

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

Tabelle 14: Zusammensetzung des hydrothermalen 300 °C-Fluids am Ende der oben berechneten isothermalen Reaktion zwischen dem OIB-Basalt und Meerwasser (bis zu einem Gesteins-Wasser-Verhältnis von 1/10) in einem geschlossenen System mit einem Druck nach der H<sub>2</sub>O Wasser-Dampf-Sättigungskurve und des Meerwassers bei 4°C und 1.013 bar, welches in den theoretischen Berechnungen der Basalt-Meerwasser Reaktion verwendet wurde (Drever, 1988; Mottl and McConachy, 1990; Von Damm et al., 1985)

<b>Hydrothermales Fluid der Reaktionszone (300 °C)</b>		<b>Meerwasser (4°C)</b>
<b>Konzentration (mmolal)</b>		
Na <sup>+</sup>	517	480
K <sup>+</sup>	19.3	10.1
Ca <sup>++</sup>	19.1	10.5
Cl <sup>-</sup>	559	559
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>		2.4
CO <sub>2</sub>	2.4	
H <sub>2</sub> S	2	~ 0
SiO <sub>2</sub>	7.6	0.17
Fe <sup>++</sup>	2.2	0.001
<b>Konzentration (µmolal)</b>		
Al <sup>+++</sup>	2.5	0.005
Mn <sup>++</sup>	474	0.001
Cu <sup>+</sup>	838.6	0.007
Zn <sup>++</sup>	993.3	0.01
∑S (aq)	18.1	29.5 (mmolal)
Mg <sup>++</sup>	6.6	54.5 (mmolal)
log f O <sub>2</sub>	-30.6	0,2
O <sub>2</sub> (aq)		123
pH	5.2	7.8 (25°C)
		8.1 (4°C)

Abkühlung eines hydrothermalen Fluids ohne Wechselwirkung mit dem Meerwasser berechnet. Die Technik, um die Abkühlung zu berechnen, besteht daraus, eine spezifische Gesamtzusammensetzung des Fluids (abgeleitet aus einem bestimmten Gesteins-Wasser-Verhältnis) auszuwählen und schrittweise die Temperatur zu senken, wobei eine heterogene Berechnung des Gleichgewichts nach jedem Temperaturschritt durchgeführt wird. Die

thermodynamischen Daten der Minerale und wässrigen Spezies, die für diese Berechnung verwendet wurden, stammen aus der schon besprochenen Datenbank (siehe thermodynamische Datensätze).

Ausgehend von dem chemischen System, welches am Ende des isothermalen und geschlossenen Modells der Basalt-Meerwasser Reaktion bei 300 °C bestand (siehe Tab.14), werden diese charakteristischen Größen der Fluidchemie verwendet, um die Zusammensetzung des initialen Fluids zu Beginn der Abkühlung festzulegen. Hierbei wird die Mineralgemeinschaft, welche während des isothermalen Modells bei 300 °C gemeinsam mit dem Fluid koexistierte, entfernt, ähnlich wie ein bestimmtes Volumen des Fluids, welches vor dem Aufstieg zum Meeresboden die Zone dieser Temperatur verläßt, die Präzipitate, welche in der Reaktionszone ausfallen, zurückläßt. Außerdem werden analog zu dem natürlichen Prozess die Minerale, welche während dem Aufstieg und der Abkühlung in dem Aufstiegskanal ausfallen, in der theoretischen Berechnung nach der Präzipitation von der Lösung separiert. Dies geschieht in der Form eines offenen System nach dem „Flow-through“ Modell, das heißt, am Ende jedes Schrittes der Berechnung des Reaktionspfades werden die ausgefallenen Minerale aus dem Fluid entfernt und können in den darauffolgenden Schritten des Reaktionspfades nicht mehr mit der Lösung reagieren.

Das initiale Fluid besitzt vor der Abkühlung einen reduzierenden Redoxstatus ( $\log fO_2 = -31$ ) und einen pH-Wert von 5,2 bei einer Temperatur von 300 °C und einem Druck von 86 bar nach der H<sub>2</sub>O-Wasser-Dampf-Sättigungskurve (siehe Tab.14). In diesem Abschnitt wird die Abhängigkeit des Massentransfers und der Fluidzusammensetzung von der Temperatur diskutiert, und Veränderungen der Fluidchemie und der komplementären Präzipitate werden mit ausgewählten experimentellen Daten und Analysen von Gesteinen aus der Literatur verglichen.

### 3.2. Veränderung des Massentransfers, der Fluidzusammensetzung und der Mineralgemeinschaft

Magnesium: Die Konzentration von Magnesium ändert sich während der Abkühlung von einer Temperatur bei 300 °C auf 2°C nicht. Nach der isothermalen Reaktion mit Basalt bei 300 °C (siehe Tab.14) ist die Konzentration des Magnesiums im Vergleich zu der ursprünglichen Konzentration des Meerwassers (54 mmolal) deutlich verarmt. Es formen sich auf dem Weg des Reaktionspfades die Minerale Amorphe Kieselsäure, Pyrit, Kovellin, Bornit, Ca-Beidellit und Zinkblende (siehe Abb.32). Keines dieser Minerale wird von Magnesium aus

der Lösung aufgebaut, daher verändert sich diese Komponente während der Abkühlung nicht. Dieses Ergebnis stimmt mit den Arbeiten zahlreicher Wissenschaftler (Humphris et al., 1998; Ishibashi et al., 1994; Magenheim et al., 1992; Shikazono et al., 1995; Sturz et al., 1998) überein, welche am Meeresboden austretende hydrothermale Fluide analysiert haben und nachwiesen, daß diese Fluide fast vollständig an Magnesium verarmt sind.

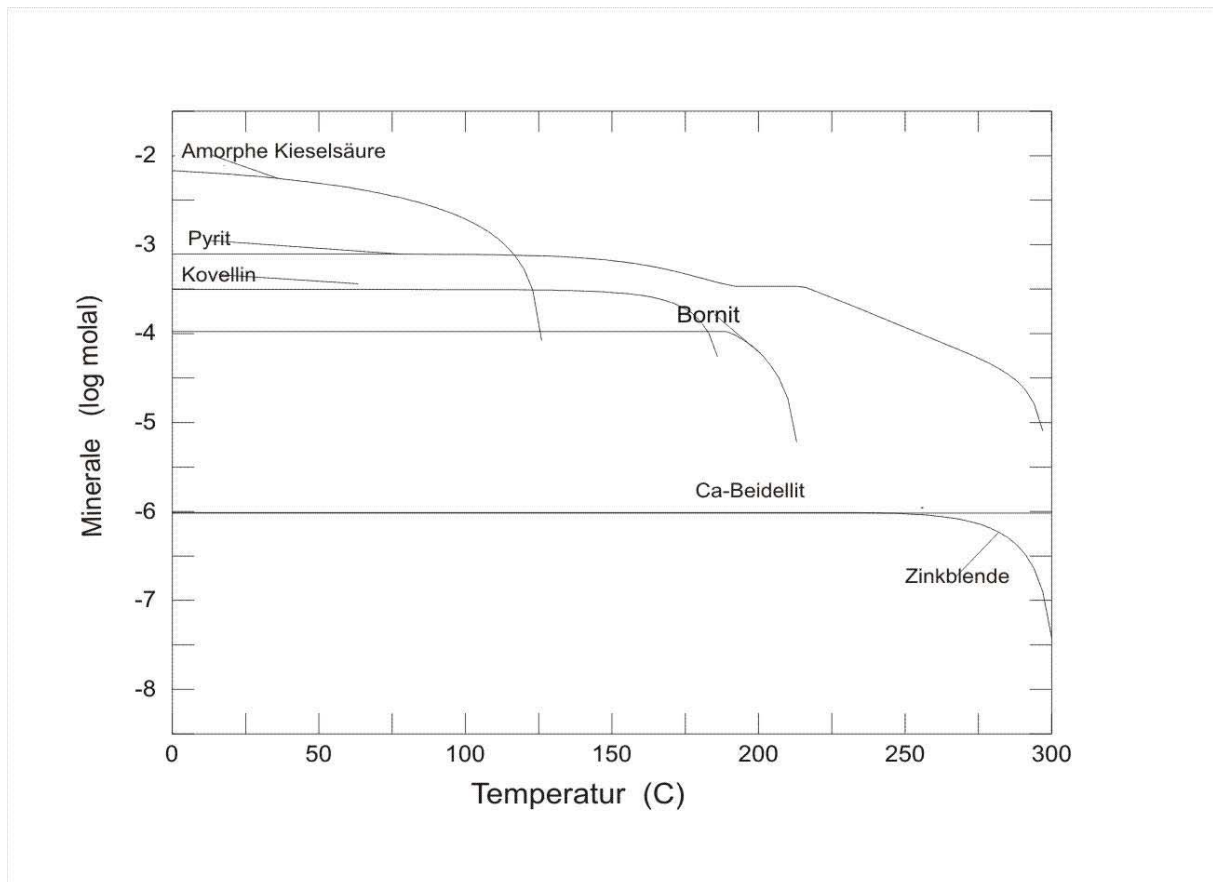


Abbildung 32: Die Konzentration (log molal) der Präzipitate während der Abkühlung der Temperatur des hydrothermalen Fluids von 300 auf 0 °C.

Kalzium: Die Konzentration des Kalziums in der Lösung ändert sich während der Abkühlung sehr gering. Nach der isothermalen Reaktion mit Basalt bei 300 °C (siehe Tab.14) ist die Konzentration des Kalziums im Vergleich zu der ursprünglichen Konzentration des Meerwassers (10.5 mmolal) deutlich angereichert.

Kalium: Kalium verändert seine Konzentration in der Lösung nicht, dieses bleibt unverändert bei dem initialen Gehalt vor der Abkühlung von 19 mmolal (siehe Tab.14). Dies ist analog zu Magnesium und Kalzium damit zu begründen, daß während der Abkühlung keine Minerale ausfallen, welche Kalium enthalten. Humphris et al. (1998) haben in dem

untersuchten Bereich der paragonitisierten chloritreichen Gemeinschaft der Minerale, (in der vertikalen Sequenz oberhalb derjenigen der Chloritisierung), Reaktionen mit einem an

Tabelle 15: Die Mineralgemeinschaft, die nach der thermodynamischen Berechnung während der Abkühlung abgelagert wird

Minerale	Anteil in %
Amorphe Kieselsäure	84,92
Pyrit	9,81
Kovellin	3,93
Bornit	1,32
Ca-Beidellit	1,22 e <sup>-2</sup>
Zinkblende	1,20 e <sup>-2</sup>

Alkalien angereicherten Fluid, welches vermutlich ähnlich der Lösung der Berechnung ist, abgeleitet. Nach diesen Ergebnissen wurden nur kleine Beträge von Kalium aus der Lösung in das alterierte Gestein transportiert. Nur eine geringe Zunahme an Kalium ergibt sich nach Humphris et al. (1998) auch in den Gesteinen des Bereiches der Silifizierung oberhalb der Paragonit-Zone. Die Ergebnisse der theoretischen Berechnung weisen im Vergleich mit diesen keine Verarmung des Kaliums in der Lösung auf. Bei der Betrachtung der Sättigungsindizes zeigen allerdings das Mineral Muskovit (Q/K = 0.2) und neben diesem die Phasen des K-Beidellit (Q/K = 0.15), Alunit (KAl<sub>3</sub>(OH)<sub>6</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>) und Kaliumfeldspat Werte, welche fast die Sättigung erreichen. Aus diesem Grund kann eine sehr geringe Änderung der Energie des betrachteten Systems zur Sättigung der genannten Minerale, besonders des Muskovits, und Ausfällung einer oder mehrerer dieser Phasen führen.

Natrium: Auch Natrium verändert seine Konzentration in der Lösung während dem Reaktionspfad der Abkühlung nicht (siehe Tab.14). Es werden keine Minerale, welche Natrium enthalten während der Abkühlung präzipitiert. Das nahezu konservative Verhalten von Natrium, Kalium und Kalzium während der theoretisch berechneten Abkühlung stimmt mit den Analysen der beprobten Fluide des NGS (North Galapagos Spreading Center) zwischen 1979 und 1985 und MARK-2 und MARK-1 überein und ist konsistent mit einem Wärmeverlust in einem Aufstiegsweg, welcher keine Reaktion mit dem umgebenden Gestein ermöglicht (Seewald and Seyfried-Jr, 1990).

Natrium verhält sich in den Ergebnissen von Humphris et al. (1998) ähnlich wie Kalium und zeigt eine Diskrepanz zu der theoretischen Vorhersage, weil es in geringen Beträgen sowohl

von dem Gestein des Bereiches der Paragonitisierung als auch der Silifizierung aufgenommen wird. Die Sättigungsindizes der Mineralphasen K-Beidellit ( $Q/K = 0.4$ ) und Paragonit ( $Q/K = 0.1$ ) liegen ähnlich nahe an der Sättigung; ebenso trifft hier zu, daß eine geringfügige Veränderung des thermodynamischen Systems, wie der einer einzelnen oder mehrerer Komponenten der Lösung, der thermodynamischen Daten der wässrigen Spezies oder festen Phasen, die Sättigung und Präzipitation von K-Beidellit oder/und Paragonit ergeben kann.

Silikat: Das Silikat der Lösung wird während der Abkühlung nahezu vollständig entfernt. Am Ende der Abkühlung beträgt die Konzentration des wässrigen  $\text{SiO}_2$  25  $\mu\text{molal}$ . Im Verhältnis zu der gesamten ausgefallenen Mineralgemeinschaft beträgt der Anteil der amorphen Kieselsäure 69.67 % (siehe Tab.14). Diese Verarmung des Silikates ist mit der Präzipitation der Minerale Amorphe Kieselsäure und äußerst untergeordnet Ca-Beidellit zu erklären, weil die Löslichkeit des wässrigen Silikates mit sinkender Temperatur abnimmt. Diese Mineralphasen bilden sich ab Beginn der Abkühlung bei 300 °C und die Menge nimmt bis zu dem Ende der Abkühlung zu. So haben sich bei der Endtemperatur von 0 °C 6.75 mmolal Amorphe Kieselsäure gebildet, die Menge des ausgefallenen Ca-Beidellit liegt an dieser Stelle vier Größenordnungen unterhalb des Quarzes. Fast der gesamte Gehalt des initial gelösten Silikates aus der Reaktionszone (siehe Tab.14) baut während der Abkühlung zunehmend die ausgefallene Mineralphase Amorphe Kieselsäure auf und ist in der Lösung am Ende der Abkühlung nahezu vollständig verarmt.

Nach verschiedenen Forschungsergebnissen (Arnorsson, 1975; Gunnarsson and Arnorsson, 2000; Helgeson, 1978; Seewald and Seyfried-Jr, 1990) kann angenommen werden, daß hydrothermale Wässer in Systemen mittelozeanischer Rücken wässrige Silikatgehalte besitzen, welche der Quarzlöslichkeit ziemlich gleich sind. Die Annahme des Gleichgewichts zwischen Quarz und der Lösung in der theoretischen Berechnung stimmt daher sehr wahrscheinlich mit den Fluiden hydrothermalen Systeme der Rücken überein. Humphris et al. (1998) haben in dem Stockwerk unterhalb des aktiven hydrothermalen Austritts des TAG in dem Bereich der Chloritisierung des Basaltes Quarz als Produkt der Reaktion zwischen Basalt und einem hydrothermalen Fluid festgestellt (siehe Berechnung von Wechselwirkungen zwischen Basalt und Meerwasser, Silikat). Diese Resultate von Humphris et al. (1998) stimmen sehr gut mit der isothermalen Berechnung der Wechselwirkung von Basalt und Meerwasser (siehe dort) überein. Das in der Reaktionszone an Silikat angereicherte hydrothermale Fluid, das Verhältnis der Silikatkonzentration des ursprünglichen Meerwassers zu derjenigen des hydrothermalen Fluids der Reaktionszone beträgt etwa 1/44, sorgt daher für

die Ausfällung des Silikates der Lösung sowohl in der Reaktionszone unter zunehmendem Gesteins-Wasser-Verhältnis (siehe Wechselwirkungen zwischen Basalt und Meerwasser, Silikat) in Form von Quarz als auch während der Abkühlung dieses Fluids auf dem Weg des Aufstiegs in Form von amorphem Silikat.

Martin und Lowell (2000) haben die Präzipitation des Quarzes aus einem hochtemperierten hydrothermalen Fluid während einem bruchkontrollierten Aufstieg in dem Bereich der ozeanischen Rücken unter dem Aspekt des Gleichgewichts versus linearer Kinetik untersucht. Nach ihren Ergebnissen (Martin and Lowell, 2000) können Fluidkanäle hydrothermaler Systeme mit hohen initialen Permeabilitäten, so wie „black-smoker“-artige Systeme, über einige Dekaden bestehen, ohne daß diese durch die Ausfällung des Silikats stark verdichtet werden, vorausgesetzt, man berücksichtigt die Kinetik der Silikatpräzipitation. Unter Berücksichtigung der Thermodynamik der Präzipitation des Silikates haben Martin und

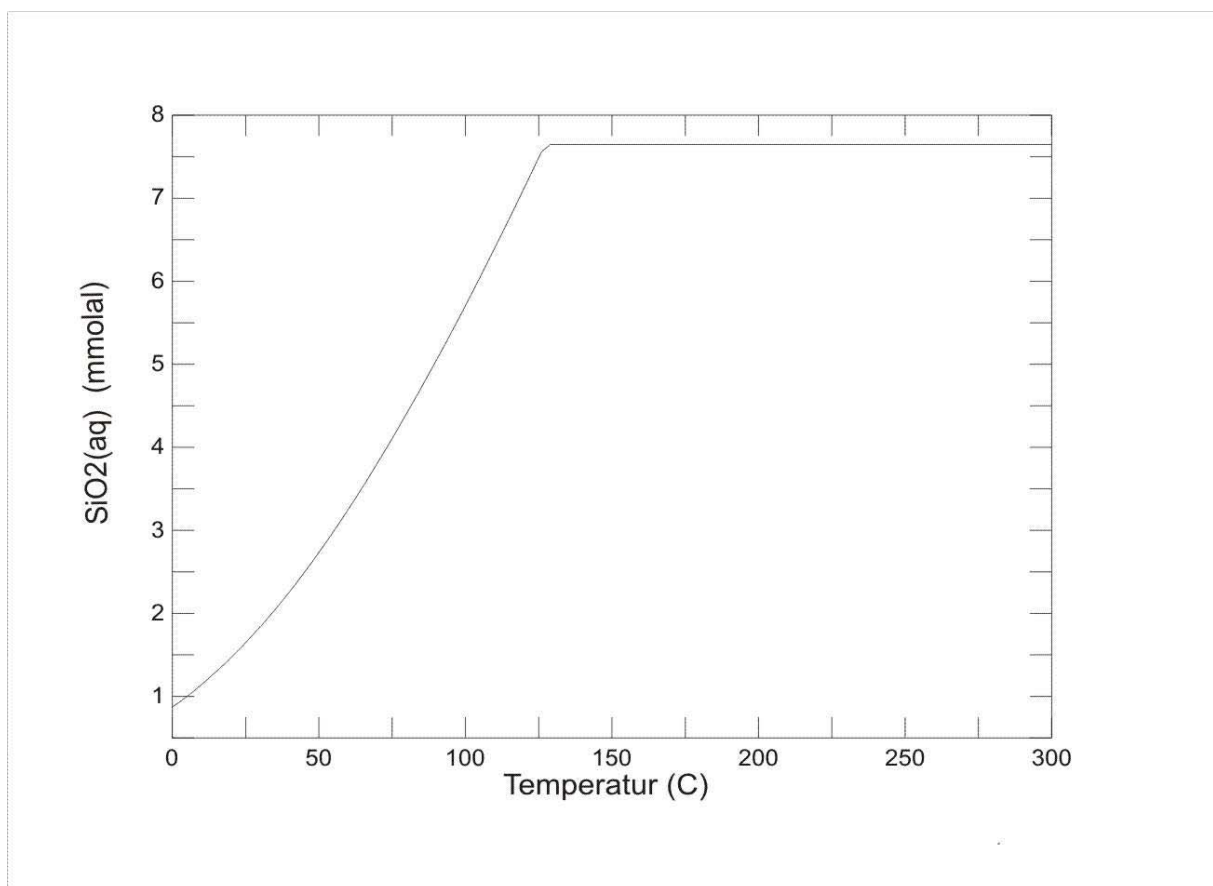


Abbildung 33: Die Konzentration der gelösten SiO<sub>2</sub>(aq)-Komponente während der Abkühlung der Temperatur des hydrothermalen Fluids von 300 auf 0 °C.

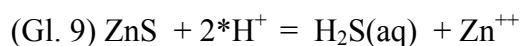
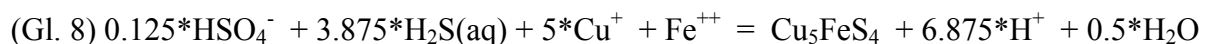
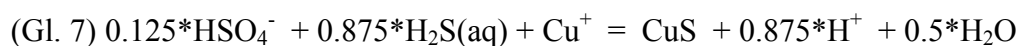
Lowell (2000) festgestellt, daß die Verdichtung der Fluidkanäle innerhalb einiger Monate abgeschlossen sein kann.

ΣS: Der Gehalt der Schwefelkomponente der Lösung (ΣS) nimmt bis zu einer Temperatur von etwa 100 °C deutlich ab und verändert sich unterhalb dieser Temperatur fast nicht mehr. Während der Abkühlung sinkt vor allem die Löslichkeit der Minerale Pyrit, Kovellin, Bornit und Zinkblende. Die signifikante Verarmung der Schwefelkomponente des Fluids ist durch die Ausfällung von Pyrit, welcher nahe der Temperatur von 298 °C eintritt, und untergeordnet Kovellin und Bornit, welche sich etwa bei 190 und 220°C bilden, sowie die sehr untergeordnete Präzipitation von Zinkblende bei einer Temperatur von 300 °C zu erklären. Pyrit besitzt einen prozentualen Anteil an der gesamten ausgefallenen Mineralgemeinschaft

Tabelle 16: Die Bereiche der Temperatur, in denen die sulfidischen Minerale während der Abkühlung stabil sind

<b>Minerale</b>	<b>Formel</b>	<b>Temperatur</b>
Pyrit	FeS <sub>2</sub>	≤298
Kovellin	CuS	≤190
Bornit	Cu <sub>5</sub> FeS <sub>4</sub>	≤220
Zinkblende	ZnS	≤300

von etwa 10, Kovellin von 4, Bornit von 1 und Zinkblende von 0,01 % (siehe Tab.15). Der wässrige Schwefel liegt zu Beginn der Abkühlung bei 300 °C dominierend als HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> und als H<sub>2</sub>S vor (siehe Abb.36). Mit zunehmender Abkühlung werden diese Spezies abgebaut und vorwiegend die Spezies SO<sub>4</sub><sup>-</sup> und NaSO<sub>4</sub><sup>-</sup>, und untergeordnet CaSO<sub>4</sub> gewinnen an Stabilität. Die Präzipitation von Pyrit, Kovellin, Bornit und Zinkblende ist wesentlich nach den Reaktionen



an diesem Prozeß beteiligt. Nach diesen Reaktionen reichern sich mit der Ausfällung dieser Sulfide H<sup>+</sup>-Ionen in der Lösung an (siehe auch pH-Wert), während die Spezies HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> und H<sub>2</sub>S(aq) verbraucht werden. Bemerkenswert ist der Vergleich der Speziation des Sulfates der oben durchgeführten Erwärmung des Meerwassers (siehe Meerwasser als hydrothermales Fluid) und derjenigen des Fluids aus der Reaktionszone. Das Fluid des ursprünglichen



Meerwassers (siehe Tab.5) ist nach der Reaktion mit Basalt in der Reaktionszone an Magnesium und Sulfat stark verarmt, dagegen an den Erdalkali- und Alkali-Elementen wie Natrium, Kalium und Kalzium, sowie den Spurenmetallen wie Eisen, Zink, Kupfer und Mangan angereichert (siehe Tab.14). Neben den dominierenden Sulfatspezies  $\text{SO}_4^-$  und  $\text{NaSO}_4$  gewinnen während dem Pfad der Abkühlung die Spezies  $\text{CaSO}_4$  und  $\text{MnSO}_4$  an Konzentration, der Gehalt des  $\text{CaSO}_4$  ist aber aufgrund der vorhergehenden Sulfatreduktion deutlich geringer als in dem ursprünglichen Meerwasser. Die Spezies des  $\text{MnSO}_4$ , welche unter den Bedingungen der Erhitzung des Meerwassers nicht existierte, ist in dem abkühlenden hydrothermalen Fluid mit etwa ein  $\mu\text{molal}$  angereichert.  $\text{MgSO}_4$  ist in dem ursprünglichen Meerwasser mit einigen  $\text{mmolal}$  konzentriert, dieser Gehalt unterscheidet sich deutlich von demjenigen des aufsteigenden Fluids, dieser beträgt etwa vier bis fünf Größenordnungen weniger.

Nach Humphris et al. (1998) wird Schwefel sowohl in dem Bereich der Chloritisierung als auch der Paragonitisierung in dem Gestein angereichert und besonders stark ist die Aufnahme dieses Elementes in dem obersten Bereich der Silifizierung. Aus diesem Grund stimmen die Ergebnisse der thermodynamischen Berechnung mit den genannten Resultaten überein.

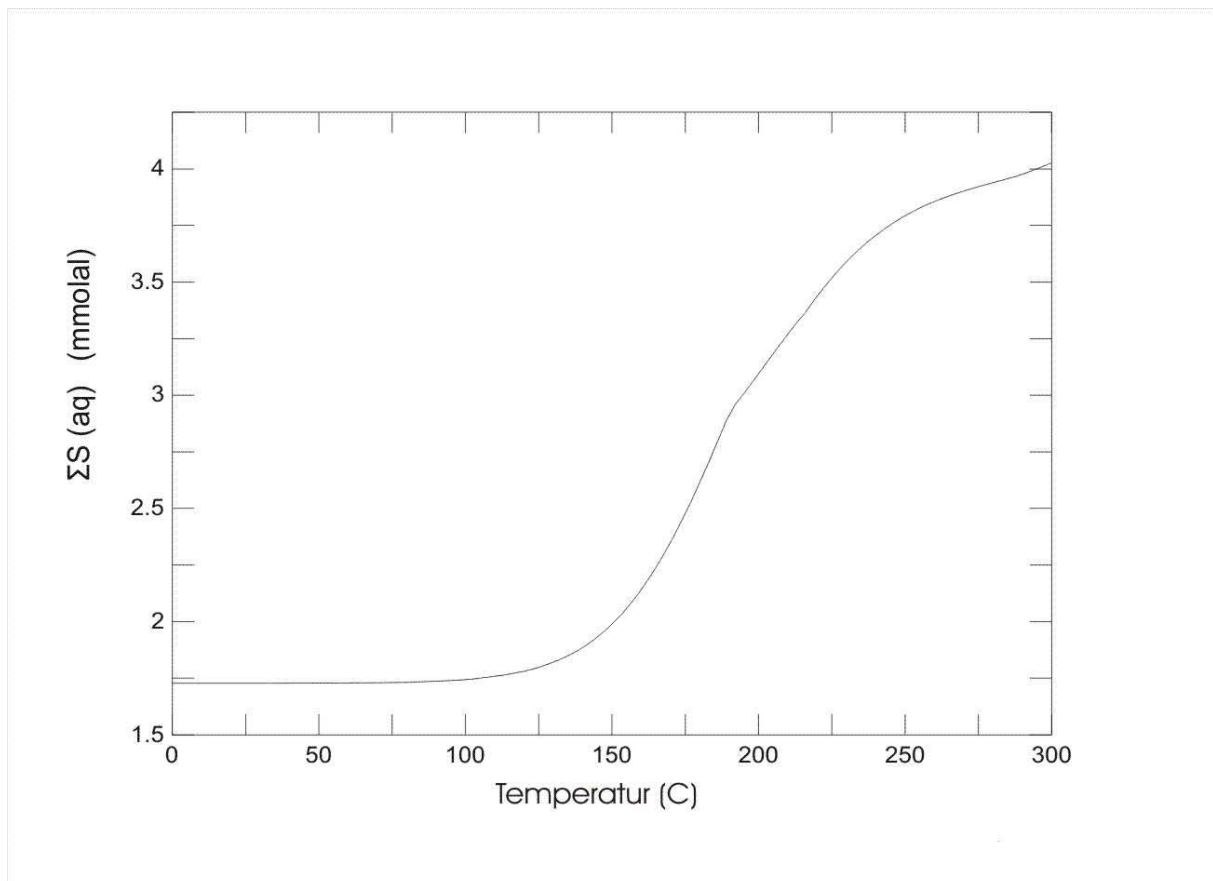
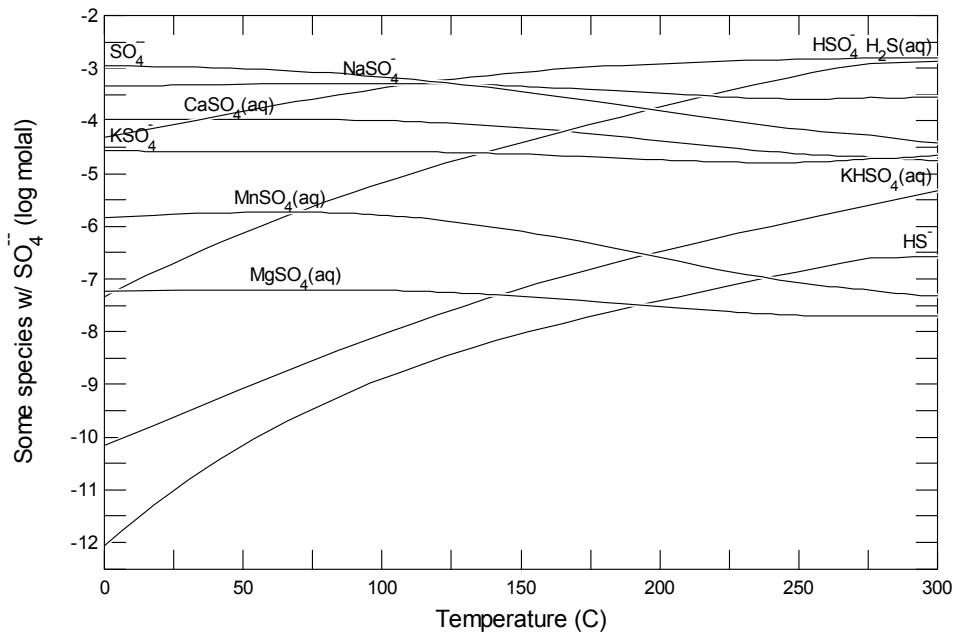


Abbildung 34: Die Konzentration der gelösten  $\Sigma\text{SO}_4$ -Komponente während der Abkühlung der Temperatur des hydrothermalen Fluids von 300 auf 0 °C.

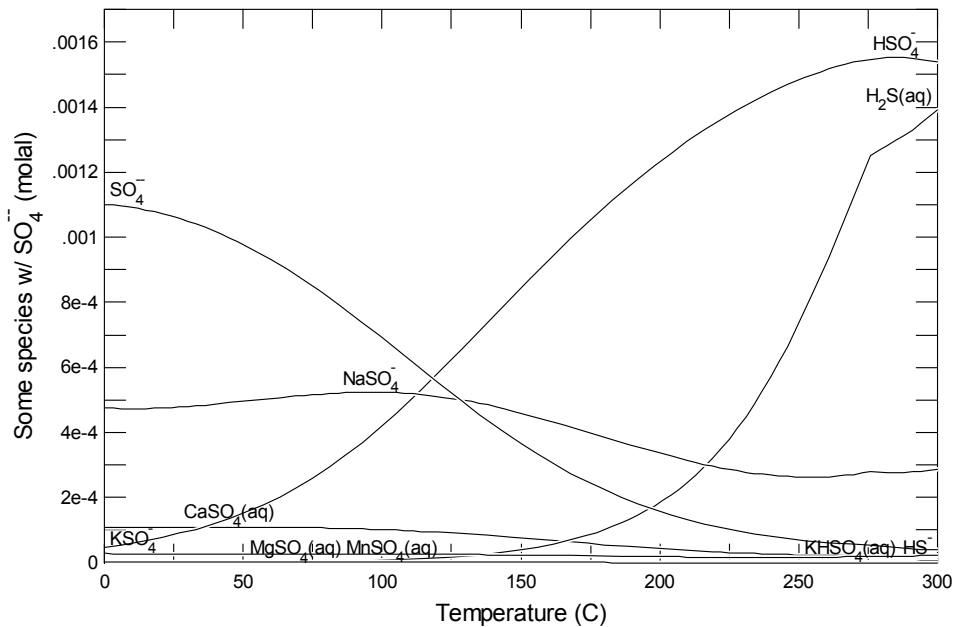
$\Sigma\text{CO}_2$ : Die wässrige Komponente des Kohlendioxids bleibt während der Abkühlung unverändert, ähnlich wie diese Komponente des Fluids bei der isothermalen Reaktion in der Reaktionszone nahezu auf dem Niveau des Tiefseewassers blieb (siehe Tab.14). Während der Abkühlung wächst die Löslichkeit der Minerale, welche von Karbonat aufgebaut werden, vor allem der Mineralphasen Aragonit, Kalzit und Dolomit; dies sorgt für eine Konstanz des  $\text{CO}_2$  der Lösung bei dem Aufstieg. Dominiert wird diese Komponente von der Spezies  $\text{CO}_2$  auf dem gesamten Reaktionspfad der Abkühlung,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}$  und  $\text{CO}_3$  sind um einige Größenordnungen geringer konzentriert.

Chloride: Die wässrigen Chloride dominieren als Anionen das betrachtete System und allgemein in Basalt-Meerwasser-Systemen; sie verhalten sich konservativ. Viele Untersuchungen heißer Austrittsfluide ergaben gelöste Chlorkonzentrationen, welche Werte auf dem Niveau des Meerwassers oder nahe bei diesem zeigten (Von Damm et al., 1985), aktuellere Proben zeigen auch eine größere Chlorvariabilität (30 bis 200 % der Chlorkonzentration des Meerwassers) (Von-Damm, 1987; Bowers, 1988; Campbell, 1988). Aufgrund des Einflusses des Chlors auf die Bildung wässriger Metallionenkomplexe, die Ionenstärke und den Ladungshaushalt, kann die Veränderung der gelösten Konzentration des Chlors in tiefgreifender Veränderung der Minerallöslichkeit resultieren, in der theoretischen Berechnung der Abkühlung verhält dieses sich aber wie gesagt konservativ.



Paul Foellbach Mon Nov 12 2001

Abbildung 35: Die Konzentrationen (log mmolal) der wesentlichen schwefeltragenden Spezies der Lösung während der Abkühlung der Temperatur des hydrothermalen Fluids von 300 auf 0 °C.



Paul Foellbach Mon Nov 12 2001

Abbildung 36: Die Konzentrationen (mmolal) der wesentlichen schwefeltragenden Spezies in der Lösung während der Abkühlung der Temperatur des hydrothermalen Fluids von 300 auf 0 °C.

Redoxstatus und Sauerstofffugazität: Die Berechnungsergebnisse der Sauerstofffugazität sind in Abbildung 37 dargestellt. Das Hauptereignis ist der äußerst starke Fall dieses Parameters. Dies hängt damit zusammen, daß H<sub>2</sub>S auf dem Reaktionspfad oxidiert wird, außerdem damit, daß die in der Reaktionszone mobilisierten Metalle, vor allem Eisen und Kupfer, auf dem Weg der Abkühlung als Sulfide präzipitiert werden (siehe Eisen, Kupfer und SO<sub>4</sub>). Hierbei wird vor allem die Konzentration der Spezies des HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> und H<sub>2</sub>S verringert, außerdem wird die Konzentration der Eisenhydroxide und -oxide, welche aus der Basaltoxidation durch das Meerwasser stammen, stark verringert. Das Element des Eisens liegt zu Beginn der Abkühlung dominierend als FeCl<sup>+</sup>-Komplex und am Ende des Reaktionspfades vorwiegend als Fe<sup>++</sup> in der Lösung vor. Die Spurenmetalle Zink, Mangan und Aluminium liegen am Ende der Abkühlung dominierend als Zn<sup>++</sup>, Mn<sup>++</sup> und Al<sup>+++</sup> in der Lösung vor. Kupfer und Fe werden mit fallendem Redoxstatus und Temperatur zunehmend durch die Ausfällung der Cu-Fe-Sulfide Pyrit, Kovellin, Bornit und Zinkblende aus der Lösung entfernt (siehe Tab.15).

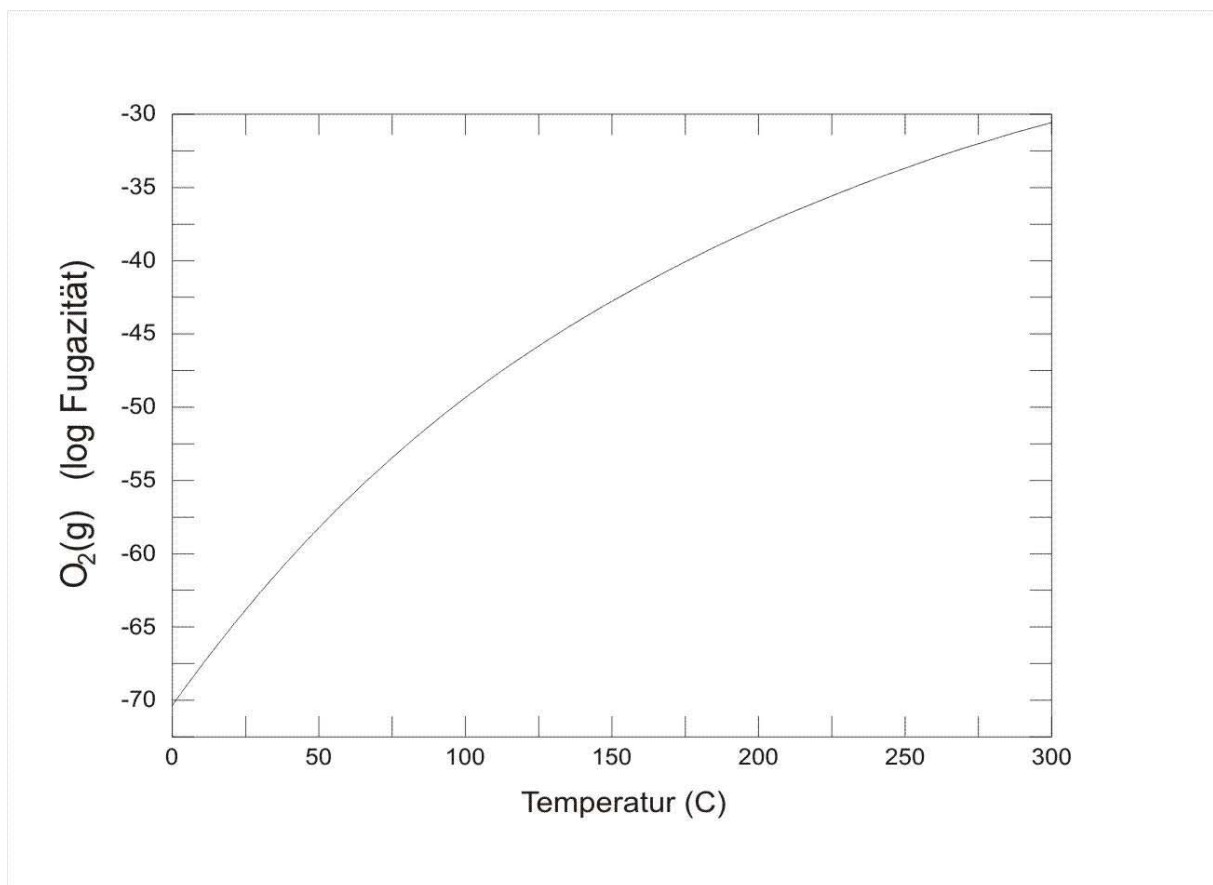
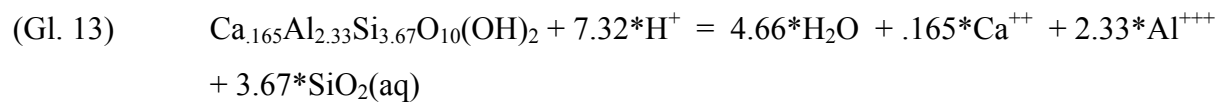
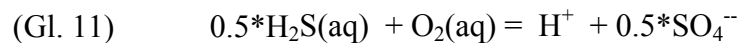


Abbildung 37: Die Sauerstofffugazität während der Abkühlung der Temperatur des hydrothermalen Fluids von 300 auf 0 °C.

pH-Wert: Der pH-Wert fällt sehr stark auf dem Reaktionspfad der Abkühlung von 5.2 bei 300 °C bis auf etwa 2.5 bei 0 °C. Die Präzipitation der Sulfidminerale (siehe Reaktionen bei  $\Sigma S$ ), des Aluminiumsilikats Ca-Beidellit und die Dissoziation von  $H_2S$  und  $HSO_4^-$ , sowie HCl unter Freigabe von Protonen nach den Gleichungen



erklären die stark steigende Konzentration der  $H^+$ -Ionen während der Abkühlung im geschlossenen System.

Ding und Seyfried (Ding and Seyfried-Jr, 1992; Seyfried and Ding, 1995) zeigten in ihren Experimenten, daß der pH-Wert (in situ) hydrothermaler Fluide mit Chlorgehalten auf Niveau des Meerwassers von etwa 4.8 bis 5.2 reicht. Die Größe des pH-Wertes bei 300 °C zu Beginn der Abkühlung, welche sich aus der theoretischen Berechnung ergibt, beträgt 5.2 und liegt an dem oberen Ende der Laborergebnisse von Ding und Seyfried (Ding and Seyfried-Jr, 1992; Seyfried and Ding, 1995). Übereinstimmend mit der theoretischen Vorhersage haben diese Wissenschaftler (Ding and Seyfried-Jr, 1992; Seyfried and Ding, 1995) nachgewiesen, daß der pH-Wert mit abnehmender Sauerstoffgazität und Temperatur dazu tendiert, zu sinken. Die pH-Werte des NGS und MARK 1 und 2 liegen zwischen 3.7 und 3.9 bei einer Temperatur von 335 und 350 °C. Die genannten pH-Werte mit denjenigen der geochemischen Modellierung zu vergleichen, ist leider aufgrund des unterschiedlichen Temperaturintervalls der Abkühlung des Fluids der geochemischen Modellierung von 300 – 0 °C und der beprobten Fluide des MARK 1 und 2 von wahrscheinlich 385 – 335 bzw. 350 °C nicht möglich.

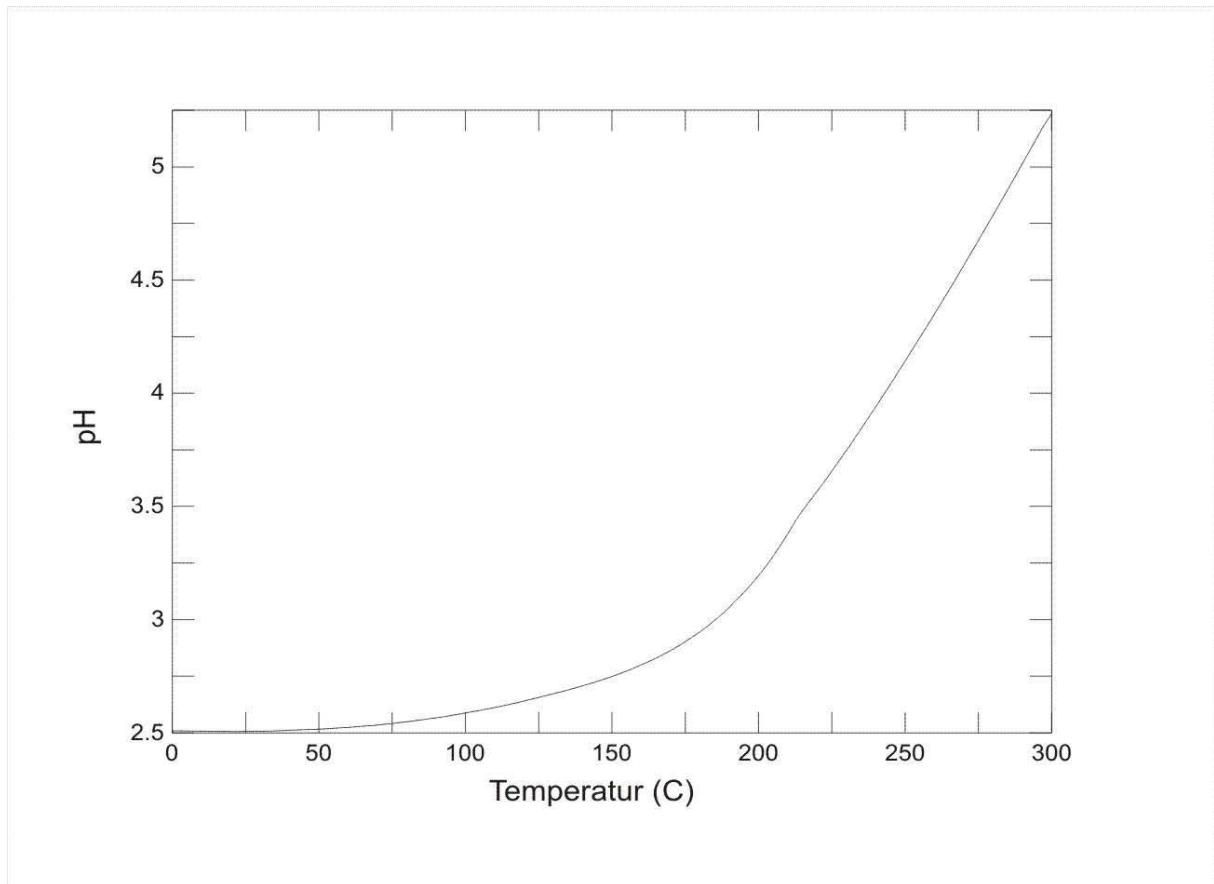


Abbildung 38: Der pH-Wert der Lösung während der Abkühlung der Temperatur des hydrothermalen Fluids von 300 auf 0 °C.

Eisen: Die Konzentration des Eisens nimmt in der Lösung während des Aufstiegs deutlich ab (39 %). Dies ist mit der Präzipitation der Sulfide Pyrit und Bornit zu erklären. Initial fällt Pyrit bei einer Temperatur nahe von 298 °C aus und wächst auf fast 0.8 mmolal dieser Phase bei 0°C an (siehe Abb.32). Bornit erscheint untergeordnet bei einer Temperatur von 220 °C und dessen Konzentration von  $6 \cdot 10^{-3}$  mmolal bei 220 °C wächst bis zum Ende der Abkühlung auf etwa 0.11 mmolal. Zu Beginn der Abkühlung bei einer Temperatur von 300 °C ist Eisen (II) vorwiegend als  $\text{FeCl}^+$ ,  $\text{Fe}^{++}$  und  $\text{FeOH}^+$  komplexiert, bei einer Temperatur von 0 °C liegt dieses vorwiegend als  $\text{Fe}^{++}$  und untergeordnet als  $\text{FeCl}^+$  vor (siehe Tab.17).

Tabelle 17: Die Speziation des Fe bei 0 und 300 °C nach der thermodynamischen Berechnung

wässrige Spezies de Fe	Anteil in %	Temperatur in °C
$\text{FeCl}^+$	99,96	300
$\text{Fe}^{++}$	$3,9 \cdot 10^{-2}$	
$\text{FeOH}^+$	$6,31 \cdot 10^{-4}$	
$\text{Fe}^{++}$	91	0
$\text{FeCl}^+$	9	

Seewald und Seyfried (1990) führten Experimente mit kristallinem Basalt und einem Na-Ca-K-Cl Fluid von Meerwassersalinität zwischen 400 und 300 °C, 400 bar und einem Fluid-Gesteins-Verhältnis von 1 durch, um die Mobilität der Metalle von hydrothermalen Systemen zu untersuchen. Sie stellten fest, daß die relativen Raten, bei welchen Zn, Cu, Fe und Mn neue „steady-state“-Konzentrationen in Antwort auf die Temperaturverringerung während der Basaltalteration erreichten,  $Cu > Fe > Zn > Mn$  waren. Diese Ergebnisse der relativen Raten der Laborexperimente von Seewald und Seyfried (1990) stimmen mit der Berechnung des Temperaturintervalls von 300 bis 0 °C in ihrer Tendenz überein. Offensichtlich setzen sich die im Labor gemessenen Verhältnisse der relativen Raten in dem Temperaturbereich von 300 bis 0 °C tendenziell fort. So antwortet Fe schnell auf die Verringerung der Temperatur und präzipitiert.

Mangan: Die Konzentration des Mangans bleibt während der gesamten Abkühlung konstant (siehe Abb.41), d.h. es fallen keine Mineralphasen, welche Mangan enthalten, aus. Die Phasen der Minerale Rhodonit ( $MnSiO_3$ , Pyroxen),  $MnSO_4$  und Alabandit ( $MnS$ ) weisen nahe der Temperatur von 300 °C die größten Sättigungsindizes auf; diese Mn-Minerale erscheinen aber nicht in der Gemeinschaft der Präzipitate, weil sie doch deutlich untersättigt

Tabelle 18: Die Speziation des Mn bei 0 und 300 °C nach der thermodynamischen Berechnung

wässrige Spezies de Mn	Anteil in %	Temperatur in °C
MnCl <sup>+</sup>	99	300
Mn <sup>++</sup>	1	
Mn <sup>++</sup>	95	0
MnCl <sup>+</sup>	5	

sind. Mangan ist bei einer Temperatur von 300 °C zu 99 % in der Form des MnCl<sup>+</sup> und zu 1 % in der reduzierten Form von Mn<sup>++</sup> gebunden. Am Endpunkt der Abkühlung liegt Mangan zu 95 % als Mn<sup>++</sup> und zu 5 % als MnCl<sup>+</sup> vor (siehe Tab.18).

Mangan erreicht nach Seewald und Seyfried (1990) mit der geringsten relativen Rate gegenüber Cu, Fe und Zn bei der Abkühlung von 400 auf 300 °C eine neue „steady-state“-Konzentration. Dies Ergebnis ist in tendenzieller Übereinstimmung mit der theoretischen Berechnung zwischen 300 und 0 °C, da Mn eine konstante Konzentration während der Abkühlung aufweist. Dieses Spurenelement ist aufgrund dieser trägen Antwort auf

Veränderungen der Temperatur besonders dazu geeignet, Temperaturen, welche die Reaktionszonen charakterisieren, aufzuzeigen (Seewald and Seyfried-Jr, 1990).

Zink: Der Gehalt an Zink verändert sich während dem Verlauf des Reaktionspfades sehr gering (siehe Abb.41) durch die Präzipitation von Zinkblende. Zink ist bei einer Temperatur von 300 °C zu 69 % in der Form des  $\text{ZnCl}^+$ , zu 28 % in dem Komplex  $\text{ZnCl}_2$  und zu 1 % in demjenigen von  $\text{ZnCl}_3^-$  gebunden. Am Endpunkt der Abkühlung liegt Zink zu 92 % als  $\text{Zn}^{++}$ , zu 4 % als  $\text{ZnCl}^+$ , zu 2 % als  $\text{ZnCl}_2$  und zu 1 % als  $\text{ZnCl}_3^-$  vor (siehe Tab.19). Die von

Tabelle 19: Die Speziation des Zn bei 0 und 300 °C nach der thermodynamischen Berechnung

wässrige Spezies des Zn	Anteil in %	Temperatur in °C
$\text{ZnCl}^+$	69	300
$\text{ZnCl}_2$	28	
$\text{ZnCl}_3^-$	1	
$\text{Zn}^{++}$ ,	92	0
$\text{ZnCl}^+$	4	
$\text{ZnCl}_2$	2	
$\text{ZnCl}_3^-$	1	



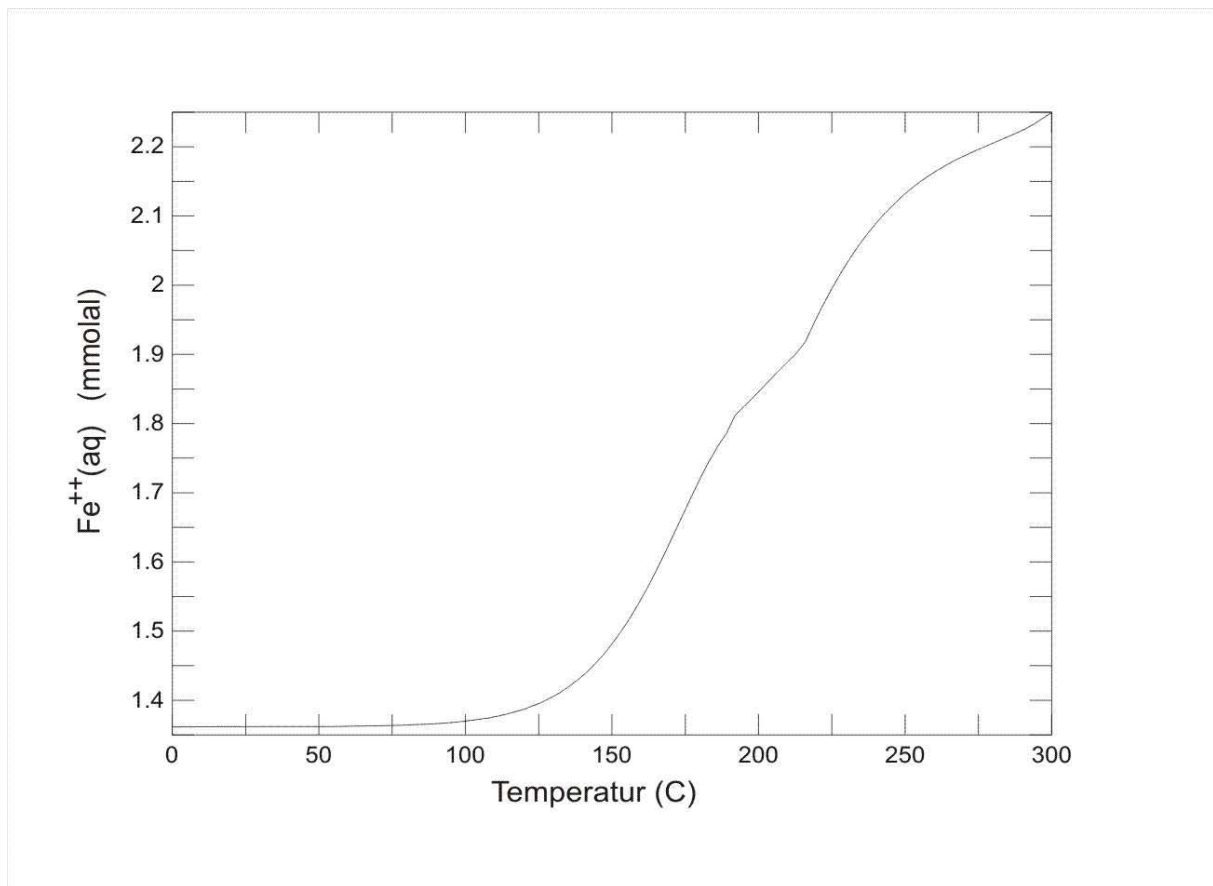


Abbildung 39: Die Konzentration des Eisens der Lösung während der Abkühlung der Temperatur des hydrothermalen Fluids von 300 auf 0 °C.

Seewald und Seyfried (1990) bestimmte relative Rate des Zinks, mit der ein „steady-state“-Zustand der Lösung erreicht wird, folgt als nächstgrößere nach der des Mangans. Dies stimmt tendenziell mit der theoretischen Berechnung in dem Temperaturintervall von 300 bis 0 °C überein, weil Zink eine konstante Konzentration während der Abkühlung aufweist. Daher kann Zink ähnlich wie Mangan Temperaturen der Reaktionszone aufnehmen (Seewald and Seyfried-Jr, 1990).

Tabelle 20: Die Speziation des Cu bei 0 und 300 °C nach der thermodynamischen Berechnung

wässrige Spezies des Cu	Anteil in %	Temperatur in °C
CuCl <sub>2</sub> <sup>-</sup>	49	300
CuCl <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	48	
CuCl	2	
CuCl <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	50	0
CuCl <sub>2</sub> <sup>-</sup>	50	

Kupfer: Die Konzentration des Kupfers fällt auf dem Weg des Aufstiegs und der Abkühlung um sieben Größenordnungen (von  $e+3$  auf  $e-4$  umolal) und ist bei einer Temperatur von  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  in der Lösung fast vollständig verarmt. Nahe der Temperatur von  $220\text{ }^{\circ}\text{C}$  beginnt der Gehalt der Komponente des Kupfers in der Lösung stark zu sinken und wird bis zum Ende des Reaktionspfades nahezu kontinuierlich aus der Lösung entfernt. Bei dieser Temperatur erscheint Bornit, bei einer Temperatur von etwa  $190\text{ }^{\circ}\text{C}$  fällt außerdem die Phase Kovellin aus; die Menge dieser Phasen wächst mit abnehmender Temperatur bis etwa  $125\text{ }^{\circ}\text{C}$ , unterhalb von  $125\text{ }^{\circ}\text{C}$  verändern sich die Konzentrationen dieser Präzipitate nicht mehr. Kupfer ist in dem Fluid bei einer Temperatur von  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  zu  $49\%$  in der Form des  $\text{CuCl}_2^-$ , zu  $48\%$  in dem Komplex  $\text{CuCl}_3^-$  und zu  $2\%$  in  $\text{CuCl}$  gebunden. Am Endpunkt der Abkühlung ist das Kupfer in der Lösung fast vollständig entfernt, der verbleibende Rest liegt in Form der Komplexe  $\text{CuCl}_3^-$  und als  $\text{CuCl}_2^-$  vor. Die gelöste Kupferkonzentration sinkt mit fallender Temperatur und Redoxgrad.

Mountain und Seward (1999) haben experimentell die Stabilität der Hydrosulfid- und Sulfidkomplexe des Kupfers (I) bei  $22\text{ }^{\circ}\text{C}$  bestimmt und die Daten bei erhöhter Temperatur wiederholt begutachtet. Die thermodynamische Datenbank wurde mit den Komplexen von  $\text{CuHS}^0$  und  $\text{Cu}(\text{HS})_2^-$  und den entsprechend berechneten thermodynamischen Daten nach Mountain und Seeward (1999) erweitert. Nach Mountain und Seward (1999) sind die Komplexe des Kupferhydrosulfids gegenüber den Chlorokomplexen des Kupfers in einem weiten Bereich der Chloridkonzentration untergeordnet, wenn die  $a_{\text{HS}}$ -gering ist ( $<0.0001$ ). In den Berechnungen liegt  $a_{\text{HS}}$  bei einer Temperatur von  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  in der Größenordnung von  $1e-6$  und bei  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  in jener von  $1e-12$ , also zwei bis acht Größenordnungen kleiner als der oben angegebene Wert. Die theoretische Vorhersage stimmt mit diesen Ergebnissen überein, in dem diese das Vorherrschen der Chlorokomplexe vor den Sulfidkomplexen des Kupfers in dem betrachteten Temperaturbereich von  $25 \leq T \leq 350\text{ }^{\circ}\text{C}$  aufzeigen. Mountain und Seward (1999) haben in ihrer Arbeit ein Dominanzdiagramm der Kupfer(I)-hydrosulfid und -chloridkomplexe bei  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  konstruiert. Die theoretischen Berechnungsergebnisse können bei einer Temperatur von  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  zu Beginn der Abkühlung mit diesem verglichen werden. Hier zeigt sich übereinstimmend mit den Ergebnissen von Mountain und Seward (1999) die Dominanz der Spezies  $\text{CuCl}_2^-$ , wobei zu bemerken ist, daß die Konzentration der Spezies  $\text{CuCl}_3^-$  fast ebenso hoch wie die erstgenannte ist.

Aufgrund der entscheidenden Bedeutung der Kupferchlorokomplexe für die Speziation der Kupfer tragenden Minerale und wässrigen Spezies, ist eine Darlegung dieser und deren Referenz angebracht. Die Kupferchlorokomplexe der für die theoretische Berechnung

verwendeten thermodynamischen Datenbank beruhen auf der Berechnung thermodynamischer Eigenschaften wässriger Metallkomplexe von Sverjensky et al. (1997). Seyfried und Ding (1995) haben in ihren Experimenten der Phasengleichgewichte das Verhalten des Kupfers als Funktion der Temperatur und des Redoxstatus ähnlich wie in der theoretischen Berechnung gemessen. Ihre Ergebnisse der Experimente zwischen 400 und 300 °C bei 500 bar stimmen mit diesen der Berechnung des Temperaturintervalls von 300 bis 0 °C in der Tendenz überein, daß die Kupferkonzentration mit abnehmender Temperatur und Redoxstatus sinkt. Kupfer erreicht nach Seewalds und Seyfrieds (1990) Experiment mit der größten relativen Rate im Vergleich zu Fe, Zn und Mn während der Abkühlung von 400 auf 300 °C seine neue steady-state-Konzentration (siehe Eisen). Daten aus Seyfried und Dings Experimenten (1993) und Ergebnisse aus früheren Basalt-Fluid Alterationexperimenten haben gezeigt, daß gelöstes Kupfer besonders sensitiv unterhalb von einer Temperatur von 350 °C ist und aus dem Fluid relativ zu Eisen entfernt wird. Nach diesen Resultaten und denjenigen der theoretischen Berechnung setzen sich die im Labor gemessenen Verhältnisse der relativen Rate des Kupfers, wie auch des Eisens, Zink und Mangan, in dem Temperaturbereich von 300 bis 0 °C tendenziell fort. So antwortet Kupfer tendenziell übereinstimmend mit den experimentellen Ergebnissen zwischen 300 und 0 °C mit einer höheren Veränderung der Konzentration als Eisen auf Veränderungen der Temperatur. Die Variabilität von Kupfer, Eisen, Zink und Mangan während der theoretisch berechneten Abkühlung dieser Arbeit (siehe oben) stimmt mit den Analysen der beprobten Austrittfluide des NGS zwischen 1979 und 1985, MARK-2 und MARK-1 überein (in Seewald and Seyfried-Jr, 1990). In der geochemischen Modellierung wurde gezeigt, daß Fe und Cu relativ zu Zn und Mn stärker auf die Verringerung der Temperatur antworten. Kupferdaten sind in den Proben des NGS von 1979 oder 1985 nicht vorhanden, aber 1981 war gelöstes Cu unter der Nachweisgrenze. Dies weist darauf hin, daß dieses, wenn es in dem Fluid existiert hat, was nach bisherigen wissenschaftlichen Ergebnissen angenommen werden kann, unter der Meeresbodenoberfläche präzipitiert wäre. Die Daten der verschiedenen Zeitpunkte des NGS Austritts (Campbell et al., 1988a) zeigen auch an, daß Fe von 1491 auf 871 umolal sank, während Mn zwischen 1979 und 1981 konstant blieb. Die Tatsache, daß der NGS Austritt 1979 ein „Black Smoker“ und 1981 und 1985 ein „White Smoker“ war, suggeriert deutlich, daß der Metallgehalt, besonders Fe und Cu 1979 beträchtlich höher war. Daher zeigt die Abnahme des Eisens in Koppelung mit dem relativ konservativen Verhalten von Mangan und der Abwesenheit von Kupfer, daß ein Prozess ähnlich zu den Beobachtungen der Berechnung stattgefunden hat. Ebenso spiegeln die Austritte des MARK des mittelatlantischen Rückens diese Faktoren

während der Abkühlung wieder. Campbell et al. (1988b) haben gezeigt, daß die Fluide, welche an dem MARK 1 und MARK 2 Austritten geprobt wurden, eine identische Chemie der Hauptelemente aufweisen und daher sehr wahrscheinlich aus dem selben Bereich unterhalb des Meeresbodens stammen. Die gemessenen Austrittstemperaturen des MARK 1 und 2 sind 350 und 335 °C, was Campbell et al. (1988b) schließen ließ, daß die Fluide des MARK 2 konduktiv abgekühlt werden bevor sie am Meeresboden austreten. Daß Cu relativ zu der Chemie des MARK 1 Austritt 41 %, Fe 16 % und Zn 6 % sank, während Mn konstant verblieb, zeigt an, daß diese Prozesse konsistent mit der geochemischen Modellierung sind, welche eine Verringerung der Konzentration der Komponente des Kupfers um 100 %, des Eisens um 39 %, des Zinks um 0,1 % und keine Veränderung des Gehaltes der Komponente des Mangans aufweist.

Aluminium: Der Gehalt des Aluminiums fällt zwischen der Temperatur von 300 °C und 0 °C um weniger als etwa 0.08 umolal, weil in diesem Bereich der Temperatur in sehr geringer Menge (etwa 0.9 umolal) das Mineral Ca-Beidellit präzipitiert. Diese Mineralphase trägt einen prozentualen Anteil an der gesamten ausgefallenen Mineralgemeinschaft von 0,01 e-2 %.

Aluminium ist bei einer Temperatur von 300 °C zu 54 % in dem Komplex  $\text{HAIO}_2$ , zu 43 % als  $\text{AlO}_2^-$  und zu 2 % als  $\text{AlO}^+$  gebunden. Am Endpunkt der Abkühlung liegt Aluminium zu 99 % als  $\text{Al}^{+++}$  vor. Diese Veränderungen der Speziation des Aluminiums zeigen eine deutliche Abhängigkeit von den Parametern des pH-Wertes und des Redoxverhältnisses, welche sich auf dem Weg des Aufstieges und der Abkühlung verändert haben (siehe pH-Wert und Redoxstatus).

Humphris et al. (1998) registrierte bei der Untersuchung der Gesteine des Bereiches der Chloritisierung den Transport von Aluminium aus der Lösung in den Basalt. Dieses Resultat stimmt mit der Berechnung überein, weil Ca-Beidellit mit dem Beginn der Abkühlung initial bei 300 °C präzipitiert und bei fallender Temperatur an Konzentration gering wächst. Die Konzentration von Aluminium zu Beginn der Abkühlung wird durch die Präzipitation von Ca-Beidellit um etwa 89 % verringert. Daher wird in der geochemischen Modellierung übereinstimmend mit Humphris (1998) Ergebnissen des Chloritisierungsbereiches Aluminium aus der Lösung entfernt.

Auf dem Weg des Reaktionspfades der Abkühlung bildet sich die Mineralgemeinschaft, die wie oben genannt (Tab.15) aus Amorpher Kieselsäure, Pyrit, Kovellin, Bornit und Ca-

Beidellit besteht. Diese resultierende Mineralgemeinschaft der thermodynamischen Berechnung stimmt mit den Mineralproben der aktiven Austritte East Pacific Rise 21°N, 11°N, Endeavour Segment und North Cleft Segment des Juan de Fuca Ridges und Snake Pit am mittellantlantischen Rücken (Haymon and Kastner, 1981; Koski et al., 1984; Koski et al., 1994; Styr, 1981; Tivey, 1995) überein.

Diese Mineralparagenese stimmt außerdem mit derjenigen der Massivsulfide, die Halbach et al. (1999b) in dem Sonne 99 Feld des North Fiji Beckens gedregt und analysiert haben, überein. Während der Forschungsfahrt HYFIFLUX II wurde von Halbach et al. (1998) außerdem eine Dredge-Probe aus dem Bereich der White Lady in dem North Fiji Becken gewonnen. Diese ist von Basalt dominiert, ein Fragment von etwa 0.4 kg ist aus Barit und Anhydrit aufgebaut und befindet sich auf einem verkieselten Anhydrit/Pyrit Substrat (Halbach and Party, 1998). Diese Zusammensetzung der mineralogischen Proben in der Nähe der White Lady stimmt, ausgenommen Pyrit, nicht mit

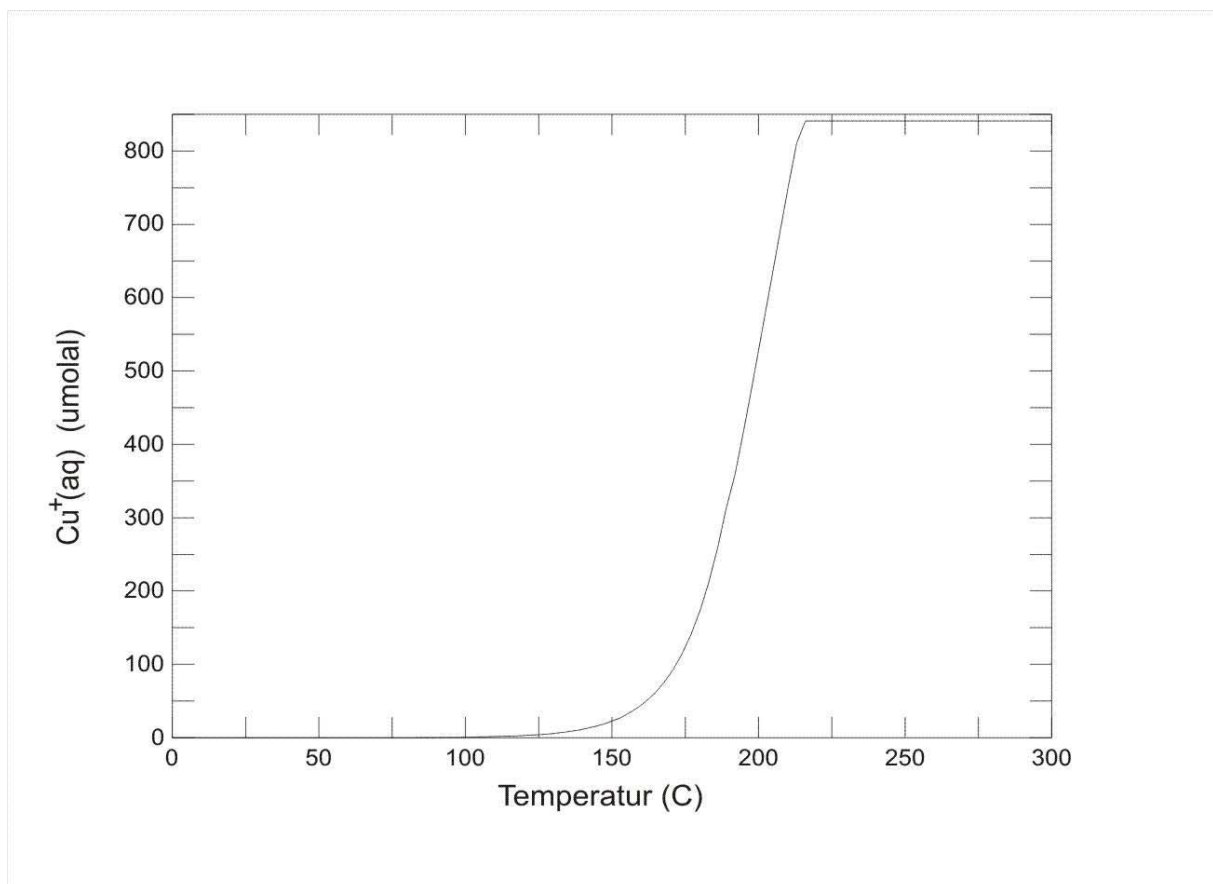


Abbildung 40: Die Konzentration des Kupfers der Lösung während der Abkühlung der Temperatur des hydrothermalen Fluids von 300 auf 0 °C.

den Präzipitaten der Abkühlung überein. Diese Ergebnisse lassen vermuten, daß die resultierende Mineralgemeinschaft der thermodynamisch berechneten Abkühlung im

Gegensatz zu der oben genannten Dredge-Probe aus dem Bereich der White Lady (Halbach and Party, 1998) unter ähnlichen chemischen und physikalischen Bedingungen wie die von Halbach et al. (1999b) gewonnenen Massivsulfide gebildet worden sein könnte. Volker Lüders et al. (2001) wiesen mit Hilfe von Fluideinschlüssen in Sphalerit aus dem Sonne 99 Feld in dem North Fiji Becken die Zweiphasenseparation von Meerwasser nach. In den Fluideinschlüssen wurden Salinitäten zwischen einfacher bis dreifacher Meerwassersalinität bei einer Temperatur von etwa 210 bis 260 °C nachgewiesen (Lüders et al., 2001). Diese Ergebnisse weisen auf die Massivsulfidablagerung aus einer „brine“ durch Beimischung von Meerwasser in dem North Fiji Becken hin, die eine Salinität zwischen ein- bis dreifacher Meerwassersalinität aufweist, und in einem ähnlichen Temperaturbereich wie das Pipe Organ Fluid liegt.

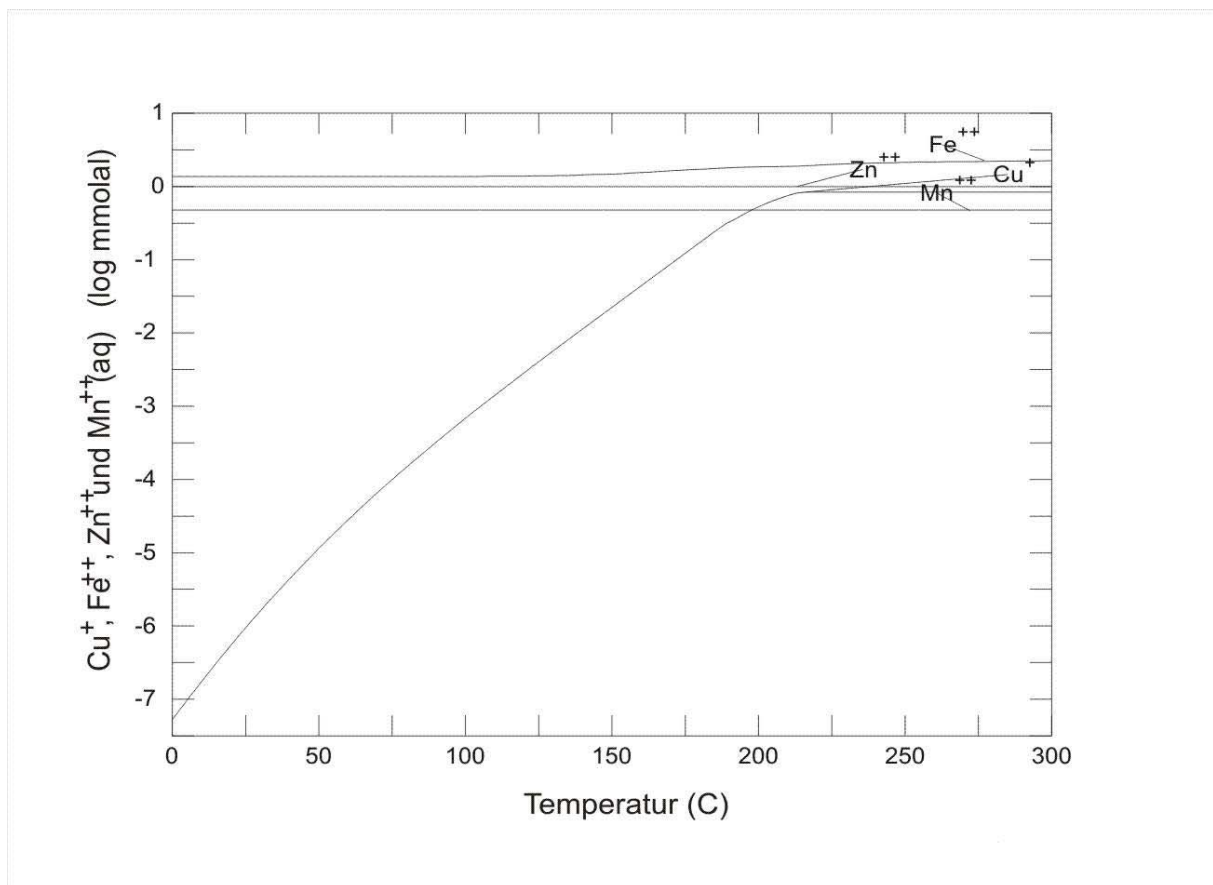


Abbildung 41: Die Konzentration von Kupfer, Eisen, Zink und Mangan der Lösung während der Abkühlung der Temperatur des hydrothermalen Fluids von 300 auf 0 °C.

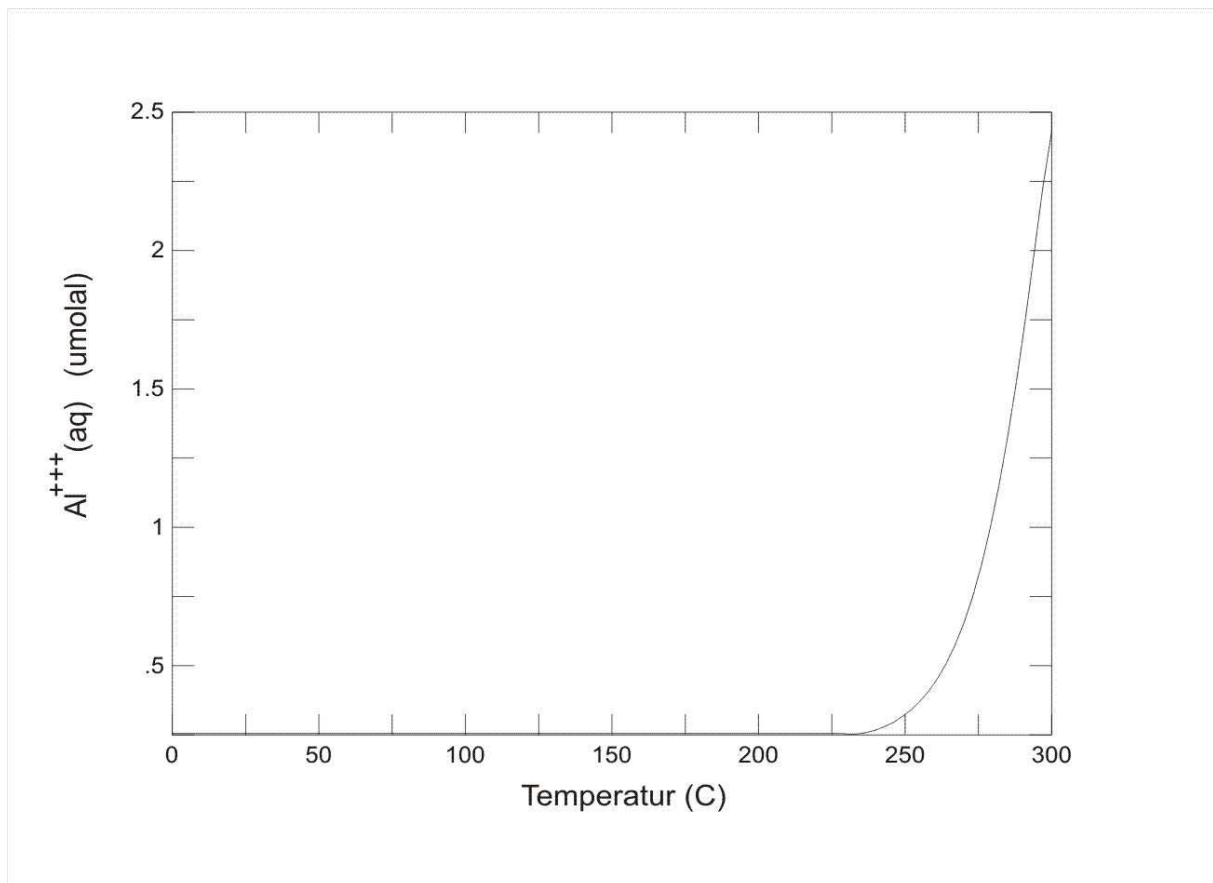


Abbildung 42: Die Konzentration des Aluminiums der Lösung während der Abkühlung der Temperatur des hydrothermalen Fluids von 300 auf 0 °C.

### 3.3. Zusammenfassung

Es wurde ein chemisches Reaktionspfadmodell zur Abkühlung eines kg hydrothermalen Fluids in dem Temperaturintervall von 300 – 0 °C bei einem Druck nach der Dampfsättigung berechnet, um Aussagen über den Massentransfer zwischen der Lösung und den Feststoffen zu machen. Ausgehend von dem chemischen System der Grünschieferfazies bei 300 °C, welches am Ende des geschlossenen Modells der Basalt-Meerwasser Reaktion bei 300 °C bestand (siehe Basalt-Meerwasser Reaktion oben), werden das charakteristische Gleichgewichtsfluid verwendet, um die Zusammensetzung des initialen Fluids zu Beginn der Abkühlung festzulegen. Außerdem werden analog zu dem natürlichen Prozess die Minerale, welche während dem Aufstieg und der Abkühlung ausfallen, in der theoretischen Berechnung nach der Präzipitation von der Lösung separiert. Dies geschieht in der Form eines offenen System nach dem „flow-through“ Modell.

Am Ende der Abkühlung hat sich eine Mineralgemeinschaft gebildet, die in der Tabelle aufgelistet ist. Diese resultierende Mineralgemeinschaft, ausgenommen die sehr geringe Konzentration von Zinkblende, der thermodynamischen Berechnung stimmt mit den

Tabelle 21: Präzipitate der Abkühlung des hydrothermalen Fluids (siehe Text)

Minerale	Anteil in %
Amorphe Kieselsäure	84,92
Pyrit	9,81
Kovellin	3,93
Bornit	1,32
Ca-Beidellit	1,22 e <sup>-2</sup>
Zinkblende	1,20 e <sup>-2</sup>

Mineralproben der aktiven Austritte East Pacific Rise 21°N, 11°N, Endeavour Segment und North Cleft Segment des Juan de Fuca Ridges und Snake Pit am mittelatlantischen Rücken (Haymon and Kastner, 1981; Koski et al., 1984; Koski et al., 1994; Styr, 1981; Tivey, 1995), überein. Diese Mineralparagenese stimmt, ausgenommen die geringe Konzentration von Zinkblende, außerdem mit derjenigen der Massivsulfide, die Halbach et. al. (1999b) in dem Sonne 99 Feld des North Fiji Beckens gedregt und analysiert haben, überein. Während der Forschungsfahrt HYFIFLUX II wurde von Halbach et al. (1998) außerdem eine Dredge-Probe aus dem Bereich der White Lady in dem North Fiji Becken gewonnen. Diese Zusammensetzung der mineralogischen Proben in der Nähe der White Lady stimmt, ausgenommen Pyrit, nicht mit den Präzipitaten der Abkühlung überein. Volker Lüders et al. (2001) wiesen mit Hilfe von Fluideinschlüssen in Sphalerit aus dem Sonne 99 Feld in dem North Fiji Becken die Zweiphasenseparation von Meerwasser nach (Lüders et al., 2001). Diese Ergebnisse weisen auf die Massivsulfidablagerung aus einer „brine“ durch Beimischung von Meerwasser in dem North Fiji Becken hin.

Die Konzentration von Magnesium, Kalium und Natrium ändert sich während der Abkühlung von einer Temperatur bei 300 °C auf 0 °C nicht.

Das SiO<sub>2</sub>(aq) der Lösung wird während der Abkühlung nahezu vollständig verarmt. Diese Verarmung des Silikates ist mit der Präzipitation der Minerale Amorphe Kieselsäure und äußerst untergeordnet Ca-Beidellit während der Abkühlung zu erklären. Der Gehalt der Schwefelkomponente der Lösung (ΣS) nimmt bis zu einer Temperatur von etwa 100 °C deutlich ab und verändert sich unterhalb dieser Temperatur fast nicht mehr. Der S-Verlust der Lösung erfolgt vor allem durch die Präzipitation der Minerale Pyrit, Kovellin, Bornit und Zinkblende während der Abkühlung. Die wässrigen Chloride verhalten sich konservativ. Der Parameter der Sauerstoff fugazität fällt äußerst stark. Dieses Ereignis hängt damit zusammen, daß H<sub>2</sub>S auf dem Reaktionspfad oxidiert wird, außerdem damit, daß die in der Reaktionszone



angereicherten Metalle, vor allem Eisen und Kupfer der hydrothermalen Lösung, auf dem Weg der Abkühlung als Sulfide präzipitiert werden. Hierbei wird vor allem die Konzentration der Spezies des  $\text{HSO}_4^-$  und  $\text{H}_2\text{S}$  verringert, außerdem wird die Konzentration der Eisenhydroxide und -oxide, welche aus der Basaltoxidation durch das Meerwasser stammen, stark verringert.

Der pH-Wert fällt sehr stark auf dem Reaktionspfad der Abkühlung von 5.2 bei 300 °C bis auf fast 2.5 bei 0 °C. Die Präzipitation der Sulfidminerale, des Aluminiumsilikates Ca-Beidellit und die Dissoziation von  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{HSO}_4^-$ , sowie  $\text{HCl}$  unter Freigabe von Protonen erklären die stark steigende Konzentration der  $\text{H}^+$ -Ionen während der Abkühlung der Lösung im geschlossenen System. Die Konzentration des Eisens nimmt in der Lösung während des Aufstieges deutlich ab (39 %). Dies ist mit der Präzipitation der Sulfide Pyrit und Bornit, welche Eisen enthalten, zu erklären. Die Konzentration des Mangans bleibt während der gesamten Abkühlung konstant. Die Zink-Konzentration wird durch die Präzipitation von Zinkblende gering verarmt. Die Konzentration des Kupfers fällt auf dem Weg des Aufstiegs und der Abkühlung um sieben Größenordnungen (von  $e+3$  auf  $e-4$  umolal) und ist bei einer Temperatur von 0 °C in der Lösung fast vollständig verarmt. Nahe der Temperatur von 220 °C beginnt der Gehalt der Komponente des Kupfers in der Lösung aufgrund der Sulfidmineralpräzipitation stark zu sinken und wird bis zum Ende des Reaktionspfades nahezu kontinuierlich aus der Lösung entfernt. Die Variabilität von Cu, Eisen, Zink und Mangan während der theoretisch berechneten Abkühlung stimmt mit den Analysen der beprobten Austrittsfluide des NGS zwischen 1979 und 1985, MARK-2 und MARK-1 überein. Der Gehalt des Aluminiums fällt zwischen der Temperatur von 300 °C und 0 °C stark, weil in diesem Bereich der Temperatur das Mineral Ca-Beidellit präzipitiert.