

6. Geochemische Modellierung der „brine“ (Juan de Fuca Ridge, Pipe Organ)

6.1. Einleitung

In dem vorhergehenden Kapitel wurden die verschiedenen hydrothermalen gasphasenangereicherten Fluide des White Lady Austritts in dem Nord-Fidschi Becken untersucht. Es konnten Rückschlüsse auf die Geochemie und Mineralogie dieses Fluids und dessen Ablagerungen gezogen werden, die unter dem Einfluß der Faktoren Beimischung von

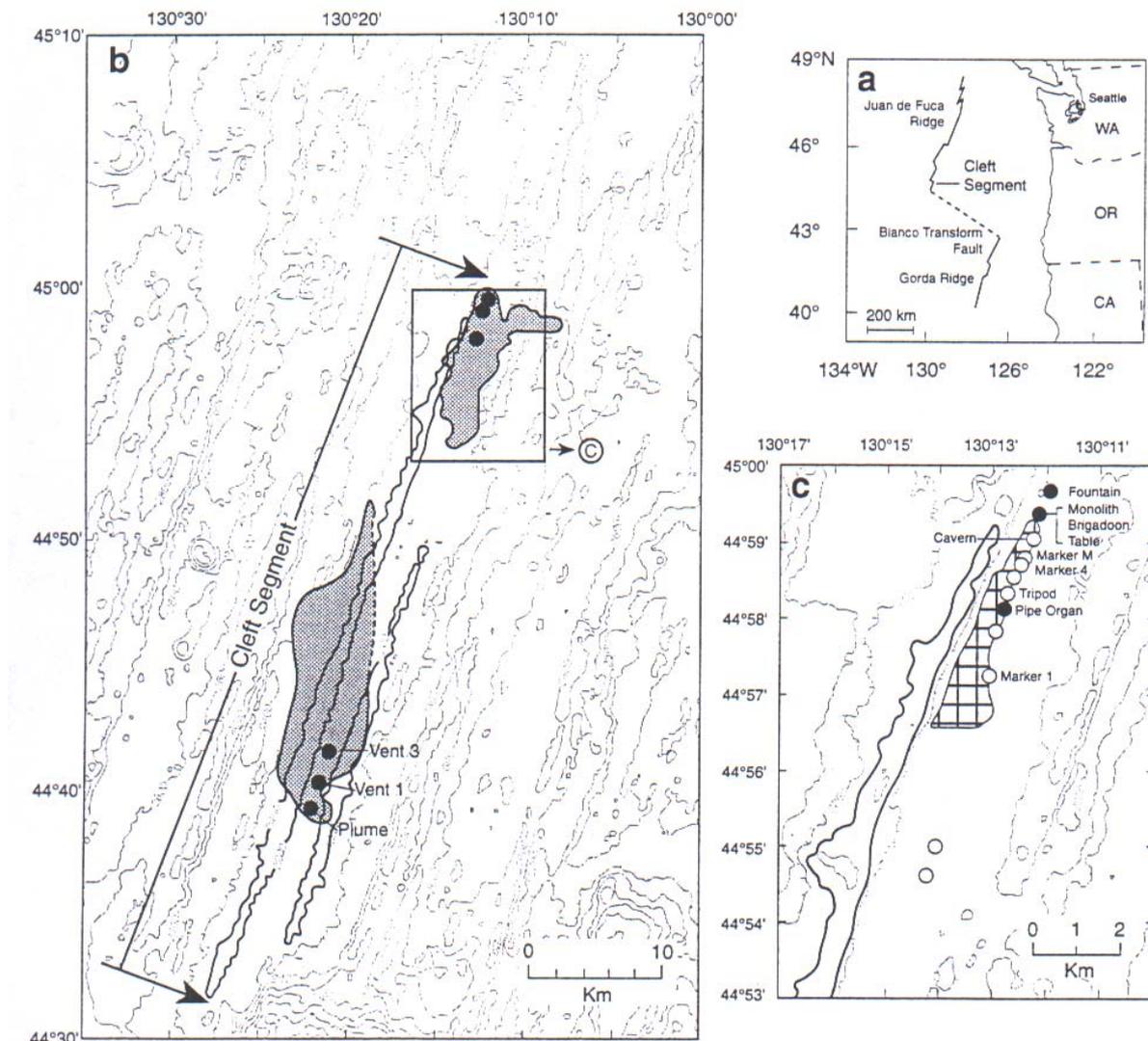


Abb.52 (aus Butterfield und Massoth, 1994): (a) Ort des Cleft Segments am Juan de Fuca Ridge; (b) Die bathymetrische Karte des Cleft Segments (100 m Linien) zeigen den Ort der hydrothermalen Austrittsbereiche am südlichen und nördlichen Ende des Segments. Die gefüllten Kreise repräsentieren Austritte hoher Temperatur. Die schwarz punktierten Bereiche des nördlichen und südlichen Endes stellen die durchschnittliche Ausdehnung der beobachteten hydrothermalen „plumes“; (c) Die detaillierte bathymetrische Karte (50 m Linien) des nördlichen Cleft Segments zeigt den Ort der Austritte. Die gefüllten Kreise zeigen hochtemperierte und die offenen Kreise diffuse Austritte.

Meerwasser, Gesteins-Wasser-Wechselwirkung und / oder „brine“-Beimischung gebildet wurden.

Nach dieser Studie der genannten Komponente der Phasenseparation, das gasphasenangereicherte und metallverarmte Fluid aus dem Nord Fidschi-Becken, wäre die Arbeit über die zweite Komponente der Phasenseparation, eine „brine“ (ein salz- und metallangereichertes und gasphasenverarmtes Fluid) aus dem gleichen Gebiet (North Fiji Becken) wissenschaftlich von großem Wert. Leider ist es nicht möglich, diese genannten Untersuchungen durchzuführen, weil im nördlichen Teil dieses Becken die hydrothermale Aktivität beendet oder ein Spätstadium erreicht hat (Halbach et al., 1999b) und keine „brine“ am Meeresboden austritt. Im südlichen Teil besteht die hydrothermale Aktivität und der Austritt von Lösungen, die aber ausschließlich dampfphasenangereichert sind (Ishibashi et al., 1994).

Aus diesem Grund sollen im folgenden Kapitel nun an Stelle einer „brine“ aus dem Nord-Fidschi-Becken, die Geochemie der hydrothermalen „brine“ des Juan de Fuca Ridges, Pipe Organ, und die Mineralogie des zugehörigen Austritts im Blickpunkt stehen. Dieses hydrothermale Fluid wurde ausgewählt, weil es die höchste Salinität ($Cl = 1245 \text{ mmol/kg}$, 2,2-fache Meerwassersalinität) unter den bis jetzt analysierten hydrothermalen Lösungen am Meeresboden aufweist. Mit der Untersuchung dieser beiden chemisch und physikalisch gegensätzlichen Fluide, der „brine“ und der Dampfphase, sollen die beiden Komponenten der Phasenseparation unter den Aspekten der Geochemie der Fluide und der Mineralogie der Austritte gegenübergestellt werden.

Als Grundlage der Untersuchung der „brine“ dienen die Daten der chemischen Analyse des austretenden Pipe Organ Fluids (Butterfield and Massoth, 1994).

Der Austritt des Pipe Organ Fluids liegt innerhalb des südlichen Teils des 70-km-langen Cleft Segmentes, dem südlichsten Segment des mittelschnell-spreizenden Juan de Fuca Ridges (etwa 6 cm/a), zwischen der der Blanco Fracture Zone und der Überlappung des Vance vom nördlichen Cleft Segment Segmentes $45^{\circ}05'N$. In diesem Teil des Cleft Segmentes ist eine nicht tektonisierte Fläche junger Lavaflüsse innerhalb des gutdefinierten axialen Tals durch eine kontinuierliche 50 m breite, 30 m tiefe Kluft halbiert, die man als Ort rezenter Eruption einordnet (Group, 1986). Unter dem Boden dieses Tals liegt eine Ablagerung dünner säuliger und rinnender Lavaflüsse, die durch zahlreiche Kollapsvertiefungen unterbrochen sind.

Die Morphologie des nördlichen Cleft Segmentes ist komplizierter infolge von verstärkter

Tabelle 34: Die Zusammensetzung des Pipe Organ-Fluids (Butterfield and Massoth, 1994)

Pipe Organ (1991)		
maximale Temperatur	°C	262
PH	bei 25 °C	2,05
Cl	mmol/kg	1245
SO ₄		~4,14
H ₂ S		1,99
Ca		109
Na		924
K		58,7
Si		24,0
Fe		µmol/kg
Mn	4,25	
Cu	1,3	
Zn	250	
Sr	348	
Li	2350	
Rb	38,5	

Klüftung und der Anwesenheit zahlreicher vulkanischer Eigenschaften (Embley et al., 1991). Frische Glasige Oberflächen und die Armut an Sedimentbedeckung zeigen an, daß der Ausbruch der Schichtenströmung innerhalb der letzten Jahre oder Dekaden auftrat (Embley et al., 1991). Ein Rücken mit ungeordneter Schichtenströmung, die massive säulenartig ausgebildete Lava überlagert, dehnt sich von der Schichtströmungsregion nach Norden aus. Die Entdeckung thermaler und chemischer „megaplumes“ in den Jahren 1986 und 1987, die durch große Exhalationen von hydrothermale Fluid (Baker et al., 1987) entstanden sind und die Jugendlichkeit von beidem, sowohl den Hügeln der pillow lava als auch der Lava der Schichtströmung zeigen an, daß dieses Segment des Juan de Fuca Ridges sich in einem vulkanisch aktiven Entwicklungsstadium befindet. Drei Alvin- Tauchprogramme an dem nördlichen Cleft Segment in den Jahren 1988, 1990 und 1991 lieferten Beobachtungen hydrothermaler Prozesse, sulfidische Ablagerungen und eine ausgedehnte Sammlung von Hügel- und Schornstein-Proben von aktiven und inaktiven Austritten. Die bestehende hydrothermale Aktivität des nördlichen Cleft Segmentes besteht aus (1) diffusem gering temperierten (kleiner 60 °C) Ausströmen durch die jungen Schichtströmungen und entlang

des Kluftsystems innerhalb weniger Kilometer nördlich und südlich der Schichtströmungsregion, und (2) dem fokussierten und hochtemperierten (bis 330°C) Austreten aus sulfidischen Hügeln und Schornsteinen an drei Orten (Monolith, Fountain und Pipe Organ Austritt) entlang dem gestörten Bereich (Abb.52). Eine ausgeprägte Folge von inaktiven Schornsteinen, die entlang des Störungssystems zwischen den Breitengraden von 44°54.8'N und 45°00'N angeordnet sind, belegen eine frühere Periode hydrothermaler Aktivität von geringer Temperatur.

6.2. Reaktionspfad der Mischung zwischen Meerwasser und „brine“

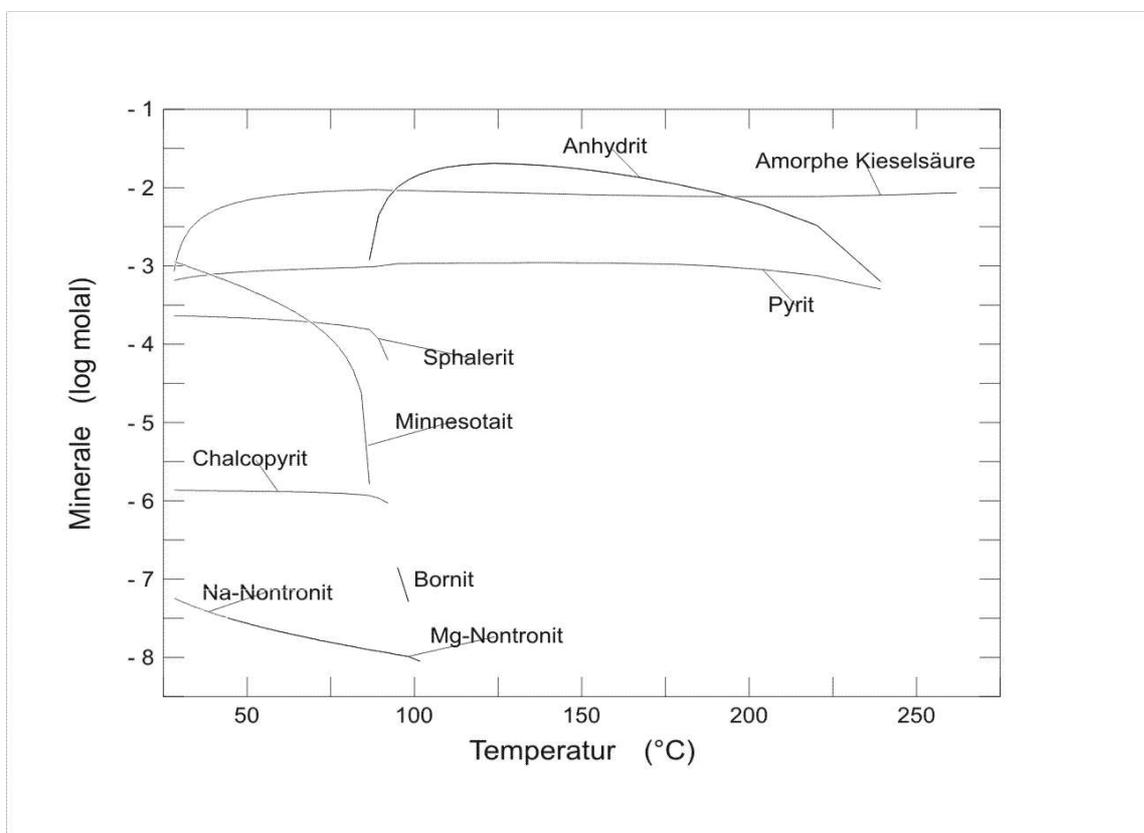


Abbildung 53: Beträge (log molal) der Mineralpräzipitate (Ordinate), die sich im Gleichgewicht mit der Lösung während des Reaktionspfades befinden. Auf dem Reaktionspfad werden 10 kg Meerwasser mit 1 kg „brine“ gemischt. In dem Equilibriummodell wurden die Mineralphasen Minnesotait, Quartz, Tridymit, Chalcedon und Cristobalit unterdrückt. Auf der Abszisse ist die Temperatur angegeben.

Die Berechnungen der Speziation dieser 262 °C heißen „brine“ ergeben nach der chemischen Analyse von Butterfield und Massoth (1994), daß diese ausschließlich an den Silikatpolymorphen (Quartz, Tridymit, Chalcedon, Cristobalit, Amorphes Silikat) übersättigt ist. Wird die Abkühlung der Pipe Organ-„brine“ thermodynamisch berechnet (die

Silikatpolymorphen wurden hierbei bis auf amorphe Kieselsäure unterdrückt), präzipitieren vor allem amorphe Kieselsäure und untergeordnet Sphalerit, Pyrit und Chalkopyrit.

Tabelle 35: Die Mineralgemeinschaft, die aus der thermodynamischen Berechnung der Mischung von der „brine“ und Meerwasser resultiert.

Minerale, die übersättigt sind	die nach der thermodynamischen Berechnung ausfallen (s. Abb.53)
Chalkosin	Amorphes Silikat
Covellin	Anhydrit
Wurtzit	Pyrit
Pyrrhotit	Sphalerit
Magnetit	Minnesotait
Hämatit	Chalkopyrit
Bassanit	Bornit
Alabandit	Na-Nontronit
Wustit	Mg-Nontronit
Pyrolusit	
CuFeO ₂	
K-Mordenit	

Die Berechnungen des Reaktionspfades der Mischung dieser hydrothermalen „brine“ und umgebenden 4 °C kaltem Meerwasser (Drever, 1988; Mottl and McConachy, 1990; Von Damm et al., 1985) ergibt eine Mineralgemeinschaft, die in der Abbildung 53 dargestellt ist und gut mit den Proben der Austritte des Juan de Fuca Ridges (Koski et al., 1984; 1994) übereinstimmt. Wird die Präzipitation nicht erlaubt, sind neben diesen Mineralphasen Sulfide, Sulfate, Oxide und Silikate übersättigt, die in der Tabelle 35 gelistet sind. Diese resultierende Mineralgemeinschaft der Berechnung stimmt außerdem mit den Mineralproben von aktiven Austritten anderer Lokation, East Pacific Rise 21°N, 11°N, Endeavour Segment des Juan de Fuca Ridges und Snake Pit am mittelatlantischen Rücken (Haymon and Kastner, 1981; Styr, 1981; Tivey, 1995), überein. Halbach et al. (1999b) sammelte Mineralproben aus einem Bereich des N-S Segmentes des North Fiji Beckens, der hydrothermal inaktiv ist. Diese Mineralproben stimmen ebenfalls gut mit der berechneten Mineralparagenese überein. Die Bildung von Anhydrit und Pyrit bei erhöhten Temperaturen und Sphalerit, Minnesotait, Chalkopyrit und Bornit bei geringeren Temperaturen ist konsistent mit der beobachteten Zonierung der Schornsteine (Goldfarb et al., 1983; Haymon and Kastner, 1981). Außerdem

stimmt die initiale Anhydritpräzipitation mit der Ausbildung einer ersten Lage in den Schornsteinen und dem Auftreten in dem aufsteigenden Rauch, wie von verschiedenen Wissenschaftlern (Edmond and L., 1983; Haymon, 1983) beschrieben, überein. Die Mn-oxide blieben während den Berechnungen untersättigt. Mg-Nontronit und Na-Nontronit präzipitieren in dem Temperaturbereich unterhalb von 105 °C und sind konsistent mit den Beobachtungen von Koski et al. (1994), die Fe- und Mg-Silikate beschrieben haben.

6.3. Mineralstabilität unter verschiedenen Mischungsgraden von Meerwasser mit „brine“

Es wurden die individuellen Mineralstabilitäten bei der Zumischung von 4 °C kaltem Meerwasser zu der 262 °C heißen „brine“ des Pipe Organ Austritts in verschiedenen Verhältnissen berechnet (Tabelle 36).

Der Reaktionspfad der Tabelle 36 bei V = 1 (Mischungsverhältnis von Meerwasser / „brine“) stimmt mit dem Pfad der Mischung von Meerwasser zu „brine“ bis zu V = 1 (siehe oben) überein. In den Spalten links dieses Pfades steigt das Verhältnis von beigemischttem Meerwasser zu „brine“ und in den Spalten rechts dieses Pfades nimmt dieses Verhältnis ab. Aus den Berechnungen der Mineralstabilitäten (Tab.36) geht klar hervor, daß die Abkühlung

Tabelle 36: Tabelle der Mineralstabilitäten

Aufgelistet sind die Stabilität der Mineralprodukte der Beimischung von Meerwasser zu „brine“ als eine Funktion des Mischungsverhältnisses (V entspricht Meerwasser/„brine“) und der Temperatur. Die Stabilität eines Mineralproduktes wurde berechnet, indem alle anderen Mineralphasen der verwendeten Datenbank unterdrückt wurden. Die Temperatur der gemischten Lösung (in °C) an einem Punkt entlang des Reaktionspfades ist eine Funktion des Reaktionsfortschritts (ξ) und des Mischungsverhältnisses (V) pro Einheit des Reaktionsfortschritts nach der Gleichung: $T = (262 \text{ °C} + V * \xi * 4 \text{ °C}) / (1 + \xi)$, wobei die Masse der 262 °C heißen „brine“ in dem Model 1 kg und die Masse des 4 °C kalten Meerwassers, das in die „brine“ gemischt wird, V * ξ kg beträgt.

V	50	10	5	2	1	0,5	0,2	0,1	0,02
Mineralkomponenten	Temperaturbereich								
Fe-Cu-Zn-S									
Pyrit	178-12	240-28	250-48	248-92	250-135	250-178	251-221	251-239,4	-
Sphalerit	179-12	220-28	229-48	204-92	235-135	233-178	233-221	-	-
Chalcopyrit	179-12	220-28	220-48	228-92	235-136	228-178	229-221	-	-
Bornit	135-12	168-28	173-48	174-92	173-135	-	-	-	-
Chalcocit	138-12	150-28	150-48	150-92	149-135,5	-	-	-	-
Wurtzit	178-12	178-28	184-48	185-92	186-136	185,5-178	-	-	-
Pyrrhotit	178-12	220-28	230-48	230-92	235-135	234-178	234,4-221	-	-
Covellin	135-12	150-28	150-48	152-92	153-135	-	-	-	-

Fe-Cu-O										
Magnetit	126-9	240-28	240-48	239-92	239-186	240-187	240-221	240,4-239,3	-	-
Hämatit	110-9	240-28	240-48	240-92	241-176	241-178	241-221	241,6-239,3	-	-
CuFeO ₂	92-9	92-28	92-48	93,25-92-	-	-	-	-	-	-
Ca-S-O-H										
Anhydrit	178-92	240-86	240-87	248-92	245-135	248-178	248-221	248,9-239,3	-	-
Bassanit	178-178	239-142	239-142	239-140	241-139	242-178	243-221	243,1-239,3	-	-
Na-K-Mg-Fe-Al-Si-O-H										
Mordenite-K	179-8	220-28	220-48	224-92	226-136	226-178	226,5-221	-	-	-
Mg-Nontronit	212-9	245-28	245-48	244-92	246-136	246-178	245,8-221	246-239,3	-	-
Minnesotaite	242-9	244-28	240-48	244-92	244-136	243-178	244-221	244,3-239,3	-	-
Na-Nontronit	207-8	244-27	240-48	244-92	244-136	244-178	245-221	245-239,3	-	-
Amorph [^] silica: SiO ₂	260-20	262-29	262-48	262-92	262-135	262-178	262-221	262-239,3	262-257,1	-

durch verstärkte Meerwasserbeimischung eine Mineralgemeinschaft begünstigt, die reich an Fe-, Zn-, Cu-Fe und Cu- sulfiden, Fe und Fe-Cu- Oxiden, Sulfaten und Silikaten ist. Ist die Beimischung von Meerwasser sehr groß, fällt vor allem Fe-Oxid und sehr untergeordnet Cu-Fe-Oxid und Na-Fe-Silikat aus.

Das abnehmende Verhältnis von beigemischttem Meerwasser zu „brine“ sorgt für eine Mineralablagerung, die vorwiegend aus Silikaten, Sulfaten und Fe-, Zn- und Cu-Fe- Sulfiden besteht. Mit abnehmendem Verhältnis von Meerwasser / „brine“ werden die Ablagerungen der Cu-Fe-Zn -Sulfide, des Cu-Fe-Oxides und der Silikate, ausgenommen das amorphe Silikat, geringer. Wird dieses Verhältnis sehr klein, wird vor allem amorphes Silikat abgelagert.

Die Verteilung der Cu-Fe Sulfide in dem Bezug zu der Temperatur und V (Verhältnis der Mischung), die aus der thermodynamischen Berechnung (Tab.36) resultiert, gibt die Variation des gelösten Cu⁺ und Fe⁺⁺ wieder, die durch die Temperatur und den pH-Wert kontrolliert wird. Die Cu-dominierten Sulfide Bornit, Covellin und Chalkoin sind bemerkenswert, weil ihr Temperaturbereich der Stabilität deutlich unterhalb des Temperaturbereiches der Stabilität der Minerale liegt, deren chemische Zusammensetzung Fe oder Zn-dominiert ist (Pyrit, Pyrrhotit, Chalkopyrit, Sphalerit, Wurtzit). Verschiedene Autoren (Goldfarb et al., 1983; Haymon and Kastner, 1981; Styrt, 1981; Tivey, 1995) beschrieben die Mineralogie hydrothermalen Ablagerungen von verschiedenen hydrothermalen Austritten. Ihre Beschreibung stimmt sehr gut mit den Ergebnissen der thermodynamischen Berechnung überein, weil sie beschreiben, daß Chalkopyrit umgeben von Bornit in den zentralen Bereichen einiger Schornsteine bei

einer hohen Temperatur (350-250 °C) und geringem pH-Wert (zwischen 4 und 5) abgelagert werden.

Unter diesen Bedingungen erreichen Cu⁺ und Fe⁺⁺ in der Lösung hohe Konzentrationen (10er-1000er ppm) in der Form von Chlor-Komplexen oder freien Ionen (Crerar and Barnes, 1976). Bei einem Verhältnis von 1/1 (Meerwasser/Pipe Organ) der durchgeführten thermodynamischen Berechnung erreicht die Fe- und Cu-Konzentration der Lösung 850 und 0.075 ppm. Der Anstieg des Verhältnisses von gelöstem Cu⁺/Fe⁺⁺ von dem Schornsteininneren zum -äußeren wird durch die mineralogische Veränderung von Chalkopyrit zu Bornit und eine Gradierung der Bornitzusammensetzung von einem hohen zu einem geringeren Fe Gehalt angezeigt (Haymon and Kastner, 1981).

Tabelle 37: Berechnete Mineralgemeinschaft (in Gramm) bei V (Meerwasser/“brine“ (Pipe Organ)). Die Silikatpolymorphen Quarz, Tridymit, Chalcedon, Cristobalite(alpha) und -(beta) und Coesit wurden unterdrückt.

	V									
Minerale	50	10	5	2	1	0,5	0,2	0,1	0,02	
Hämatit	0,6929	-	-	-	-	-	-	-	-	
Minnesotait	-	0,5396	0,258	-	-	-	-	-	-	
Amorphes Silikat	-	0,05082	0,399	0,556	0,507	0,47	0,465	0,48	0,508	
Anhydrit	-	-	-	1,009	2,67	1,515	0,449	0,086	-	
CuFeO ₂ [c]	0,0002437	-	-	-	-	-	-	-	-	
Pyrit	-	0,07822	0,1003	0,124	0,131	0,125	0,09	0,061	-	
Na-Nontronit	0,0001211	2,42E-05	-	-	-	-	-	-	-	
Sphalerit	-	0,02255	0,02115	0,006	-	-	-	-	-	
Chalkopyrit	-	0,000251	0,000244	0,00017	-	-	-	-	-	
Mg-Nontronit	-	-	1,20E-05	-	-	-	-	-	-	

Diese Ergebnisse stimmen mit den thermodynamischen Berechnungen überein, weil die Stabilität des Chalkopyrits in einem deutlich höheren Temperaturbereich als Bornit liegt (Tab.36). Dieser Anstieg des Verhältnisses des gelösten Cu⁺/Fe⁺⁺ korreliert mit den Einflüssen des ansteigenden pH-Wertes auf die Metallkomplexierung in dem Temperaturbereich von 350 bis 250 °C. Die Löslichkeit von Cu⁺ und Fe⁺⁺-Chloridkomplexen fallen drastisch mit steigendem pH-Wert, aber die Löslichkeit der Cu⁺-Bisulfide steigt sehr stark (Crerar and Barnes, 1976). Das Nettoergebnis ist, daß Cu⁺ in der Lösung gelöst bleibt, wohingegen Fe⁺⁺ ausgefällt wird. Aus diesem Grund verlieren die Cu-

dominierten Sulfide (Chalkosin, Covellin und Bornit) ihre Stabilität bei einem Verhältnis < 1 , weil der pH-Wert aufgrund der geringen Meerwasserbeimischung nicht stark genug steigt, um für die Präzipitation der Cu-dominierten Sulfide zu sorgen. Covellin wurde von den genannten Wissenschaftlern in den äußersten Bereichen der Schornsteine beobachtet. Die Ergebnisse der thermodynamischen Berechnung zeigen

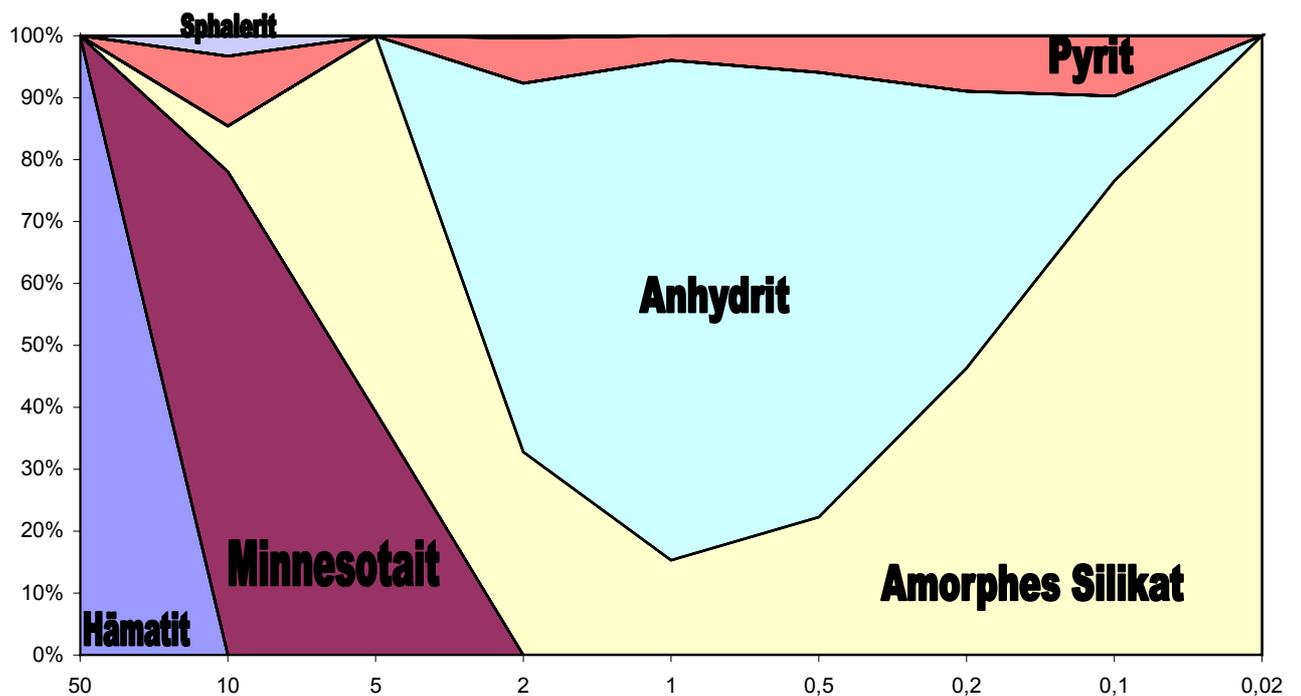


Abbildung 54: Die berechnete Mineralgemeinschaft der Beimischung von Meerwasser zu der Pipe Organ „brine“ bei V (Abszisse) wird abgebildet als gestapelte Fläche (100%) und zeigt den prozentualen Beitrag der einzelnen Mineralphasen.

übereinstimmend mit diesen Beobachtungen, daß Covellin ähnlich wie Bornit und Chalkosin, das heißt alle betrachteten Cu-dominierten Sulfide, in dem Temperaturbereich deutlich unterhalb der Fe- und Zn-Sulfide stabil sind.

In der Tabelle 37 wurde außerdem die Masse der Mineralgemeinschaft (in Gramm) berechnet, die bei den verschiedenen Mischungsverhältnissen (V) thermodynamisch stabil ist und abgelagert wird. Diese Ergebnisse spiegeln die Berechnungen der Stabilität der einzelnen Mineralphasen der Tabelle 35 annähernd wieder. Bei einem Verhältnis der Meerwasserbeimischung zur „brine“ von $V = 2 - 10$ werden Anhydrit, amorphes Silikat, Pyrit, Minnesotait, Sphalerit und sehr untergeordnet (daher in der Abb.54 nicht ersichtlich) Chalkopyrit (0.01-0.04 %) und Mg-Nontronit (0,002 %) präzipitiert. Ist dieses Verhältnis sehr groß, werden Hämatit und sehr untergeordnet CuFeO₂ (c) (0,035 %) und Na-Nontronit (0,017 %) abgelagert. Bei einem Verhältnis von $V = 0.5 - 0.1$ werden Anhydrit, amorphes Silikat

und Pyrit ausgefällt. Bei einem sehr geringen Verhältnis von $V = 0.02$ fällt als einzige Mineralphase amorphes Silikat aus.

Diese theoretischen Ergebnisse stimmen gut mit den mineralogischen und chemischen Beobachtungen von Koski et al. (1984; 1994) überein. Die genannten Wissenschaftler untersuchten die Massivsulfidablagerungen des Pipe Organ Austrittes. Hiernach besteht dieser Austritt vorwiegend aus Sphalerit und Lagen aus kolloformen Pyrit, Anhydrit und Chalkopyrit. Daneben tritt auch kolloformer Sphalerit und opalines Silikat auf. Mit zunehmend oxidierenderen Bedingungen des Fluids ergibt sich eine Mineralgemeinschaft bestehend aus Hämatit, Baryt und Schwefel (Koski et al., 1984; Koski et al., 1994). Die Mineralphasen Baryt und Schwefel tauchen nicht in den Ergebnissen der Berechnungen auf. Baryt wird bei der geochemischen Modellierung nicht berücksichtigt, weil weder die chemische Analyse des Pipe Organ Fluids nach Butterfield und Massoth (1994) noch die des verwendeten Meerwassers (Drever, 1988; Mottl and McConachy, 1990; Von Damm et al., 1985) Barium enthalten; außerdem wurde Ba in dem genannten Fluid noch nicht analysiert. Schwefel ist in Form der Mineralphase natürlicher Schwefel in den durchgeführten Berechnungen untersättigt, dieser präzipitiert jedoch ausschließlich in Form von Sulfiden und Sulfaten. Minnesotait bildet einen vorwiegenden Anteil der berechneten Mineralgemeinschaft bei Mischungsgraden von $V = 2 - 10$, dieses Ergebnis stimmt gut mit den Beobachtungen von Koski et al. (1994) überein, da sie Fe-Silikate in den Proben erkannten.

6.4. Entwicklung der unterschiedlichen Mineralgesellschaften von Erzproben des North Fiji Beckens aus einer „brine“

Halbach et al. (1999b) nahmen 1998 Gesteinsproben aus einem Bereich des North Fiji Beckens, SO-99 Feld, der in der Spätphase hydrothermalen Aktivität liegt. Diese Proben (Tab.38) bilden vorwiegend Bruchstücke von Schornsteinen. Daten der Fluideinschlüsse von Lüders et al. (2001) zeigen eine Homogenisierungstemperatur von $240\text{ °C} \pm 10\text{ °C}$ für Sphalerit an. Dies weist darauf hin, daß sich dieser Typ der Mineralisation in einem Spätstadium mesothermalen Aktivität bildete (Halbach et al., 1999b).

Die Hauptsulfidminerale, die beobachtet wurden, sind: Chalkopyrit, Cubanit, Bornit, Kovellit, Pyrit, Markasit, Sphalerit und Wurtzit (Halbach et al., 1999b). Diese Mineralgemeinschaft ist ähnlich zusammengesetzt wie die von Koski et al. (1984; 1994) beprobten Minerale des Pipe Organ Austrittes und stimmt daher gut mit den Berechnungsergebnissen der Mischung zwischen „brine“ und Meerwasser überein (siehe oben). Lüders et al. (2001) wiesen mit Hilfe

der oben genannten Fluideinschlüsse die Zweiphasenseparation von Meerwasser nach. In den Fluideinschlüssen wurden Salinitäten zwischen einfacher bis dreifacher Meerwassersalinität (3,2 Gew. % NaCl Äquivalent) bei einer Temperatur von etwa 210 bis 260 °C nachgewiesen (Lüders et al., 2001). Diese Ergebnisse weisen auf die Sulfidablagerung aus einer „brine“ in dem North Fiji Becken hin, die in einem ähnlichen Temperaturbereich wie das Pipe Organ Fluid liegt. Aus diesem Grund wurden die oben durchgeführten Berechnungen der Mischung von „brine“ und Meerwasser wiederholt, wobei die chemische Gesamtzusammensetzung des Pipe Organ Fluids verwendet wurde und die Salinität, zwischen einfacher, zweifacher und dreifacher Meerwassersalinität variiert wurde. Die aus diesen Berechnungen bei drei unterschiedlichen

Tabelle 38: Ausgewählte Zusammensetzung der Haupt- und Nebenelemente von Massivsulfidproben aus dem North Fiji Becken, gemessen mit ICP-AES, AAS and XRF (Halbach et al., 1999b).

Sample	Fe	Cu	Zn	Pb	Cd	Mo	Se	As	Ag	Au	SiO ₂
	(%)	(%)	(%)	(ppm)	(%)						
Yogi Mound, iron-rich sulfides (type1); Minerale: Pyrit, Markasit, Chalkopyrit, Covellin, Cubanit, Bornit											
42.1b	55.7	0.8	0.3	185	6	73	36	62	16	0.26	1.8
62.1	46.3	1.2	0.3	164	10	92	16	18	<1	0.1	14.4
100.1	58.6	0.4	0.2	900	10	18	24	365	77	0.9	13.0
Yogi Mound, copper-rich sulfides (type 2); Minerale: Chalkopyrit, Bornit, Covellin, Cubanit, Sphalerit, Wurtzit											
101.7	19.3	17.8	0.3	175	12	68	724	83	17	0.3	2.9
42.3	21.8	36.1	0.2	54	5	77	1080	10	23	0.04	3.3
Yogi Mound, zinc-rich sulfides (type 3); Minerale: Sphalerit, Wurtzit, Pyrit, Markasit, Chalkopyrit, Bornit, Covellin, Cubanit											
26.1a	4.2	0.5	61.5	37	6302	13	<3	3	14	0.13	6.5
27	26.0	9.1	38.6	156	3920	25	<3	171	52	1.3	2.7
Yogi Mound, silica-rich zinc sulfides (type 4); Minerale: Amorphes Silikat, Sphalerit, Wurtzit, Pyrit, Markasit, Chalkopyrit, Bornit, Covellin, Cubanit											
26.1c	19.3	0.3	18.7	814	444	37	<3	234	358	2.7	39.5
26.2	8.5	0.8	41.3	913	1970	33	<3	154	269	4.3	33.0
Corner Mound, silica-, anhydrite-rich copper-iron sulfides (CMM-type); Minerale: Anhydrit, Amorphes Silikat, Pyrit, Markasit, Chalkopyrit, Bornit, Cubanit, Covellin, Sphalerit, Wurtzit											
112.1	26.0	3.5	0.2	165	10	273	12	71	26	0.4	25.6
113.1	37.2	11.6	1.5	280	93	411	13	170	53	1.0	37.2

Salinitäten der „brine“ resultierenden Mineralparagenesen (Abb.55 und Tab. 39) unterscheiden sich sehr gering von der chemischen Gesamtzusammensetzung der Mineralgemeinschaft (siehe Tab.35), die aus der Mischung von Pipe Organ und Meerwasser abgeleitet wurde.

Die Schornsteinbruchstücke, die Halbach et al. (1999b) analysiert haben (Tab.38), zeigen fünf verschiedene Typen der chemischen Zusammensetzung: Fe-reiche Sulfide (Typ 1), Cu-reiche

Sulfide (Typ 2), Zn-reiche Sulfide (Typ 3), SiO₂-reiche Zn-Sulfide (Typ 4) und SiO₂-Anhydrit-reiche Cu-Fe-Sulfide (CMM-Typ). Die vier erstgenannten Typen stammen von dem Yogi Mound und der fünfte Typ von dem Corner Mound. Die berechnete Normierung der Minerale aus den Analysedaten von Halbach et al. (1999b) ergibt für die genannten Typen der Sulfidproben eine Mineralzusammensetzung, die in Tabelle 40 aufgeführt ist.

Tabelle 39: Berechnete Mineralgemeinschaft (in Gramm) bei V (Meerwasser/“brine“) (siehe Text). Die Silikatpolymorphen Quarz, Tridymit, Chalcedon, Cristobalite(alpha) und -(beta) und Coesit wurden unterdrückt.

Minerale	V									
	50	10	5	2	1	0,5	0,2	0,1	0,02	
Hämatit	6,9330E-01									
Minnesotait		5,4000E-01	2,5750E-01							
Am. Silikat		4,7750E-02	3,9850E-01	5,6340E-01	5,2600E-01	5,0750E-01	5,2810E-01	5,5540E-01	5,9350E-01	
Anhydrit				4,0580E-01	2,4660E+00	1,4560E+00	4,2940E-01	7,0690E-02		
CuFeO ₂ [c]	2,4340E-04									
Pyrit		7,8200E-02	1,0040E-01	1,2600E-01	1,3130E-01	1,2460E-01	8,9290E-02	6,2140E-02		
Na-Nontronit	0,0001211	2,4220E-05								
Sphalerit		2,2520E-02	2,0910E-02	2,5560E-03						
Chalcopyrit		2,5120E-04	2,4360E-04	1,3670E-04						
Mg-Nontronit			1,2010E-05	4,8030E-06						

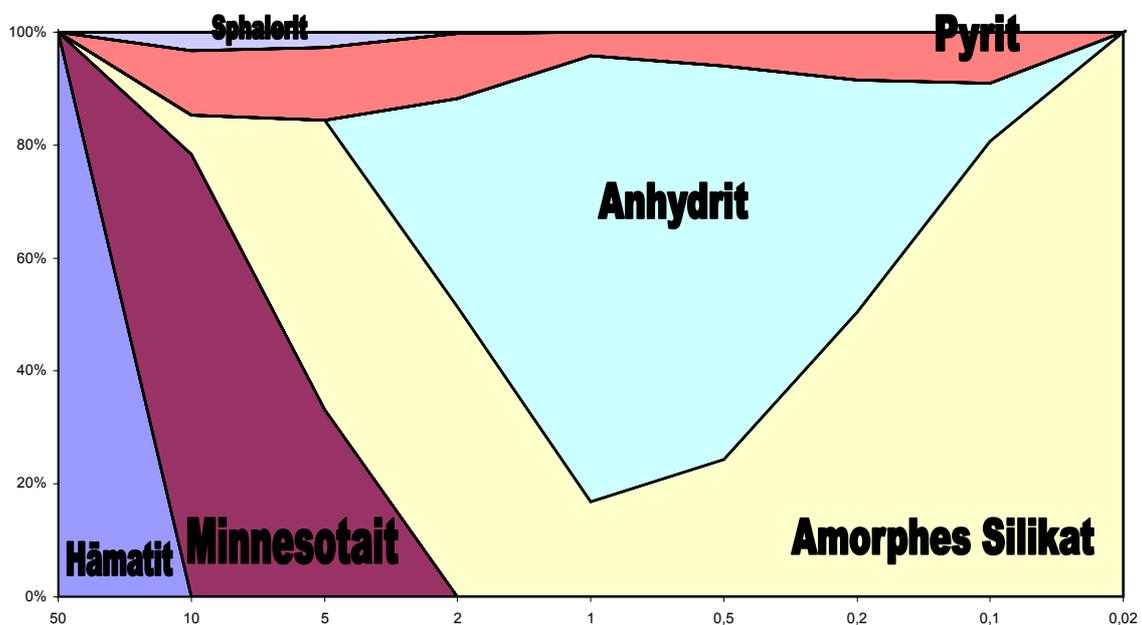


Abbildung 55: Die berechnete Mineralgemeinschaft bei dreifacher Meerwassersalinität (siehe Text). Die berechnete Mineralgemeinschaft bei V (Abszisse) wird abgebildet als gestapelte Fläche (100%) und zeigt den prozentualen Beitrag der einzelnen Mineralphasen.

Es ist bemerkenswert, daß diese Proben gedregt wurden. Daher kann mit Hilfe dieser Proben kein eindeutiger räumlicher Zusammenhang zwischen den Proben abgeleitet werden.

Diese Proben stellen Fragmente der Gesamtzusammensetzung der Mineralvergesellschaftung, die durch die Präzipitation aus der hydrothermalen „brine“ unter wahrscheinlicher Beimischung von Meerwasser abgelagert wurde.

Die Mineralzusammensetzung kann aufgrund der vorhandenen thermodynamischen Daten und nur eingeschränkt durch Multikomponentenberechnungen wiedergegeben werden. Für Markasit und Cubanit existieren bis heute noch keine thermodynamischen Daten. Wurtzit ist metastabil gegenüber Sphalerit, daher taucht Wurtzit in den Berechnungen nicht auf.

Tabelle 40: Die Mineralzusammensetzung der verschiedenen Sulfidtypen, abgeleitet aus der Analyse von Halbach et al. (1999b) (siehe Tab.38): 1. = vorherrschend; 2. = untergeordnet

Sulfidtypen	Mineralzusammensetzung,
Yogi Mound, Fe-reiche Sulfide (Typ1)	1. Pyrit, Markasit 2. Chalkopyrit, Covellin, Cubanit, Bornit
Yogi Mound, Cu-reiche Sulfide (Typ 2)	1. Chalkopyrit, Bornit, Covellin, Cubanit 2. Sphalerit, Wurtzit
Yogi Mound, Zn-reiche Sulfide (Typ 3)	1. Sphalerit, Wurtzit 2. Pyrit, Markasit, Chalkopyrit, Bornit, Covellin, Cubanit
Yogi Mound, SiO ₂ -reiche Zn-Sulfide (Typ 4)	1. Amorphes Silikat 2. Sphalerit, Wurtzit, Pyrit, Markasit, Chalkopyrit, Bornit, Covellin, Cubanit
Corner Mound, SiO ₂ -, anhydrit-reich Cu-Fe Sulfide (CMM-Typ);	1. Anhydrit, Amorphes Silikat 2. Pyrit, Markasit, Chalkopyrit, Bornit, Cubanit, Covellin, Sphalerit, Wurtzit

Der Fe-reiche Typ 1 der gewonnenen Proben läßt sich bis auf Anhydrit sehr gut durch die Beimischung von Meerwasser zu dem Pipe Organ Fluid erklären. Liegt V bei diesen Mischungen zwischen 10 und 0.1 (siehe Abb.54, Tab.37) ist Pyrit dominierend unter den präzipitierten Sulfiden.

Der CMM-Typ stimmt sehr gut mit den Ergebnissen der Mischung zwischen Meerwasser und der Pipe Organ „brine“ in einem Verhältnis von 2 (Tab 37, Abb.54) überein, weil hier die Mineralgemeinschaft der Präzipitate in der Reihenfolge abnehmenden Anteils aus Anhydrit, amorphes Silikat, Pyrit, Sphalerit und Chalkopyrit besteht.

Die Typen (2, 3 und 4) der Cu-reichen, Zn-reichen und SiO₂-reichen Zn -Sulfide können nicht durch die zuletzt genannte Mischung abgebildet werden. Aus diesem Grund wurde ausgehend von der Gesamtzusammensetzung des Pipe Organ Fluids der Cu-, Zn- und Mn-

Gehalt der „brine“ bei einem ausgewählten Mischungsverhältnis ($V=2$) variiert. Variiert wurde in Stufen einer Größenordnung der Konzentration. Die folgenden Ergebnisse werden im Rahmen der bisher in aktiven hydrothermalen Systemen gemessenen und der in dem theoretischen Multikomponenten System (siehe Kapitel 2) berechneten Konzentrationen betrachtet.

Die bisher in hydrothermalen Systemen gemessenen Cu-Konzentrationen erreichen maximal 35 $\mu\text{mol/l}$ in dem Lau Basin im Westlichen Pazifik. Nach der geochemischen Modellierung erreicht Cu einen Gehalt von 838.6 $\mu\text{mol/l}$. Beginnend mit dem Cu-Gehalt der Pipe Organ (erster Balken links in Abb.56) „brine“ steigt der Anteil von Chalkopyrit und Bornit in der Mineralgemeinschaft (Abb.56) mit zunehmender Cu-Konzentration. In dem Rahmen der bisher gemessenen Cu-Konzentrationen in natürlichen hydrothermalen Fluiden und der geochemischen Modellierung (Tab.41) erreicht der Anteil von Chalkopyrit und Bornit an der Mineralgemeinschaft einen Betrag von 15 %. Der von Halbach et. al. (1999b) beobachtete Cu-reiche Typ 2 kann in dem genannten Rahmen nicht nachgebildet werden. Erst bei einer größeren Cu-Konzentration der „brine“ resultiert aus der genannten Mischung zwischen Meerwasser und „brine“ eine Mineralparagenese, die von Chalkopyrit und Bornit dominiert wird (vierter Balken von links in Abb.56) und ähnlich zu Halbachs et al. (1999b) Beobachtung eine Cu-dominierte Sulfidgemeinschaft abbilden würde.

Die maximale gemessene Zn-Konzentration in hydrothermalen Fluiden beträgt 3,1 mmolal (Tab.41). Die berechnete Mineralgemeinschaft erreicht erst in der Größenordnung der Zn-Konzentration von 2,5 mmolal (Abb.57) eine Sulfidzusammensetzung, die von Sphalerit (etwa 60 %) dominiert wird und mit dem Zn-reichen Typ 3 übereinstimmt. Der Typ 4 kann durch die zuletzt erläuterte Zn-Veränderung der „brine“ erklärt werden. Es ist bemerkenswert, daß die Mineralgemeinschaft der durchgeführten Berechnungen verschiedener Cu-, Fe- Zn- und Mn-Gehalte dominierend aus Anhydrit und amorphen Silikat, und untergeordnet aus Sulfiden und Smektit besteht (Siehe Abb.54 und Tab.37 bei $V=2$). Betrachtet man nun ausgewählt aus dieser Mineralgemeinschaft ausschließlich das amorphe Silikat und die Sulfide, ergibt sich folgendes Bild (Abb.58). Übereinstimmend mit den Ergebnissen der oben beschriebenen Zn-Variation ist der Typ 4 wie der Typ 3 konsistent mit der Mineralparagenese, die aus der Mischung von Meerwasser und der „brine“ mit einem Zn-Gehalt in der Größenordnung von 2,5 mmolal resultiert. Aus diesem Grund können sowohl der Typ 3 wie auch der Typ 4 durch die genannte Variation des Zn-Gehaltes der „brine“ abgebildet werden.

Die Variation der Mn-Konzentration der „brine“ führt in den Berechnungsergebnissen der genannten Mischung nicht zu der Ausfällung von Präzipitaten des Mangans, weil Mn sich konservativ verhält und in dem Fluid gelöst bleibt. Mit zunehmendem Mn-Gehalt verändert sich die ausgefallene Mineralgemeinschaft (Abb.59). Der Anteil von Pyrit in der Sulfidmineralgemeinschaft nimmt hierdurch zu. Die Mn-Konzentration der Berechnungen

Tabelle 41: Rahmen der bisher in aktiven hydrothermalen Systemen gemessenen und in dem theoretischen Multikomponenten System (siehe Kapitel 2) berechneten Konzentrationen

Komponente [molal]	Lau Basin (Westlichen Pazifik)	Dudley (Endeavour Segment, Juan de Fuca Ridge)	Inferno (Axial Vulcano, Juan de Fuca Ridge)	Basalt-Meerwasser-Reaktion (300 °C, Dampfsättigungsdruck)
Cu	35 e-6			838.6 e-6
Fe		1363 e-3		2.2 e-3
Zn	3100 e-6			993.3 e-6
Mn			1150 e-3	474 e-6

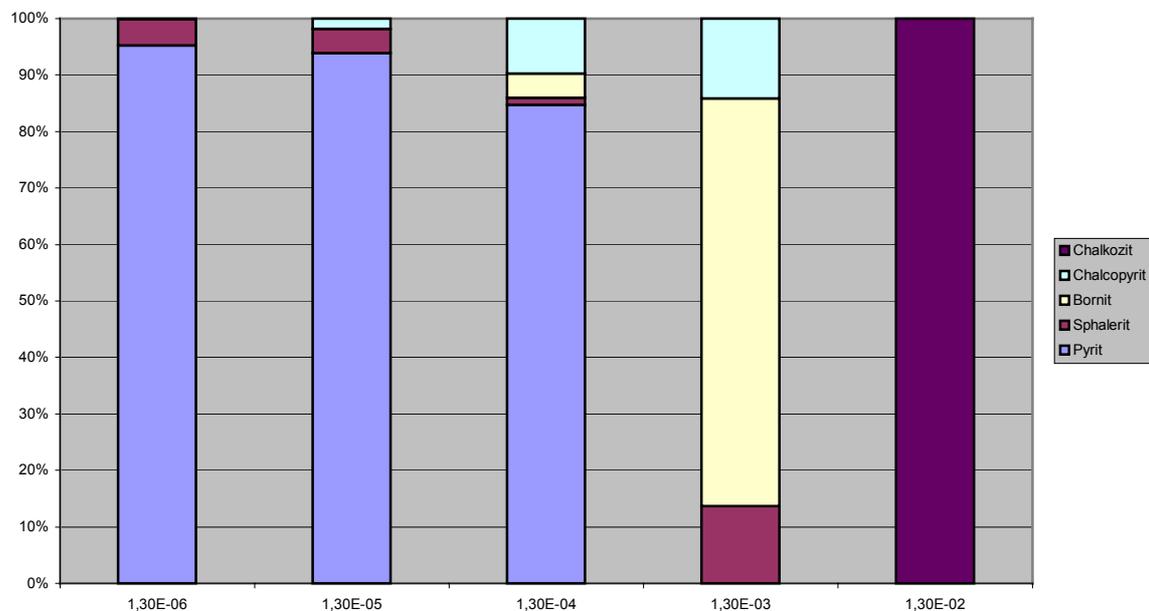


Abbildung 56: Mineralgemeinschaft der Sulfide, die aus der Beimischung von Meerwasser zu dem Pipe Organ Fluid in dem Verhältnis von 2 resultiert. Der Cu-Gehalt des Pipe Organ Fluids wurde in fünf Stufen (jeweils eine Größenordnung) erhöht (Abszisse). Auf der Ordinate ist der prozentuale Anteil der Mineralphasen aufgetragen.

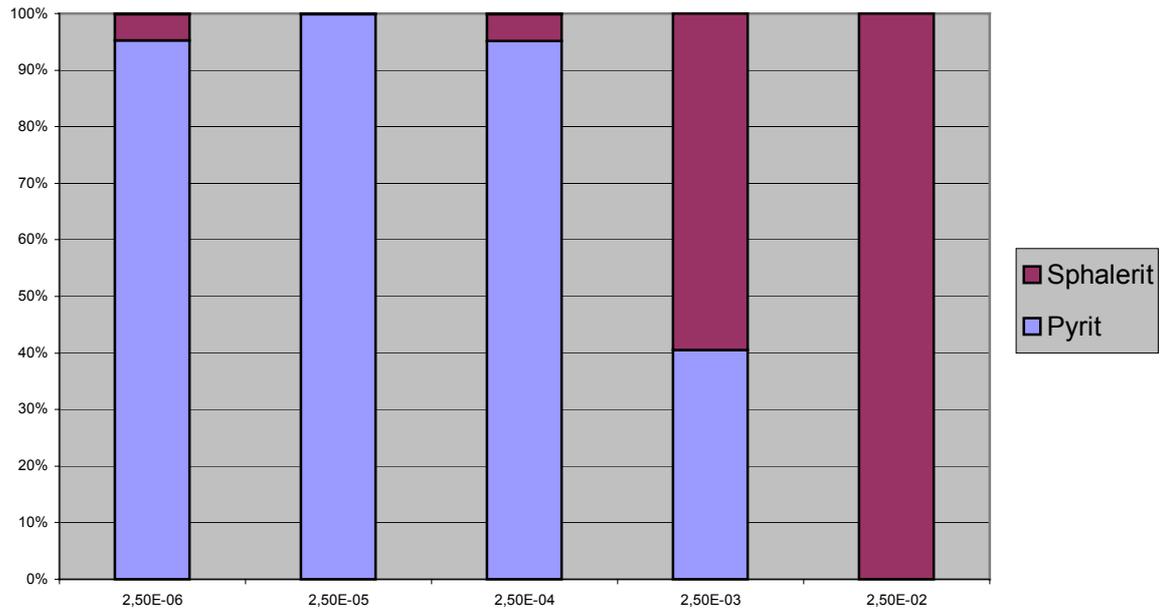


Abbildung 57: Mineralgemeinschaft der Sulfide, die aus der Beimischung von Meerwasser zu dem Pipe Organ Fluid in dem Verhältnis von 2 resultiert. Der Zn-Gehalt des Pipe Organ Fluids wurde in fünf Stufen (jeweils eine Größenordnung) erhöht (Abszisse). Auf der Ordinate ist der prozentuale Anteil der Mineralphasen aufgetragen.

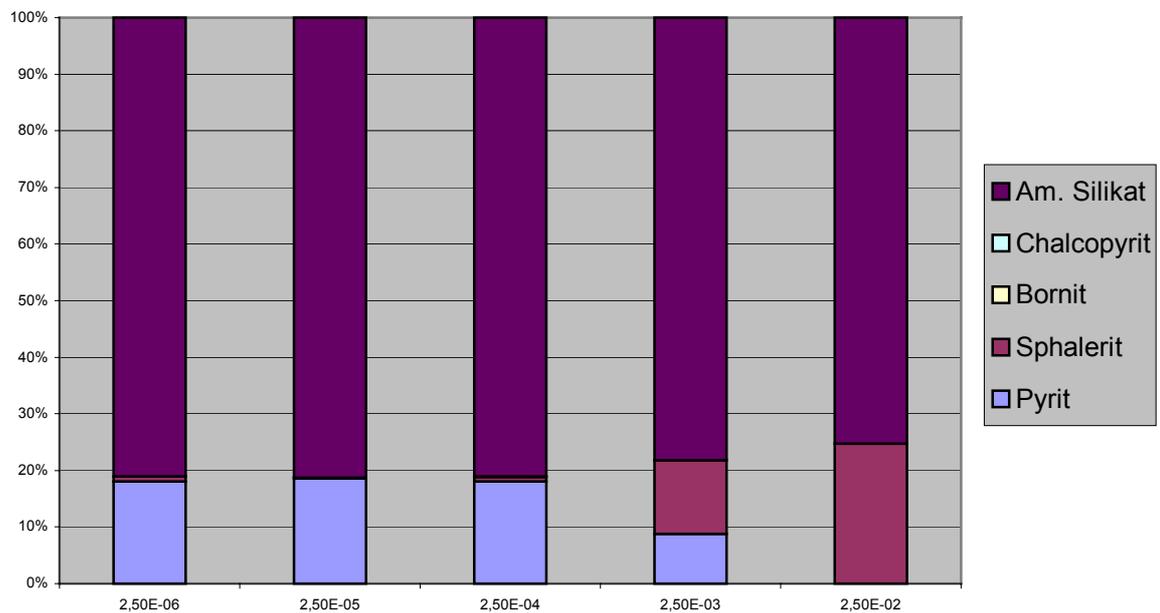


Abbildung 58: Die Berechnungsmethode entspricht derjenigen, die unter Abbildung 56 beschrieben wurde. Im Gegensatz zu Abbildung 56 werden hier neben Sphalerit und Pyrit auch die Minerale amorphes Silikat, Chalkopyrit und Bornit in die Abbildung einbezogen.

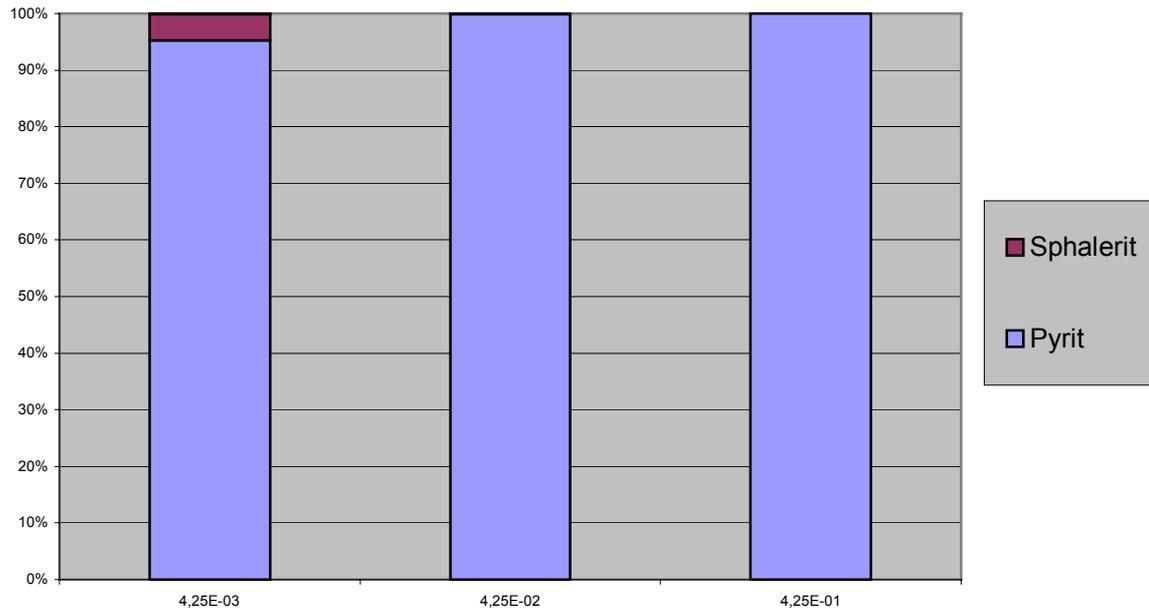


Abbildung 59: Mineralgemeinschaft der Sulfide, die aus der Beimischung von Meerwasser zu dem Pipe Organ Fluid in dem Verhältnis von 2 resultiert. Der Mn-Gehalt des Pipe Organ Fluids wurde in fünf Stufen (jeweils eine Größenordnung) erhöht (Abszisse). Auf der Ordinate ist der prozentuale Anteil der Mineralphasen aufgetragen.

bewegt sich innerhalb des genannten Rahmens (Tab.41). Die aus der Erhöhung der Konzentration des Mn resultierende Mineralgemeinschaft stimmt mit dem Fe-reichen Typ der Sulfide überein.

6.5. Reaktionen innerhalb von Schornsteinen und mit Sulfidablagerungen

Verschiedene Aspekte von Massivsulfidlagerstätten und Schornsteinen können der Reaktion zwischen abgelagerten Mineralen und hydrothormaler „brine“ zugeordnet werden. Hierbei kann die Beimischung von Meerwasser involviert oder nicht involviert sein. In dem Fall des Pipe Organ Austrittes ist nicht von der Beimischung von Meerwasser zu der „brine“ auszugehen, weil weder Mg noch SO₄ in dem Fluid des Pipe Organ Fluids (Butterfield and Massoth, 1994) hierfür Indikationen geben. Von besonderem Interesse sind Metallzonierungen innerhalb von Ablagerungen und einzelnen Schornsteinen und Einflüsse auf die chemische Zusammensetzung der hydrothermalen „brine“. Qualitative Modelle der Entwicklung und des Wachstums aktiver Schornsteine offenbaren einige der chemischen Prozesse (Goldfarb et al., 1983; Haymon, 1983; Tivey, 1995). Hierzu gehört die Erkenntnis, daß ein Schornstein im idealisierten Fall in einem Zwei-Stufenmodell wächst. Während der ersten Stufe des Schornsteinwachstums werden anhydritdominierte Wände gebildet. Während

der zweiten Stufe hindern diese anhydritdominierten Wände die schnelle Mischung von hydrothermale Fluid und Meerwasser, und bieten ein Substrat für die Ablagerung von Cu-Fe-Sulfiden entlang der zentralen Röhre.

Im Folgenden wird die isothermale Reaktion zwischen 262 °C heißer hydrothermalen „brine“ und zuvor präzipitierten Mineralen untersucht (Fall 1, 2 und 3). Die präzipitierten Minerale stammen aus drei verschiedenen Mischungsgraden der Beimischung von Meerwasser zu „brine“ (Tab.42). Die Mischungsverhältnisse reichen von 50 % Meerwasser und 50 % „brine“ bis zu 91 % Meerwasser und 9 % „brine“. Diese Mischungsverhältnisse liegen in einem Größenbereich, der in hydrothermalen Systemen auftreten kann. Mit Hilfe von Anhydrit aus verschiedenen Tiefen des TAG Hügels wiesen Tivey et al. und Mills et al. (1998; 1998) durch Sr-Isotopenanalysen während des Ocean Drilling Programs (ODP) nach, daß die Mischungsverhältnisse von Meerwasser zu hydrothermalen Fluid im Rahmen von 99.5 % Meerwasser und 0.5 %

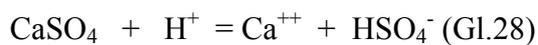
Tabelle 42: Resultierende Mineralgemeinschaften aus der Beimischung von Meerwasser zu „brine“

Meerwasser / „brine“ [in %]	Mineralgemeinschaft	Masse [in g]
50 / 50 (Fall 1)	Anhydrit	80.71
	Amorphes Silikat	15.32
	Pyrit	3.97
68 / 32 (Fall 2)	Anhydrit	46.54
	Amorphes Silikat	43.32
	Pyrit	9.25
	Sphalerit	.89
	Chalcopyrit	.01541
	Mg-Nontronit	.0003906
91 / 9 (Fall 3)	Amorphes Silikat	48.61
	Hämatit	32.71
	Pyrit	15.18
	Sphalerit	3.46
	Chalcopyrit	.03765
	Na-Nontronit	.003629

hydrothermale Fluid bis zu 52 % Meerwasser und 48 % hydrothermales Fluid liegen. Die Ergebnisse der drei Fälle können entweder als Betrag der Reaktion in einem bestimmten

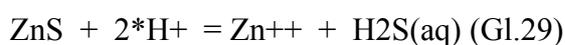
Bereich der Ablagerung mit Bezug auf die Zeit oder als die Verteilung von Reaktionsprodukten entlang eines Fließpfades während einer bestimmten Zeit verstanden werden.

Fall 1) Ausschließlich Anhydrit löst sich zu Beginn des Reaktionspfades in der „brine“ und bestimmt die Veränderung der chemischen Zusammensetzung der „brine“. Ca steigt hierdurch an bis die Sättigung des Anhydrits erreicht ist. Die Anhydritlösung sorgt außerdem für eine erhöhte Konzentration von HSO_4^- und eine verringerte Konzentration von $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$. Der pH-Wert steigt nach der Gleichung:



an. Sauerstoff wird in der „brine“ durch die Reaktion von der „brine“ mit den Mineralen angereichert. Fe verarmt durch die Präzipitation von Pyrit in der „brine“.

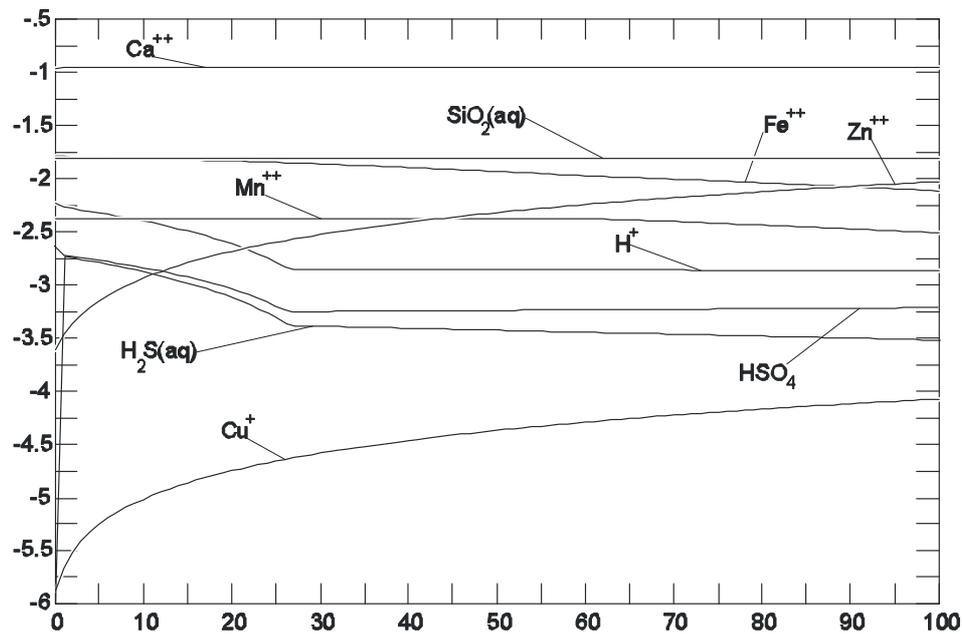
Fall 2) Die stärkste Veränderung der Konzentration zeigen Fe und Zn (Abb.60). Fe wird durch die Präzipitation von Pyrit, Minnesotait und untergeordnet Nontronit-Ca in der „brine“ verringert. Der pH-Wert ist für die Löslichkeit der Metalle und die chemische Eigenschaft der „brine“ von großer Bedeutung und steigt ähnlich wie Fall 1) mit zunehmendem Reaktionsfortschritt an. Dieser Anstieg des pH-Wertes und die Anreicherung von Zn erklärt sich vorwiegend durch die Lösung von Sphalerit während der Reaktion zwischen der „brine“ und den Mineralen nach Gleichung 1 und folgender Gleichung:



Sauerstoff wird in der hochtemperierten Lösung durch die Reaktion mit den Mineralen angereichert. Cu wird durch die Lösung von Chalkopyrit in der „brine“ angereichert.

Mn wird während der Reaktion zwischen der „brine“ und der Mineralgemeinschaft durch die Präzipitation von Rhodonit in der Lösung verringert. Der berechnete Reaktionspfad zeigt an, daß eine sehr geringe Menge an Anhydrit ausreicht, um die hydrothermale Lösung zu sättigen.

Abb.60 a) (siehe unten)



Fall 3): Der pH-Wert ist für die chemischen Eigenschaften der „brine“ von großer Bedeutung und steigt in diesem Fall ähnlich wie Fall 1) und 2) mit zunehmendem Reaktionsfortschritt an.

Neben Gleichung 2 ist vorwiegend folgende chemische Gleichung hierfür verantwortlich:



Die stärkste Veränderung der Konzentration zeigen Zn und Ca. Zn wird durch die Lösung von Sphalerit in der Lösung angereichert. Ca wird durch die Präzipitation von Anhydrit in der „brine“ verringert. Anhydrit präzipitiert, weil die „brine“ nach geringem Fortschritt der Reaktion zwischen „brine“ und der Mineralgemeinschaft die Sättigung des Anhydrits erreicht. Fe wird

in der „brine“ durch die Lösung von vorwiegend Hämatit und sehr untergeordnet Chalkopyrit angereichert. Sauerstoff wird in der „brine“ angereichert. HSO₄ steigt an und H₂S(aq) sinkt während dem Reaktionspfad. Cu wird durch die Lösung von Chalkopyrit geringfügig in der „brine“ angereichert. Mn bleibt während der Reaktion mit der Mineralgemeinschaft unverändert in der Lösung.

Diese beschriebenen Prozesse können wichtig in der Bildung von

- 1) Fe-armen und Ca-reichen
- 2) Fe- und Mn-armen und Zn- und Cu-reichen
- 3) Ca-armen und Zn-, Fe und Cu-reichen

hydrothermalen Lösungen und Ablagerungen in aktiven Systemen sein.

Abb.60 b) (s. unten)

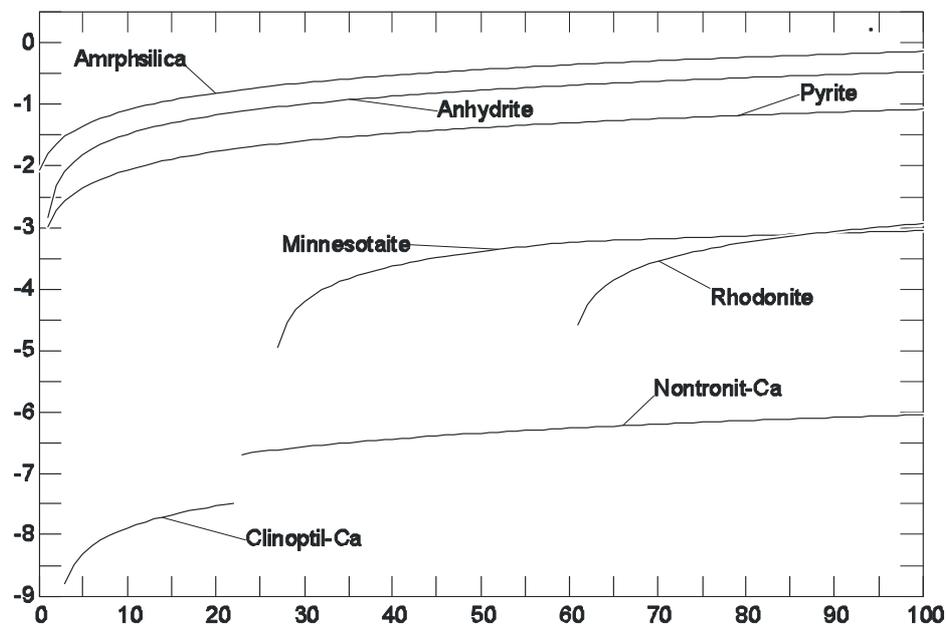


Abbildung 60: Berechnung eines isothermalen Reaktionspfades bei 262 °C und einem Druck nach der Dampfsättigung. Eine Gesamtmasse von 100 Gramm von Mineralstoffen, welche sich während der Mischungsberechnung bei einem Meerwasser-„brine“-Verhältnis von 68 / 32 % (siehe oben und Text, Fall 2) bildet, reagiert mit 1 kg hydrothermalen „brine“ in einem Gleichgewichtssystem. Dargestellt als Funktion der ansteigenden reagierten Masse der Minerale (von links nach rechts, von 0 - 100 Gramm, bis zu einem Gesteins-Wasser-Verhältnis von 1/10) sind: a) Konzentrationen ausgewählter gelöster Komponenten b) Beträge der Minerale, welche während dem Reaktionsfortschritt präzipitieren. Die Ordinate ist in logarithmischer Form molal skaliert. Die Abszisse zeigt die reagierte Mineralmasse in Gramm.

6.6. Gegenüberstellung der resultierenden Mineralgemeinschaft aus dem dampfphasenangereicherten (W.L.E.F.) und –verarmten (Pipe Organ) Fluid

Nach der Vorhersage der aus der Mischung von Meerwasser und „brine“ (Pipe Organ) zu erwartenden Mineralgemeinschaft, wird analog zu Tabelle 37 die Masse der zu erwartenden Mineralgemeinschaft (in Gramm) aus der Mischung von Meerwasser und White Lady Endmember Fluid (siehe Kapitel 5) abgeleitet und dargestellt (Abb.61).

Aus den Berechnungen der thermodynamisch stabilen Mineralgemeinschaft (Tab.43 und Abb. 61) dieses Falls geht klar hervor, daß die Abkühlung bei zunehmender Meerwasserbeimischung eine Mineralgemeinschaft begünstigt, die reich an Mg-, Mg-Fe, Na-Fe, K-Mg und K-Silikaten (Schichtsilikat, Glimmer, Smektite, Feldspat), Mn-Oxid, Ba-Sulfat und Ca-Mg-Karbonat ist.

Das abnehmende Verhältnis von beigemischem Meerwasser zu W.L.E.F. sorgt für eine Mineralablagerung, die vorwiegend aus Ca-Sulfat, Mg- und Mg-Fe-Silikaten besteht. Wird die Meerwasserbeimischung sehr klein, wird neben den gerade genannten Mineralen sehr untergeordnet Fe-Oxid abgelagert.

Bei einem Verhältnis der Meerwasserbeimischung zum White Lady Endmember Fluid von 2 – 10 werden Talk, Mg- und Na-Nontronit, Seladonit, Pyrolusit, Baryt, Maximum–Mikroklin (Kaliumfeldspat) und untergeordnet Mg-Montmorillonit abgelagert. Ist dieses Verhältnis sehr groß, werden Dolomit und sehr untergeordnet Na-Nontronit (ca. 1 %),

Tabelle 43: Berechnete Mineralgemeinschaft (in Gramm) bei V (Meerwasser/White Lady Endmember Fluid). Die Silikatpolymorphen Quarz, Tridymit, Chalcedon, Cristobalite(alpha) und -(beta) und Coesit wurden unterdrückt.

	V								
	50	10	5	2	1	0,5	0,2	0,1	0,02
Mg-Montmor.				0,0008637	0,000861				
Seladonit			0,001578						
Anhydrit					0,3564	0,8173	0,6409	0,4621	0,2655
Hämatit									0,0008846
Pyrolusit	0,001034	0,001021	0,001001	0,0007227					
Maximum-Microcline	0,001131	0,00111							
Na-Nontronit	0,002764	2,76E-03							
Dolomit-ord	0,2011								
Baryt	0,0002823	0,0007818	0,0006871	0,0004173	0,00026				
Talk				0,1332	0,1378	0,1139	0,08731	0,06353	0,03142
Saponit-Mg						0,004589	0,004594	0,004595	
Mg-Nontronit			0,002741	0,002741	0,002741	0,002741	0,002741	0,00274	0,007078

Maximum Mikroklin (ca. 0,6 %), Pyrolusit (ca. 0,5 %) und Baryt (ca. 0.1 %) abgelagert. Bei einem Verhältnis von $V = 1 - 0.1$ werden Anhydrit, Talk und sehr untergeordnet Saponit-Mg (0.5 – 0.9 %, bei $V = 1$ fällt diese Spezies nicht aus) und Mg-Nontronit (0.3 – 0.5 %) ausgefällt. Bei einem sehr geringen Verhältnis von $V = 0.02$ fällt Anhydrit, Talk, Mg-Nontronit (2,3 %) und sehr untergeordnet Hämatit (0,3 %, daher nicht ersichtlich in Abbildung 61) aus.

Bei der Gegenüberstellung der Ergebnisse der Meerwasserbeimischung zu der „brine“ (Abb.54) und dem W.L.E.F. (Abb.61) fällt vor allem auf, daß im zuletzt genannten Fall keine Sulfide,

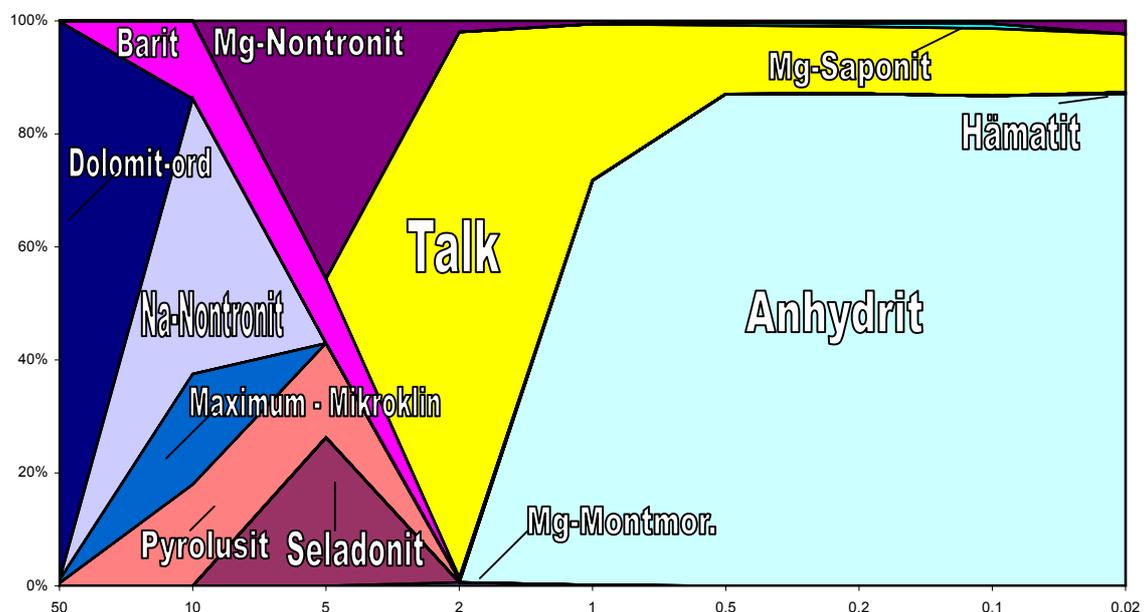


Abbildung 61: Die berechnete Mineralgemeinschaft der Beimischung von Meerwasser zu dem W.L.E.F. bei V (Abszisse) wird abgebildet als gestapelte Fläche (100%) und zeigt den prozentualen Beitrag der einzelnen Mineralphasen.

sondern Silikate, Sulfate, Oxide und Karbonate präzipitieren. Im erstgenannten Fall fallen dagegen Sulfate, Sulfide, Silikate und Oxide, aber keine Karbonate aus. Der pH-Wert ist unter den chemischen Eigenschaften dieser beiden Fluide vor allem für die genannten Unterschiede der beiden genannten Mineralgemeinschaften verantwortlich. Der in situ pH-Wert ($\text{pH} = 6,1$ bei 285 °C) des W.L.E.F. ist dafür verantwortlich, daß sich neben den genannten Feststoffen keine Sulfide, aber Karbonate in der genannten Mischung bilden. Der in situ pH-Wert ($\text{pH} = 3.3$ bei 262 °C) der „brine“ des Pipe Organs sorgt dafür, daß sich neben den genannten Spezies Sulfide, aber keine Karbonate in der Mischung zwischen Meerwasser und „brine“ bilden.

6.7. Zusammenfassung

Die Untersuchung der chemischen Reaktionen unter Verwendung der Ergebnisse der GWB Reaktionspfadberechnungen gibt signifikanten Einblick in die Prozesse und Zusammensetzungen der Materialien bei aktiven hydrothermalen Austritten. Die Berechnungen erlauben die Prüfung von Systemen, die ihre chemische Zusammensetzung und Temperatur simultan ändern. Außerdem können Reaktionspfade, die geschlossene oder offene Systeme einschließen, verglichen werden.

Einfache Modelle der Mischung, unter Verwendung der Zusammensetzung von 260 °C Endmember-Lösung des Pipe Organ Austritts am Juan de Fuca Ridge und umgebenden Meerwasser, bilden Mineralgemeinschaften, die ähnlich zu jenen sind, die in Schornsteinablagerungen des Meeresbodens beobachtet wurden. Diese Mischungsreaktionen geben ein Bild der Mineralgemeinschaft, die sich in Abhängigkeit verschiedener Grade der Meerwasserbeimischung bilden kann. Hierbei kann das Löslichkeitsverhalten der Metalle Fe, Cu, Zn und Mn, der Sulfate und Silikate während der Beimischung von Meerwasser abgeleitet werden. Diese Ergebnisse zeigen übereinstimmend mit Beobachtungen an Proben von Schornsteinen, daß mit zunehmender Meerwasserbeimischung das Cu⁺/Fe⁺⁺-Verhältnis in der Lösung zunimmt, weil der Temperaturbereich der Stabilität von den Cu-dominierten Sulfiden deutlich unterhalb von den Fe- und Zn-Sulfiden liegt.

Außerdem wurde die Entwicklung der unterschiedlichen Mineralgesellschaften von Erzproben des Nord Fidschi Beckens aus einer „brine“ mit Hilfe von Mischungsmodellen untersucht, wobei aber ausgewählte Komponenten der chemischen Gesamtzusammensetzung der „brine“ in einem ausgewählten Rahmen verändert wurden. So wurde die Salinität nach den Daten von Fluideinschlüssen und die Konzentration der Komponenten Cu, Fe, Zn und Mn im Rahmen der bisher in aktiven hydrothermalen Systemen gemessenen und der in dem theoretischen Multikomponenten System (siehe oben) berechneten Konzentrationen variiert. Die resultierenden Mineralgemeinschaften dieser thermodynamischen Berechnungen wurden mit den Präzipitaten aus dem Sonne Feld 99 in dem North Fiji Becken verglichen. Bis auf die Cu-reichen Erzproben können alle beobachteten Sulfidtypen in dem genannten Rahmen nachgebildet werden.

Die „brine“-Festphasen-Wechselwirkung inner- und unterhalb von Meeresbodensulfidablagerungen wurde geprüft. Diese Reaktion verändert einige Metallkonzentrationen der Lösung wesentlich, besonders Zink kann in den Ablagerungen gelöst und Fe aus der Lösung ausgefällt werden. Schließlich wurde die paragenetische

Mineralsequenz, die aus der Beimischung von Meerwasser zu dampfphasenangereichertem Fluid (W.L.E.F.) und –verarmten Fluid (Pipe Organ „brine“) resultiert, gegenübergestellt und verglichen. Übereinstimmend zeigen beide Fälle die Präzipitation von Silikaten, Sulfaten und Oxiden, sie unterscheiden sich aber durch die Ausfällung von Karbonaten im ersten Fall und von Sulfiden im zweiten Fall. Der pH-Wert und die Sauerstoffugazität ist unter den chemischen Eigenschaften dieser beiden Fluide vor allem für die Unterschiede der beiden genannten Mineralgemeinschaften verantwortlich.

7. Schlussfolgerung

Es wurde versucht, Multikomponenten-Gleichgewichts-Berechnungen zu verwenden, um verschiedene geochemische Prozesse und deren Einfluß auf die unterschiedlichen chemischen Zusammensetzungen von hydrothermalen Fluiden und mineralogischen Ablagerungen der mittelozeanischen Rücken zu untersuchen.

Es konnte eine Verknüpfung zwischen der Bildung von sulfidischen Lagerstätten und der Metamorphose (bzw. Alteration) der vulkanischen Gesteine, in deren Umgebung die Lagerstätten liegen, hergestellt werden. Die Reaktion von erhitztem Meerwasser mit den vulkanischen Gesteinen scheint verantwortlich zu sein für den größten Teil der regionalen Grünschiefer Metamorphose, und die dabei entstehende Lösung kann massive sulfidische Erze in und auf diesen vulkanischen Gesteinen ablagern. Das Modell, das hier benutzt wird, basiert auf einer kleinen Anzahl von initialen Annahmen, zeigt aber Ergebnisse, die mit einem ausgedehntem Bereich von Beobachtungen übereinstimmen.

Die Laugung von Metallen aus den vulkanischen Gesteinen ist konsistent mit vielen Beobachtungen, aber dies schließt nicht die Möglichkeit aus, daß signifikante Beiträge der Metalle und des Schwefels aus einer magmatischen Fluidphase kommen könnten.

Es konnte der Einfluß des Siedens auf die Löslichkeit von Gold und Silber erhellt werden. Der Grad der Phasenseparation scheint verantwortlich zu sein für die Stabilität der Au- und Ag- Chlor- und Sulfidkomplexe und der Minerale dieser Edelmetalle. Außerdem konnte gezeigt werden, daß die Beimischung von Meerwasser nach dem Siedeprozess für die Ausfällung von Mineralen von Au und Ag aus dem hydrothermalen Fluid sorgen kann.

Es wurde versucht die Wechselwirkungen der Dampfphase und der „brine“ untereinander sowie mit dem Meerwasser und den Ablagerungen des entsprechenden Austrittes und auch unterhalb der Meeresbodens zu beleuchten. Die Beimischung von Meerwasser kann zum großen Teil, der Einfluß der Beimischung einer „brine“ und die Gesteins-Fluid-

Wechselwirkung untergeordnet die Verknüpfung zwischen der ausgewählten Dampfphase des Endmembers des White Lady Fluids, den austretenden hydrothermalen Fluiden und der beobachteten Mineralgemeinschaft der White Lady-Schornsteine des North Fiji Beckens erklären.

Reaktionspfadberechnungen konnten eingesetzt werden, um die Mischung zwischen „brine“ und Meerwasser, die Mineralpräzipitation und die Gesteinsalterationsprozesse in aktiven hydrothermalen Systemen des Meeresbodens thermodynamisch zu berechnen. Diese Ergebnisse zeigen die Temperaturen der Mineralpräzipitation, die Mineralbildungsfolge und die chemische Zusammensetzung der Mineralgemeinschaft, welche konsistent mit Beobachtungen der aktiven Austritte ist. Es konnte ein großer Teil der Entwicklung der unterschiedlichen Mineralgemeinschaften von Erzproben des North Fiji Beckens aus einer „brine“ abgeleitet werden. Es konnte der Einfluß der „brine“-Festphasen-Wechselwirkung auf die Löslichkeit der Metalle in hydrothermalen Fluiden gezeigt werden. Diese kann einige Metallkonzentrationen der Lösung wesentlich verändern, besonders Zn kann in den Ablagerungen gelöst und Fe aus der Lösung ausgefällt werden. Schließlich wurde die Mineralbildungsfolge, die aus der Beimischung von Meerwasser zu dampfphasenangereichertem Fluid und –verarmten Fluid resultiert, gegenübergestellt und verglichen. Es wurde gezeigt, daß diese beiden Mineralgemeinschaften übereinstimmend aus Silikaten, Sulfaten und Oxiden zusammengesetzt sind, diese sich aber durch das Auftreten von Karbonaten im ersten Fall und Sulfiden im letzteren Fall unterscheiden.