses als er vorher bestand.

Die Berechnungen der Reaktion bei geringer Temperatur zeigen Trends des Massentransfers, die sehr gut mit Arbeiten über die Meeresboden-Verwitterung übereinstimmen. Der Trend für Magnesium ist aber umgekehrt. Die Vorhersagen scheinen ein gültiges Bild davon zu geben, wie sich die Reaktion der Meeresbodenverwitterung auf die Bildung einer stabilen Mineralgemeinschaft auswirkt. Ein großer Teil des Meeresbodens verwittert durch einen vollständig anderen Mechanismus -Palagonitisierung-, wobei Wasser und einige andere Fluidkomponenten in das und einige Gesteinskomponenten aus dem basaltischen Glas diffundieren.

Die gesamten theoretischen Produkte der Mineralgemeinschaften wurden quantitativ durch Smektit dominiert, der mit zunehmender Temperatur und abnehmendem Gesteins-Wasser-Verhältnis saponitischer wurde. Andere Phasen, die erschienen, sind in Tabelle 12 aufgeführt. Die smektitdominierte Mineralogie stimmt sehr gut mit den Ergebnissen der geschlossenen Systeme der Laborexperimente überein, aber unterscheidet sich deutlich von der Mineralogie in ozeanischen Grünsteinen (hauptsächlich Chlorit, Epidot, Albit und Aktinolit). Diese mineralogischen Unterschiede sind nicht auf Differenzen des Drucks und der Temperatur

zurückzuführen, sondern vielmehr auf die Tatsache, daß die Reaktion in einem geschlossenen System keine so gute Annäherung an die Natur ist, die in einem offenen „flow-through“ - System mit Temperaturgradienten auftritt. Bessere theoretische Modelle sollten dieser Tatsache Rechnung tragen.

Die Berechnungen des geochemischen Flußes, der mit der Verwitterung und der hydrothermalen Alteration ozeanischer Kruste assoziiert ist, zeigen an, daß diese Prozesse sowohl für den ozeanischen als auch exogenen Haushalt einiger Elemente, wie Mg, K und Ca wichtig sind. Diese Prozesse unterstützen außerdem wichtige Einträge von Metallen, wie Eisen, Mangan, Kupfer und Zink in die Ozeane und in die metalltragenden pelagischen Sedimente.

3. Abkühlung des Fluids der Temperatur von 300 °C (s. oben) während des Aufstiegs in einem geschlossenen System

3.1. Einleitung

Um das Potenzial einer Lösung, die von der Meerwasser-Basalt Reaktion abgeleitet wurde, massive sulfidische Erze abzulagern, zu untersuchen, kann die bei einem bestimmten Gesteins-Wasser-Verhältnis berechnete wässrige Phase von den Feststoffen der numerischen Grünsteinfazies getrennt und abgekühlt werden. Zahlreiche Forscher haben vorgeschlagen, daß das Abkühlen heißer hydrothermalen Fluide beginnt, 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 Meerwasser auf. Die konduktive Abkühlung des hydrothermalen Fluids wird in diesem Kapitel durch die einfache Abkühlung betrachtet (siehe unten). Die Beimischung von Meerwasser wird in den folgenden Kapiteln untersucht (siehe Kapitel 4 und 5). 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 und Drücken verändert werden.

Um die experimentellen Ergebnisse und Beobachtungen der genannten Wissenschaftler zu unterstützen und den Einfluß der Temperatur auf die Löslichkeit der Haupt-, Neben-, Spurenelemente, besonders der Metalle, und der mit den hydrothermalen Fluiden koexistierenden Minerale darzustellen, wurde ein chemisches Reaktionspfadmodell zur