

Untersuchungen zur Gaschemie und Anwendbarkeit
isotopischer Geothermometrie an hydrothermalen Systemen
des mittelatlantischen Rückens

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften
im Department Geowissenschaften der Universität Hamburg

Vorgelegt von

Stefan Weber

aus

Münster in Westfalen

Hamburg

2009

Als Dissertation angenommen vom Department Geowissenschaften der
Universität Hamburg

Auf Grund der Gutachten von Prof. Dr. Walter Michaelis
und Dr. Richard Seifert

Hamburg, den 17. Dezember 2008

Prof. Dr. Jürgen Oßenbrügge
Leiter des Department Geowissenschaften

Gewidmet meinem Vater

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich Herrn Prof. Dr. Michaelis für die Ermöglichung dieser Dissertation am Institut für Biogeochemie und Meereschemie danken. Ich bedanke mich für die gewährte Unterstützung und die Übernahme des Referats.

Herrn Dr. Richard Seifert danke ich für gute Betreuung und die wertvollen Anregungen und Diskussionen, die wesentlich zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben.

Jan Klock, Philip Kölle, Arja Valtanen, Stefan Solloch, Sebastian Bertram und Birte Oppermann danke ich für interessante Diskussionen und für die Schaffung einer freundschaftlichen Atmosphäre auch abseits der wissenschaftlichen Arbeit.

Ebenso danke ich Sabine Beckmann, Dr. Martin Blumenberg, Dr. Michael Holzwarth, Dr. Thomas Pape und Dr. Ralf Lendt für ihre praktische Hilfe und Unterstützung bei der Arbeit im Labor.

Eine wesentliche Grundlage dieser Studie stellen die Ausfahrten mit der FS Meteor und dem ROV Quest dar. Der Mannschaft und den Kollegen sei für ihre Hilfe an Bord gedankt.

Mein letzter Dank gilt meinem Vater, dem ich am meisten zu verdanken habe und ohne den diese Arbeit nicht entstanden wäre.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Ziel der Untersuchung	4
2	Theoretische Grundlagen	5
2.1	Hydrothermale Systeme	5
2.1.1	Die Chemie der hydrothermalen Fluide	6
2.1.2	Die hydrothermalen Quellen	10
2.1.3	Hydrothermalfelder als Ökosystem	11
2.1.4	Die hydrothermalen Systeme am mittelatlantischen Rücken . . .	13
2.2	Isotope und Isotopenfraktionierung	14
2.3	Geothermometrie	16
3	Beschreibung der Untersuchungsgebiete	19
3.1	Die Turtle Pits Region	19
3.1.1	Turtle Pits	19
3.1.2	Red Lion	21
3.1.3	Wideawake	22
3.1.4	Comfortless Cove	23
3.2	Das Lilliput Feld	23
3.3	Das Nibelungen Feld	26
3.4	Das Logatchev Feld	27
4	Material und Methoden	30
4.1	Probennahme	30
4.1.1	Probenahme aus der Wassersäule	30
4.1.2	Probenahme an hydrothermalen Quellen	31
4.2	Messung physikalischer Parameter	33
4.2.1	Temperaturmessung der heißen Fluide	33

4.2.2	Temperatur, Salinität, Tiefe und Trübe im hydrothermaleme	33
4.3	Quantitative Gasanalytik	34
4.3.1	Vakuumentzug	34
4.3.2	Gaschromatographie	35
4.3.3	Purge and Trap	36
4.4	Isotopenchemische Untersuchung	38
4.4.1	Isotopen Massenspektroskopie	38
5	Ergebnisse	42
5.1	Untersuchung der Wassersäule	42
5.1.1	Südatlantik I (M64/1)	44
5.1.2	Nordatlantik (M64/2)	51
5.1.3	Südatlantik II (M68/1)	51
5.2	Hydrothermale Fluide	59
5.2.1	Die Ergebnisse der Hydrothermalefelder im Südatlantik I (M64/1)	60
5.2.2	Die Ergebnisse des Logatchev Hydrothermalefeldes (M64/2) . . .	62
5.2.3	Die Ergebnisse der Hydrothermalefelder im Südatlantik II (M68/1)	65
6	Diskussion	68
6.1	Hydrothermale Fluide	68
6.1.1	Fehlerrechnung Gaskonzentrationen	73
6.2	Die Isotopenverhältnisse und Geothermometrie	75
6.2.1	Wasserstoffisotope	76
6.2.2	Kohlenstoffisotope	80
6.2.3	Fehlerrechnung Geothermometer	86
6.3	Vergleich der untersuchten Hydrothermalefelder	87
7	Zusammenfassung	92

Tabellenverzeichnis

4.1	Trace GC Konfiguration und eingestellte Werte für die chromatographischen Parameter	36
4.2	Purge + Trap Konfiguration	38
5.1	Tabelle M64/1 Gasgehalte	61
5.2	Tabelle M64/1 Isotopenverhältnisse von Wasserstoff und Methan	62
5.3	Tabelle M64/2 Gasgehalte	63
5.4	Tabelle M64/2 Isotopenverhältnisse von Wasserstoff und Methan	64
5.5	Tabelle Gasgehalte M68/1	66
5.6	Tabelle M68/1 Isotopenverhältnisse von Wasserstoff und Methan	67
6.1	Vergleich der Meßwerte aus dem Logatchevgebiet mit Literaturdaten .	69
6.2	Vergleich der Literaturwerte für Gaskonzentration der Fluide von hydrothermalen Feldern am MAR.	71
6.3	Zusammenhang der Temperatur und der Gaskonzentration	72
6.4	Vergleich der Isotopenverhältnisse des Wasserstoffs und der berechneten und gemessenen Temperaturen verschiedener Quellen.	77
6.5	Vergleich der Isotopenverhältnisse des Wasserstoffs und des Wasserstoffs von Methan und den berechneten und gemessenen Temperaturen verschiedener Quellen.	79
6.6	Vergleich der gemessenen Isotopenverhältnisse des Methankohlenstoffes verschiedener Quellen.	81
6.7	$\delta^{13}\text{C}$ - Werte und Temperaturen der untersuchten Hydrothermalsysteme.	90

Abbildungsverzeichnis

1.1	Untersuchungsgebiete des SPP1144	3
2.1	Die hydrothermale Zirkulation, nach Vorlage des National Geophysical Data Center, National Oceanic and Atmospheric Administration, U.S. Department of Commerce, http://www.ngdc.noaa.gov/	7
2.2	Schwarzer Rauch am Raucher Sisters Peak	11
2.3	Der schwarze Raucher Drachenschlund	12
2.4	Das diffuse Candelabrum Meadow Feld	13
3.1	Karte der Turtle Pits Quelle (Haase et al., 2005)	20
3.2	Karte des Red Lion - Feldes (Koschinsky et al., 2006)	22
3.3	Karte von Comfortless Cove (Koschinsky et al., 2006)	24
3.4	Karte der Lilliputregion (Haase et al., 2008).	25
3.5	Karte des Nibelungen Feldes, (Koschinsky et al., 2006)	27
3.6	Karte des Logatchevgebietes	29
4.1	Das ROV "Quest 4000"(Marum, Uni Bremen)	32
4.2	Skizze der Vacuumextraktionsanlage	35
4.3	Skizze der Purge and Trap Anlage	37
4.4	Skizze des Isotopenmassenspektrometers	39
5.1	Abhängigkeit der Temperatur, der Salinität, des Redoxpotentials und der Transmission von der Wassertiefe (CTD Station 154) als Beispiel für eine nicht hydrothermal beeinflusste Messung	43
5.2	Karte der CTD Stationen im Turtle Pits Gebiet	44
5.3	Abhängigkeit der Transmission, der Wasserstoff- und Methankonzentration von der Wassertiefe (CTD Station 122)	45
5.4	Abhängigkeit der Transmission, der Wasserstoff- und Methankonzentration von der Wassertiefe (CTD Station 133)	47

5.5	Abhängigkeit der Transmission, der Wasserstoff- und Methankonzentration von der Wassertiefe (CTD Station 116)	48
5.6	Karte der CTD Stationen im Lilliput Gebiet	49
5.7	Abhängigkeit der Transmission, der Wasserstoff- und Methankonzentration von der Wassertiefe (CTD Station 192)	50
5.8	Karten der CTD Stationen im Logatchev Gebiet, oben: Gesamtgebiet, unten: Vergrößerung des oben umkreisten Gebietes	52
5.9	Abhängigkeit der Transmission, der Wasserstoff- und Methankonzentration von der Wassertiefe (CTD Station 219)	53
5.10	Salinität gegen Temperatur Plot der Station CTD 219	54
5.11	Karte der CTD und Tow-Yo Proben im Turtle Pits Gebiet (von O.Schmale aus Fahrtbericht M68/1)	55
5.12	S-N Tow-Yo im Turtle Pits Gebiet.(von M. Walter aus Fahrtbericht M68/1)	56
5.13	Profil aller Gaskonzentrationen der CTD Proben im Turtle Pits Gebiet.	57
5.14	CTD und Tow-Yo Stationen im Nibelungenfeld.(von O.Schmale aus Fahrtbericht M68/1)	58
5.15	Wasserstoff- und Methankonzentration der CTD Station 43 (östlich des Drachenschlundes) gegen die Wassertiefe	59
6.1	Vergleich der Gaskonzentrationen an verschiedenen Hydrothermalfeldern (siehe auch Tabellen 5.1, 5.3 und 5.5)	70
6.2	Diagramm des Endmembergehalts gegen die Magnesiumkonzentration .	74
6.3	Diagramm des relativen Fehlers der Gaskonzentration gegen den Endmembergehalt	75
6.4	Isotopische Signatur bekannter Methanquellen, nach Whiticar 1999. . .	80
6.5	Diagramm der Temperatur gegen $\delta^{13}\text{C}_{Methan}$, mit $\delta^{13}\text{C}_{Kohlendioxid} = 2$ ‰ vs. PDB	87
6.6	Diagramm des absoluten Fehlers des isotopischen Kohlendioxid / Methan Thermometers gegen $\delta^{13}\text{C}$	88
6.7	Diagramm des relativen Fehlers des isotopischen Kohlendioxid / Methan Thermometers gegen $\delta^{13}\text{C}$	89

1 Einleitung

Hydrothermale Systeme im Ozean spielen eine wichtige Rolle für das Verständnis der Stoff und Energie Umsätze an der Lithospäre / Hydrosphäre Schnittstelle. Sie beeinflussen die chemische Zusammensetzung des Meereswassers, bilden wertvolle Mineralagerstätten und sind wichtige Elemente im Kohlenstoffkreislauf der Erde, da durch die abiogene Bildung von Methan und dem biologischen Verzehr durch methanotrophe Mikroorganismen ein Übergang des anorganischen Kohlenstoffes zur Biosphäre stattfindet (Gold, 1992).

Die am Hydrothermalsystem beteiligten Prozesse sind stark abhängig von Druck, Temperatur und chemischer Zusammensetzung des vorliegenden Gesteins (Wheat und Mottl, 1994). Die Wasser / Gesteinsreaktionen finden jedoch unterhalb des Meeresbodens statt, daher sind die oben genannten Faktoren nicht direkt messbar. Die chemische Zusammensetzung der austretenden Fluide bildet die Bedingungen der hydrothermalen Reaktionszone ab und variiert mit den unterschiedlichen Eigenschaften der Hydrothermalsysteme.

Für ein allgemeines Verständnis der Stoff- und Energieumsätze im Ozean ist es wichtig die Abhängigkeit der im Fluid gelösten Stoffe von den Faktoren Temperatur, Druck und Gestein zu verstehen. Insbesondere die Temperatur hat einen großen Einfluss auf die Wasser / Gesteinsreaktionen, da durch Veränderung der Temperatur die Lösungsgleichgewichte verschoben werden können. Außerdem können die unterschiedlichen Lösungseigenschaften des Wassers oberhalb des kritischen Punktes (407°C, 298 bar) zu einer deutlichen Veränderung der chemischen Zusammensetzung führen (Pokrovski et al., 2005). Jedoch ist die Temperatur in der Reaktionszone nicht, oder nur durch sehr aufwendige Tiefseebohrungen, direkt zu messen und nur schwer abzuschätzen, da sie sich möglicherweise stark und nicht vorhersagbar von der Austrittstemperatur unterscheidet.

Eine Möglichkeit etwas über die Temperaturen der Fluide zu erfahren bietet die Verwendung isotopischer Geothermometer. Diese basieren auf dem isotopischen Gleich-

1 Einleitung

gewicht zweier Komponenten, das temperaturabhängig ist (Urey, 1947). Eine wesentliche Voraussetzung für die Berechnung der Temperatur aus der isotopischen Fraktionierung ist jedoch, daß sich das System im isotopischen Gleichgewicht befindet. Für Fraktionierungen mit einer hohen Isotopenaustauschgeschwindigkeit und hohen Temperaturen läßt sich die Einstellung des isotopischen Gleichgewichtes in situ annehmen. Für langsame Austauschreaktionen und niedrige Temperaturen gilt dies jedoch nicht mehr. Unter Annahme einer Abkühlung nach Bedingungen unter denen sich ein isotopisches Gleichgewicht einstellen konnte, ermöglicht eine langsame Kinetik aber Aussagen über die Temperatur, die das Fluid ursprünglich gehabt haben muss (Urey et al., 1951).

Daher soll in dieser Arbeit die Eignung verschiedener Geothermometer untersucht werden, um festzustellen, welche Aussagen hinsichtlich der Temperatur in den Fluiden möglich sind und ob diese mit anderen Untersuchungsergebnissen korrelieren.

Dabei repräsentieren das Wasserstoff / Wasser - und das Wasserstoff / Methan - Thermometer den Fall einer schnellen Reaktion in dem von einem in situ - Gleichgewicht ausgegangen werden kann. Im Gegensatz dazu ist der isotopische Austausch von Kohlenstoff im Gleichgewicht Methan / Kohlendioxid deutlich langsamer und kann Temperaturen anzeigen, die die Fluide möglicherweise in der hydrothermalen Reaktionszone gehabt haben.

Um diese Untersuchungen durchzuführen und die Anwendbarkeit bei verschiedenen Hydrothermalsystemen zu zeigen, wurden hydrothermale Fluide verschiedener Quellen analysiert (siehe Abbildung 1.1). Insbesondere wurde der Gasgehalt an Wasserstoff und Methan, sowie die isotopische Signatur dieser Gase bestimmt.

Die untersuchten Quellen unterscheiden sich in für die Fluidentstehung wichtigen Eigenschaften. Bei den Hochtemperaturquellen (Austrittstemperatur $> 200^{\circ}\text{C}$) unterscheiden sich die Tiefen der Quellen nur wenig (2900 m bis 3060 m unter dem Meeresspiegel). Daher ist der Druck bei diesen Quellen vergleichbar groß (ca. 300 bar). Deutliche Unterschiede zeigen die Hydrothermalquellen aber hinsichtlich ihres Muttergesteins.

Die Hydrothermalfelder Logatchev und Nibelungen befinden sich in einer Umgebung, in der alterierte Mantelgesteine große Teile des Meeresbodens bilden (Krasnov et al., 1995; Melchert et al., 2008). Sehr hohe Wasserstoff- und hohe Methankonzentrationen sowie ein vergleichsweise niedriger Silizium- und Schwefelwasserstoffgehalt der Fluide werden als charakteristisch für periodotitische Hydrothermalsysteme be-

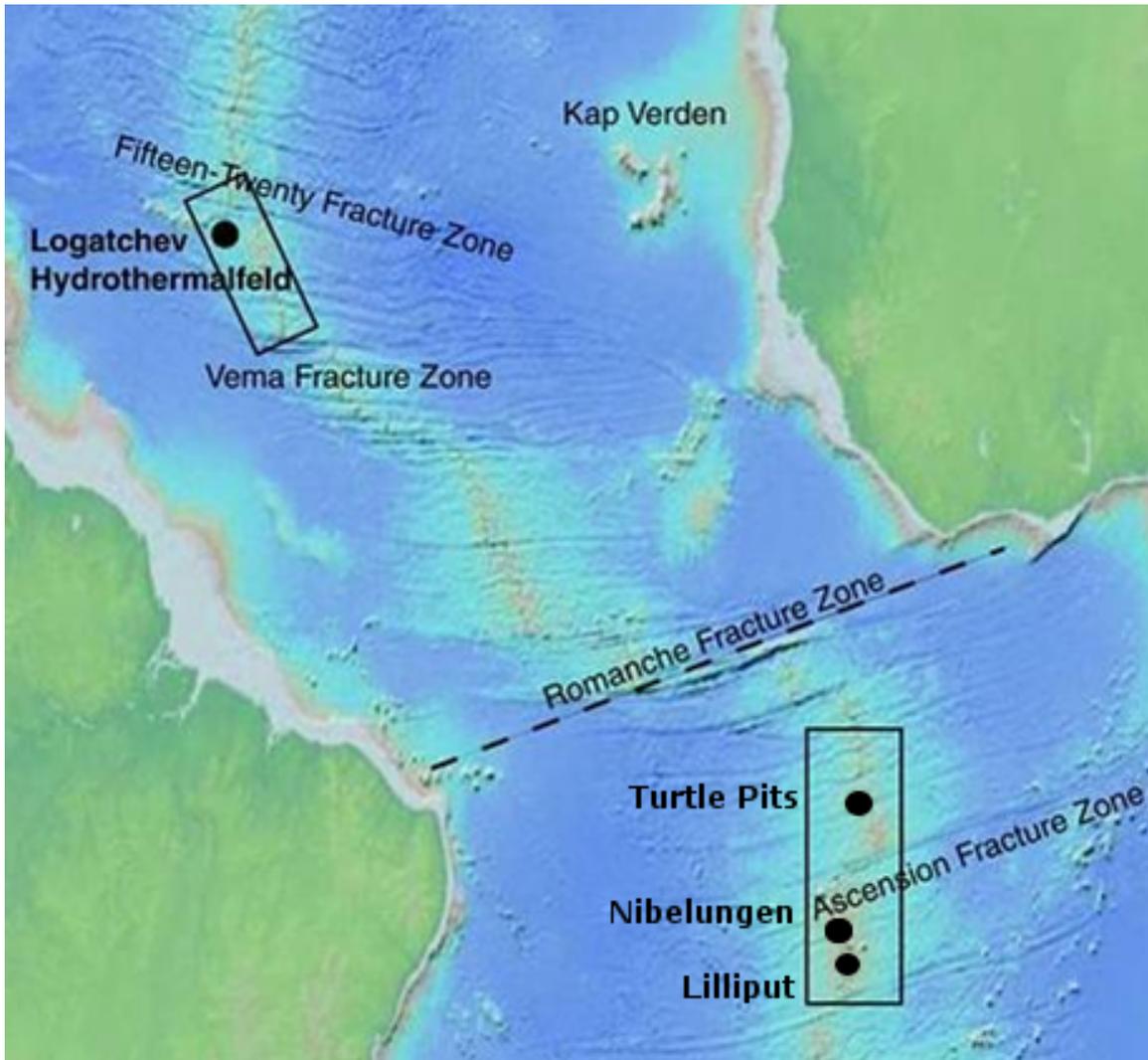


Abbildung 1.1: Untersuchungsgebiete des SPP1144

trachtet (Schmidt et al., 2007). Als basaltdominierte Hydrothermalsysteme wurden die Felder Turtle Pits, Red Lion und Comfortless Cove untersucht. Diese unterscheiden sich wiederum in einem weiteren, für die Entstehung des Fluides, wichtigen Punkt. Überschreitet die Temperatur des Fluids die des kritischen Punktes, ändern sich die physiko-chemischen Eigenschaften des Wassers deutlich. Eine besondere Bedeutung hat dabei die Veränderung der Polarität des Fluids von einem polaren zu einem nicht-polaren Verhalten, mit starkem Einfluß auf die Lösungseigenschaften. Turtle Pits erreicht bei Temperaturmessungen an der Quelle einen stabilen Wert von 407°C und liegt somit genau an der kritischen Temperatur. Sisterspeak erreicht 400°C und in

1 Einleitung

Spitzen über 20 sec 464°C. Beide Quellen emittieren daher Fluide, die die Phasengrenze zum superkritischen Fluid überschritten haben. Im Gegensatz dazu stehen die Red Lion Quellen, die Fluide um 349°C abgeben, die nicht phasensepariert sind (Haase et al., 2007).

Neben den Hochtemperaturquellen wurden auch diffuse Quellen mit niedriger Temperatur beprobt (Wideawake und Lilliput). Für eine Bewertung der isotopische Daten muss hier jedoch die Möglichkeit biologischer Fraktionierung miteinbezogen werden. Methanogene Mikroorganismen produzieren Methan, das herkömmlich als isotopisch „leichtes Methan“ ($\delta^{13}\text{C} \leq -40 \text{‰}$ vs. PDB) angenommen wurde. Neuere Untersuchungen zeigen jedoch, dass bei hohen Druck hyperthermophile Methanogene isotopisch „schweres“ Methan (bis -9 ‰) produzieren (McCollom und Seewald, 2006). Ebenso besteht die Möglichkeit einer isotopischen Fraktionierung durch den mikrobiellen Verzehr von Methan. Der Einfluss dieser potentiellen Veränderungen des Isotopenverhältnisses auf die Ergebnisse der Temperaturberechnung unter Verwendung des isotopischen Kohlenstoffthermometers muss berücksichtigt werden.

Die Diversität der beprobten Quellen erlaubt eine Validierung der isotopischen Geothermometer bei unterschiedlichen Bedingungen.

1.1 Ziel der Untersuchung

Das Ziel der Untersuchungen ist die Erarbeitung relevanter Parameter, die für verschiedenartige Hydrothermalsysteme Aussagen über die Anwendbarkeit und Interpretation der isotopischen Geothermometer Wasserstoff (im System $\text{H}_2 / \text{CH}_4 / \text{H}_2\text{O}$) und Kohlenstoff (im System $\text{CH}_4 / \text{CO}_2$) ermöglichen. Dazu werden die ausgewählten Hydrothermalquellen durch geeignete Kenngrößen charakterisiert. Insbesondere müssen die Konzentrationen und isotopischen Signaturen der hydrothermalen Gase Wasserstoff und Methan bestimmt werden. Weitere chemische (z.B. Chlorid- und Siliziumgehalt) und physikalische (z.B. Austrittstemperatur und Salinität) Daten vervollständigen die Charakterisierung der Quelle. Die Bestimmung der Isotopenverhältnisse ermöglicht dann die Anwendung der isotopischen Geothermometer. Die Ergebnisse dieser Berechnung sollen unter Berücksichtigung der Voraussetzungen für das Erreichen des isotopischen Gleichgewichtes mit den Charakteristika der Quellen korreliert werden. Nach Abschluss dieser Untersuchungen sollen die Parameter diskutiert werden, die für die Anwendung der Geothermometer relevant sind.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Hydrothermale Systeme

Hydrothermale Tiefseequellen wurden 1977 am ostpazifischen Rücken entdeckt und leisteten einen wichtigen Beitrag zum Fortschritt der Geowissenschaften. So konnte die Abkühlung des neugebildeten Ozeanbodens mit der Konvektion hydrothermalen Fluides erklärt werden (Corliss et al., 1979; Anderson und Langseth, 1977). Durch hydrothermale Zirkulation wird die Wassermenge der gesamten Ozeane einmal in einer Million Jahre durch die Lithosphäre bewegt (Herzig und Hannington, 2000). Dabei wird die aus dem Erdinneren zugeführte Wärme an die Hydrosphäre abgegeben und es kommt zu einem Energie und Stoffaustausch zwischen mariner Hydrosphäre und ozeanischer Kruste. Da Mikroorganismen energiereiche Stoffe aus diesem Prozess biologisch umsetzen können, sind Hydrothermalfelder wichtige Gebiete der marinen Bio - Geoschnittstelle. Die dort stattfindenden Reaktionen beeinflussen die chemische Zusammensetzung des Meerwassers und der ozeanischen Kruste (Hein et al., 2003).

Man kann die hydrothermale Zirkulation in drei Phasen einteilen. Durch tektonisch gebildete Kluftsysteme dringt Meereswasser in die Ozeankruste ein (siehe Abbildung 2.1) und wird durch eine Wärmequelle in der Kruste erhitzt. Es sind verschiedene Arten von Wärmequellen bekannt, z.B. vulkanische Systeme, bei denen Magmalinsen oder Gänge die hohe Temperatur verursachen oder Systeme, bei denen die konduktive Abkühlung des Gesteins und die exotherme Wasser - Gesteinsreaktion die Wärme liefert (Proskurowski et al., 2006; Kelley et al., 2005).

In der zweiten Phase erreicht das Fluid dann die hydrothermale Reaktionszone, in der die Reaktionen stattfinden, die das Fluid chemisch prägen. Darunter ist die Seewasser - Gesteinsreaktion zu nennen, eine möglicherweise stattfindende Phasenseparation (siehe 2.1.1) und der Eintrag primordialen Materials (z.B. Helium) (Craig und Lupton, 1976).

In der dritten Phase steigt das Fluid wieder auf, kühlt dabei induktiv ab und gelangt

durch hydrothermale Quellen in den Ozean zurück. Während aller drei Phasen können chemische Reaktionen stattfinden.

Von grundsätzlichem Interesse in der Hydrothermalforschung ist daher die chemische Zusammensetzung der austretenden Fluide. Nur mit Hilfe dieser Informationen, die auch für die Ozeanographie und die Erforschung von Stoffkreisläufen der Erde im Allgemeinen wichtig sind, können Aussagen über die Prozesse im Untergrund der Hydrothermalquelle gemacht werden.

Ein Merkmal vieler hydrothermalen Fluide ist der Gasgehalt, der über dem des durchschnittlichen Seewassers liegt. Jedoch sind die jeweiligen Konzentrationen der verschiedenen Gase der Fluide unterschiedlich. Daher sind die Gaskonzentrationen eine wichtige Kenngröße für hydrothermale Systeme. Auch in den Untersuchungen dieser Arbeit zeigen die Ergebnisse der Gasanalytik unterschiedliche Konzentrationen der Gase für die verschiedenen Hydrothermalfelder (siehe Kap.5.2).

2.1.1 Die Chemie der hydrothermalen Fluide

Neben den Gasgehalten unterscheiden sich die Fluide durch die chemische Zusammensetzung der gelösten Salze. Auch diese liefern Informationen über Reaktionen, die unter dem Meeresboden stattfinden. Darunter sind besonders die Präzipitation, also das Ausfallen einiger Minerale bei spezifischen Bedingungen (Konzentration, Druck und Temperatur), die Fluid - Gesteinswechselwirkung und die Phasenseparation zu nennen.

Beim Erhitzen verliert das Fluid Magnesium und Sulfat durch die Ausfällung der Minerale Chlorit und Anhydrit. Durch den erhöhten Druck in der Tiefsee verschiebt sich der Siedepunkt des Wassers deutlich nach oben, so dass das Fluid bei Temperaturen über 400°C Metalle wie Eisen, Mangan, Kupfer, Zink sowie Calcium und Silizium aus dem Krustengestein auslaugt (Jannasch und Mottl, 1985).

Von Damm (1990) beschreibt die Konzentration der Alkali Elemente (Li, K, Rb, Cs) als erhöht gegenüber der durchschnittlichen Meereswasserkonzentration, während die Natriumkonzentration hauptsächlich von der Chlorinität abhängig ist. Bei den Erdalkalimetallen sind Be und Ca im Fluid häufig geringfügig angereichert. Mg hingegen ist in einem reinem hydrothermalen Fluid nicht vorhanden und kann für die Bestimmung des Fluidgehalts in einer Probe verwendet werden, da es den natürlichen Magnesiumgehalt des Seewassers verdünnt (Mg - Endmember).

Außerdem kommt es zu einer Reihe von Meerwasser / Gesteins - Reaktionen. Von

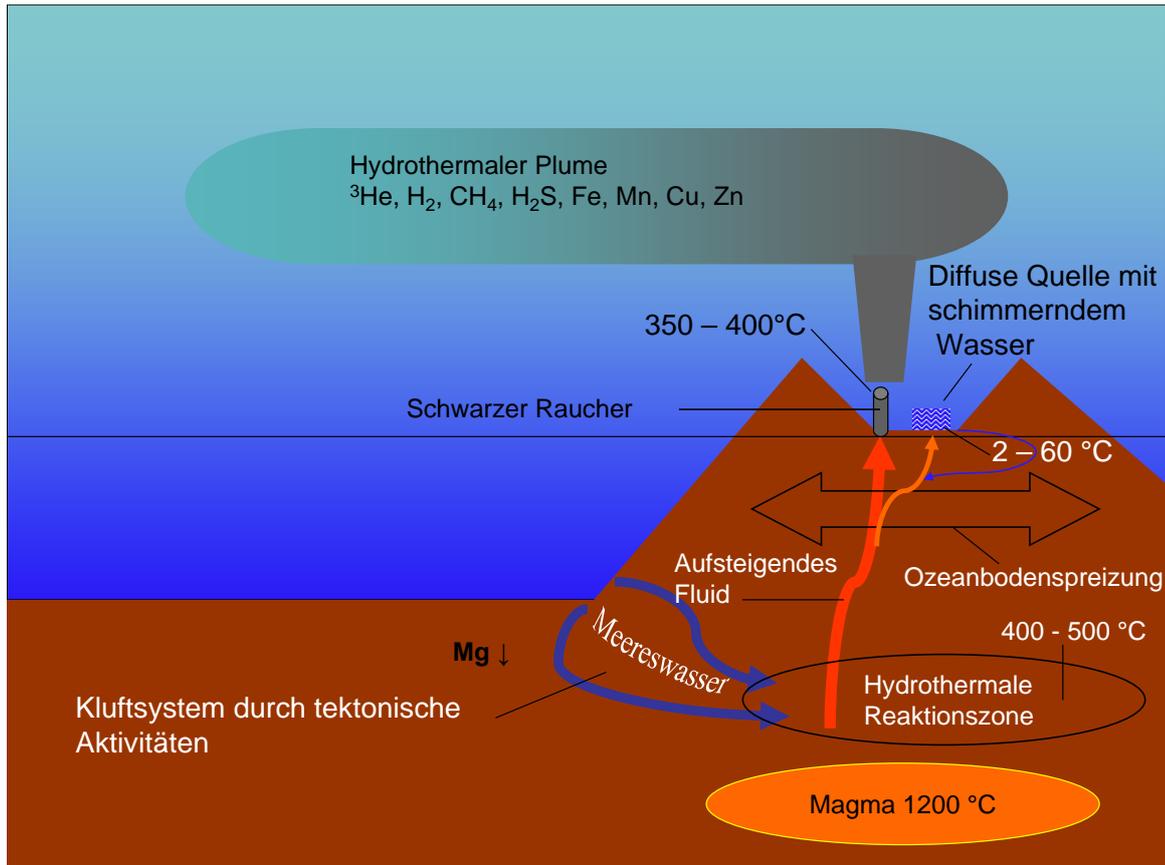


Abbildung 2.1: Die hydrothermale Zirkulation, nach Vorlage des National Geophysical Data Center, National Oceanic and Atmospheric Administration, U.S. Department of Commerce, <http://www.ngdc.noaa.gov/>

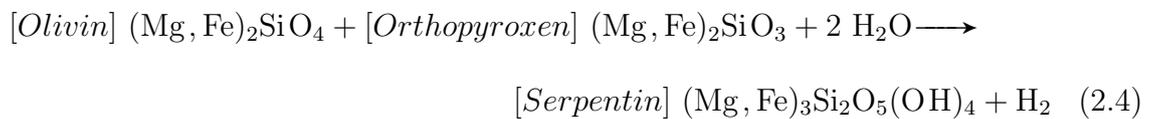
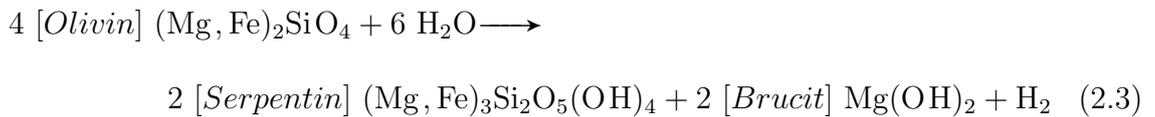
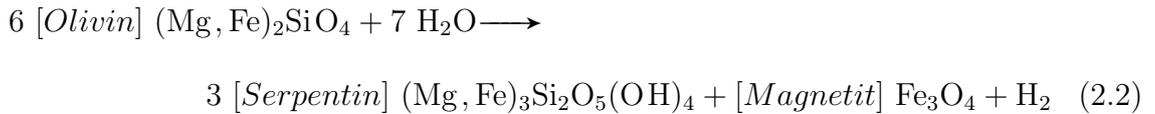
besonderer Bedeutung sind die Reaktionen mit abkühlenden Basalten und die Serpentinisierung von Ultramafiten. Bischoff und Dickson (1975), Mottl und Holland (1978) und Seyfried und Mottl (1982) beschreiben Experimente mit frischen Basalten und Meereswasser bei erhöhter Temperatur. Durch die auftretenden Reaktionen veränderte sich die Zusammensetzung des Wassers, so dass sie der von Fluiden einer Basalt basierten Hydrothermalquelle entsprach. Sansone et al. (1991) beobachteten eine erhöhte Wasserstoffkonzentration über aktiven Lavaflüssen und führten dies auf eine Lava - Seewasser - Reaktion zurück, bei der unter Oxidation von Eisen(II) zu Eisen(III) Wasserstoff entsteht (siehe Gleichung (2.1)).



2 Theoretische Grundlagen

Eine hohe Eisen(II) - Konzentration wurde auch in mittelozeanischen Basalten nachgewiesen (Christie et al., 1986).

Bei der Serpentinisierung von Ultramafiten (Martin und Fyfe, 1970; Janecky und Seyfried, 1986; Berndt et al., 1996), die an langsam spreizenden Rücken beobachtet wurden (Rona et al., 1992; Charlou et al., 2002), reagiert das Mineral Olivin, das im oberen Mantelgestein vorkommt, mit Wasser zu Serpentin, Magnetit und Wasserstoff (siehe Gleichungen 2.2 bis 2.4 Schroeder et al. (2002)).



Diese Gesteinsreaktionen mit dem umgebenden Wasser in verschiedenen Temperatur- und Druckbereichen bestimmen also die chemische Komposition der hydrothermalen Fluide.

Dabei spielt auch die physikochemische Phasenseparation in den zirkulierenden Systemen eine wichtige Rolle. So zeigt die chemische Zusammensetzung vieler Fluide, dass die Lösung unter dem Meeresboden gekocht haben muss. Wenn ein Fluid über die Phasengrenze hinaus erhitzt wird, bildet sich eine Dampfphase (vaporphase) oder kondensiert eine Solephase (brine), abhängig davon, ob dies unterhalb oder oberhalb des kritischen Punktes geschieht (407°C, 298 bar, Charlou et al. (2000)). Die kondensierte Dampfphase ist gasreich und relativ metallarm, während die Sole salz- und metallreich ist. Da sich die Fluide der beiden Phasen chemisch stark unterscheiden,

beeinflusst der Austritt einer Vapor- oder Solephase, die Zusammensetzung der Hydrothermalquellenfauna unterschiedlich.

Für die Untersuchung der Phasenseparation ist die Chlorinität und der Siliziumgehalt von besonderem Interesse. Eine vom Seewasser abweichende Chlorinität kann ein Indiz für Phasentrennung sein (Douville et al., 2002). Dabei zeigen höhere Chlorinitäten als Seewasser den Austritt einer Sole an und niedrigere den einer kondensierten Dampfphase. Jedoch ist zu beachten, dass auch Fluid / Gesteinsreaktionen Einfluss auf die Chloridkonzentration haben können. Die Chlorinität alleine ist also kein Beweis einer Phasentrennung. Die Silizium Konzentration kann nach Foustoukos und Seyfried (2007) als Geobarometer genutzt werden. Mit dem auf Basis der Siliziumkonzentration berechnete Druck kann die Tiefe der hydrothermalen Reaktionszone abgeschätzt werden. Außerdem bestimmt der Druck die Temperatur, die notwendig ist, um die Phasengrenze zu erreichen.

Neben dem durch Serpentinisierung gebildeten Wasserstoff findet man in den Fluiden auch erhöhte Konzentration an Helium und Methan. Als Quelle des Heliums wird der Erdmantel vermutet. Das primordiale Helium gelangt durch die Ozeanbodenspreizung in die Erdkruste und besonders in tektonisch aktiven Gebieten auch in die Hydrosphäre. Eine Besonderheit des primordialen Heliums ist sein Isotopenverhältnis von $^3\text{He}/^4\text{He} = 12 * 10^{-6}$, welches gegenüber dem atmosphärischen Helium $^3\text{He}/^4\text{He} = 1,4 * 10^{-6}$ deutlich an ^3He angereichert ist (Jean-Baptiste et al., 2004). Die erhöhte Methankonzentration wird durch die abiogene Reduktion von CO_2 erklärt. Dabei reagiert das Kohlendioxid an katalytisch - aktiven Mineraloberflächen mit Wasserstoff zu Methan und Wasser (siehe Gleichung 2.5) (Craig, 1953; Lancet und Anders, 1970; Giggenbach, 1980; Lollar et al., 1993; Berndt et al., 1996; Charlou et al., 1998; Horita und Berndt, 1999; McCollom und Seewald, 2001).



Dadurch ist das $\text{CH}_4/^3\text{He}$ Verhältnis durch das entstehende Methan größer als bei einer ausschließlich primordialen Methanquelle. Außerdem haben abiogene Gasvorkommen höhere $\frac{C_1}{C_2 \text{ bis } C_4}$ Verhältnisse als thermogene Gasvorkommen, die durch thermisches Cracken aus organischer Grundsubstanz entstehen können.

Wichtig für die Reaktion ist das Vorhandensein eines Katalysators. Horita und Berndt (1999) zeigen, dass natürliche Mineralien mit hohem Eisen- oder anderem Übergangsmetallgehalt die Bildung von abiogenem Methan katalysieren. Besonders

Nickel - Eisen Verbindungen (z.B. Awaruit Ni_3Fe) und Chrom haltige Verbindungen (Foustoukos und Seyfried, 2004) haben ein hohes katalytisches Potential und wurden in Gestein von mittelozeanischen Rücken nachgewiesen (Rona et al., 1987).

2.1.2 Die hydrothermalen Quellen

Das heiße, gas- und metallangereicherte Fluid steigt, den Wegsamkeiten der neu gebildeten Kruste folgend, auf und gelangt so an den hydrothermalen Tiefseequellen ins Meer. Mischt sich bei dem Aufstieg nur wenig Meereswasser mit dem Fluid, kühlt dieses nur wenig ab und es bildet sich eine heiße Quelle.

Die heißen Quellen zeichnen sich durch einen fokussierten Austritt der Fluide aus. Durch die Präzipitation der Sulfide (Haymon und Kastner, 1981) erscheint das austretende Fluid schwarz. Teilweise bilden sich Kaminstrukturen, die „Schwarzer Raucher“ (engl. Black Smokers) genannt werden, wie bei Turtle Pits, Red Lion oder Sisters Peak (siehe Abbildung 2.2). Dieser schwarze Rauch, eine Fluid / Meereswasser - Mischung, steigt auf und schichtet sich gemäß seiner Dichte in der Wassersäule. Diese besondere Wasserschicht nennt man die hydrothermale Fahne. Sie ist durch unterschiedliche Merkmale wie Gasgehalte, Isotopenverhältnisse der Edelgase und Salinität noch kilometerweit von der Quelle im Ozean entfernt nachzuweisen (Lupton und Craig, 1981).

Jedoch sind auch heiße Austritte bekannt, an denen sich keine Strukturen durch die Präzipitation des Fluides finden und das Fluid aus Kratern am Meeresboden austritt (Smoking Crater), wie z.B. bei Drachenschlund (siehe Abbildung 2.3) oder dem Irina Krater. Im Gegensatz zu den Fluiden, lassen sich aus den gefundenen Präzipitaten auch Aussagen über die Zustände der Vergangenheit des Hydrothermalsystems treffen, die die Mineralisation beeinflussen. Dies wird möglich, da die gebildeten Kaminstrukturen teilweise abfallen und sich in Form von Talus am Fuß der Quelle ansammeln (Haase et al., 2007). Außer diesem Talus, geben Gesteinsproben und Formationen der Laven in der Umgebung der Quelle wichtige Hinweise über den petrologischen und vulkanologischen Zustand der Gegend.

Eine andere Art der Hydrothermalquellen sind die diffusen Quellen (siehe Abbildung 2.4). Sie treten auf, wenn sich das aufsteigende Fluid unter dem Meeresboden mit kaltem, sauerstoffreichem Meerwasser vermischt. Das austretende Fluid dieser Quellen ist schon stark abgekühlt und im Gegensatz zum schwarzen Rauch klar. Da es gegenüber dem Meereswasser (3 - 4°C) immer noch warm ist (8 - 40°C) und somit eine unterschiedliche optische Dichte als das Umgebungswasser hat, kann man diese



Abbildung 2.2: Schwarzer Rauch am Raucher Sisters Peak

Quellen häufig am sogenannten „schimmerndem Wasser“ erkennen (Tsunogai et al., 1996).

2.1.3 Hydrothermalfelder als Ökosystem

Der Ozeanboden besitzt im Allgemeinen eine sehr geringe Organismendichte, da hier das Sonnenlicht als Energiequelle fehlt. Benthische Lebensformen sind auf organisches Material angewiesen, das aus den lichtdurchfluteten oberen Schichten auf den Boden herabsinkt. Hydrothermale Tiefseequellen zeichnen sich dagegen oft durch eine üppige Makrofauna aus. Diese basiert auf der Grundlage chemotropher Mikroorganismen, die in der Lage sind, die Energie für ihren Stoffwechsel aus der Oxidation reduzierter Verbindungen zu gewinnen (Lonsdale, 1977; Jannasch und Wirsén, 1979; Perner et al., 2007b,a). Die dafür genutzten Stoffe beinhalten neben Schwefelwasserstoff, Methan und Wasserstoff auch reduzierte Metallionen. Freilebende Mikroorganismen leben in



Abbildung 2.3: Der schwarze Raucher Drachenschlund

fluiddurchströmten Spalten des Meeresbodens, die meisten anaerob. Aerobe Prokaryoten gedeihen vorwiegend auf Substratoberflächen. Einige Bakterien leben in Symbiose mit Tieren (Muscheln, Garnelen) (Distel et al., 1988), die wiederum Räubern als Nahrung dienen. Diese hydrothermalen Gemeinschaften ordnen sich in räumlichen und zeitlichen Mustern um die Quellen der Fluide an, wobei die physikalisch chemischen Eigenschaften des Fluids die Muster kontrollieren. Die Faunenzusammensetzung verschiedener Hydrothermalgebiete ist häufig unterschiedlich (Gebruk et al., 2000). Dies wirft die Frage nach den Ausbreitungsmechanismen, z.B. dem Drift der Larven hydrothermalen Organismen und biogeographischer Barrieren auf. Diese Organismengemeinschaften sind aber insofern einzigartig, da sie unabhängig vom Sonnenlicht leben und sich gut an die besonderen Bedingungen, wie Hitze, niedriger pH Wert und hohe Konzentration toxischer Schwefel- und Metallverbindungen, an den hydrothermalen Quellen angepasst haben. Einige Wissenschaftler meinen, dass diese besonderen Bedingungen den Zuständen im Erdaltertum, bevor sich die Photosynthese entwickelt



Abbildung 2.4: Das diffuse Candelabrum Meadow Feld

hat, sehr ähnlich sind (McCollom und Shock, 1997). Es wird ebenfalls die These vertreten, dass man aus diesen Systemen Annahmen über ein mögliches Leben auf fremden Planeten, z.B. dem Jupitermond Europa oder dem Mars, ableiten kann (Weiss et al., 2000).

2.1.4 Die hydrothermalen Systeme am mittelatlantischen Rücken

1985 wurden heiße Tiefseequellen auch am mittelatlantischen Rücken gefunden (TAG 26°N, Klinkhammer et al. (1986)). Eine starke Methananomalie über dem TAG Feld zeigte Konzentrationen über 100 nmol / L Meereswasser (Charlou et al., 1987). Weitere Quellen methanreicher Fluide wurden in der folgenden Zeit gefunden:

- Snakepit 23°N (Campbell et al. (1988)),
- Broken Spur 29°N (Murton et al. (1994)),

2 Theoretische Grundlagen

- Lucky Strike 37°N (FAZAR Scientific Team, 1993),
- Menez Gwen 38°N (Radford-Knoery et al. (1998)),
- Logatchev 14°N (Bogdanov et al. (1995)) und
- Rainbow 36°N (Donval et al., 1997).

Diese Entdeckungen beweisen, dass es auch an langsam spreizenden Rücken hydrothermale Aktivität gibt. Chemische Untersuchungen an den Fluiden zeigen, dass diese eine variable Zusammensetzung haben (Charlou et al., 2000). Besonders hohe Methan- und Wasserstoffkonzentrationen werden in Gebieten gefunden, wo das Fluid durch ultramafische Gesteine fließt. Das Logatchev Hydrothermalfeld ist das erste entdeckte Feld, in dem komplett serpentinierte ultramafische Gesteine gefunden wurden, die am Ozeanboden zu Tage treten. Der mittelatlantische Rücken im Südatlantik ist erst in neuester Zeit Gegenstand der Hydrothermalforschung geworden. Chris German et al. entdeckten im Februar 2005 das Turtle Pits Feld (siehe 3.1) bei 5°S. Neben einer Erstbeprobung von Turtle Pits konnte während M64/1 weiter südlich bei 9°S noch ein weiteres Hydrothermalfeld, genannt Lilliput (siehe 3.2), gefunden werden (Haase et al., 2007). Dieses ist das südlichste bekannte Hydrothermalfeld am mittelatlantischen Rücken. Während der Fahrt M68/1 wurde weiterhin die Quelle „Drachenschlund“ (siehe 3.3) gefunden (Koschinsky et al., 2006), die die schon während M62/5 festgestellten Anomalien der Wassersäule verursacht.

2.2 Isotope und Isotopenfraktionierung

Isotope sind Nuklide mit gleicher Ordnungszahl (Z), aber unterschiedlicher Massenzahl (m). Verschiedene Isotope eines Elements bezeichnen also Atome, die eine gleiche Anzahl von Protonen und eine unterschiedliche Anzahl von Neutronen im Atomkern haben. In der Regel besitzt jedes natürlich vorkommende Element ein oder wenige stabile Isotope, während die anderen Isotope radioaktiv sind und zerfallen.

Wasserstoff mit seinen stabilen Isotopen Wasserstoff ^1H ($Z = 1$, $m = 1$) und Deuterium ^2H ($Z = 1$, $m = 2$) ist das Element mit dem höchstem verhältnismäßigen Massenunterschied. Deuterium ist in der Natur mit einer Häufigkeit von ca. 0,01% gegenüber dem normalen Wasserstoff ^1H (ca. 99,99%) vorhanden. Kohlenstoff besitzt zwei stabile Isotope: ^{12}C und ^{13}C . Das leichtere Kohlenstoffisotop ist in der Natur wesentlich häufiger zu finden (ca. 98,9%) als das schwerere (ca. 1,1%).

2.2 Isotope und Isotopenfraktionierung

Zur Charakterisierung der Zusammensetzung der stabilen Isotope der leichten Elemente wird gemäß internationaler Konvention das Verhältnis R des selteneren zum häufigsten Isotop ($R = {}^2\text{H}/{}^1\text{H}$, ${}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C}$, ${}^{15}\text{N}/{}^{14}\text{N}$, ${}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O}$) in Beziehung zu einem Vergleichsstandard ausgedrückt (siehe (2.6)).

Kohlenstoffisotope werden gegen den Standard VPDB (Vienna Pee Dee Belemnite) und Wasserstoffisotope gegen VSMOW (Vienna Standard Mean Ocean Water) in der Einheit Promille angegeben. Diese so genannte „Delta-Notation“ besitzt den Vorteil, dass sehr kleine Differenzen in der Isotopenzusammensetzung angezeigt werden. Je positiver ein δ -Wert ist, desto stärker ist die untersuchte Probe mit dem jeweils schwereren Isotop angereichert (siehe Gleichung (2.6)).

$$\delta_i = \frac{R_i - R_{Std}}{R_{Std}} * 1000 \quad (2.6)$$

Als Isotopenfraktionierung bezeichnet man die Veränderung des Isotopenverhältnisses eines Elements, hervorgerufen durch physikalisch-chemische Prozesse. Man unterscheidet zwischen massenabhängiger Isotopenfraktionierung und massenunabhängiger Isotopenfraktionierung.

Bei der selteneren massenunabhängigen Isotopenfraktionierung, wie bei einigen photochemischen Prozessen, kann die Häufigkeit eines oder mehrere Isotope eines Elements unabhängig von der Masse gegenüber den anderen Isotopen verändert werden.

Bei der massenabhängigen Isotopenfraktionierung ist die Änderung des Verhältnisses zweier Isotope eines Elements abhängig von der Massendifferenz der Isotope. Dies ist z.B. bei kinetischen Prozessen wie der Diffusion der Fall. So diffundieren leichtere Isotope schneller durch eine poröse Membran als schwerere Isotope desselben Elements. Handelt es sich um eine Reaktion im chemischen Gleichgewicht, so spricht man von einer thermodynamischen Isotopenfraktionierung. Liegt dagegen eine unvollständige, nur in eine Richtung verlaufende Reaktion vor, so bezeichnet man diese als kinetische Isotopenfraktionierung. Dazu gehört die Absorption und Diffusion von Gasen sowie irreversible chemische Reaktionen wie die Karbonatfällung oder der mikrobiologische Abbau von organischer Materie. So zeigt ein aus mikrobiologischer Produktion stammendes Methan durch die bevorzugte Verwendung der leichteren ${}^{12}\text{C}$ -Edukte häufig eine deutliche ${}^{13}\text{C}$ -Abreicherung, die an Isotopenwerten zwischen -50 und -100 ‰ erkannt werden kann (Whiticar, 1999).

2.3 Geothermometrie

Grundsätzlich werden die Isotopenverhältnisse R_I von Stoffen, die in einem chemischen Gleichgewicht stehen, durch die Thermodynamik bestimmt. So reagieren a Moleküle A mit dem leichten und am häufigsten auf der Erde vorkommenden Isotop L mit b Molekülen B mit dem schweren Isotop S mit einem Isotopenaustausch siehe (2.7).



Der isotopische Fraktionierungsfaktor α ist dabei als Quotient der Isotopenverhältnisse R_I von A und B gegeben.

$$\alpha = \frac{(R_I)_A}{(R_I)_B} = \frac{\frac{[A_S]}{[A_L]}}{\frac{[B_S]}{[B_L]}} \quad (2.8)$$

Die zu der Reaktion gehörende Gleichgewichtskonstante K lässt sich mit Hilfe der statistischen Thermodynamik aus den Zustandssummen Q berechnen (Gleichung (2.9)).

$$K = \frac{(Q_{A_S})^a (Q_{B_L})^b}{(Q_{A_L})^a (Q_{B_S})^b} = \frac{(Q_S/Q_L)_A^a}{(Q_S/Q_L)_B^b} \quad (2.9)$$

Die Zustandssumme wird nach Gleichung (2.3) berechnet und ist temperaturabhängig.

$$Q = \sum_i g_i e^{\frac{-E_i}{kT}} \quad (2.10)$$

mit g_i = Entartung von E_i , E_i = innere Energieniveau i ,
 k = Boltzmann-Konstante, T = Temperatur.

Die Temperaturabhängigkeit des thermodynamisch - kontrollierten isotopischen Gleichgewichtes kann zur Temperaturbestimmung in der Geothermometrie genutzt werden. Von besonderem Interesse sind für diese Arbeit die Wasserstoffisotopenverteilung im System $H_2O / H_2 / CH_4$ und Kohlenstoffisotopenverteilung im System CO_2 und CH_4 .

Horibe und Craig (1995) bestimmten die Isotopenverhältnisse im System Methan / Wasserstoff experimentell und beschreiben die Temperaturabhängigkeit der Isotopen-

fraktionierung in einem Temperaturbereich von 200 - 500°C mit Gleichung (2.11).

$$\alpha(\text{CH}_4 - \text{H}_2) = 0,8994 + 183,540 * \frac{1}{T^2} \quad (2.11)$$

Für das System Wasserdampf / Wasserstoff wurden die theoretischen Berechnungen von Bardo und Wolfsberg (1976) zu Grunde gelegt. Diese beschreiben den natürlichen Logarithmus von α als Potenzreihe mit vier Termen von $\frac{1}{T}$ (2.12) über einen Temperaturbereich von -53 bis 327°C in guter Übereinstimmung mit experimentellen Daten. Doch auch für höhere Temperaturen ist die Beschreibung noch nutzbar.

$$\begin{aligned} \ln(\alpha(\text{H}_2\text{O}_{Gas} - \text{H}_2)) = & -0,17739 + 1,10658 \left(\frac{300}{T}\right) + 0,61704 \left(\frac{300}{T}\right)^2 \\ & - 0,36997 \left(\frac{300}{T}\right)^3 + 0,07978 \left(\frac{300}{T}\right)^4 \end{aligned} \quad (2.12)$$

Um das System flüssiges Wasser / Wasserstoff zu beschreiben wurde diese Gleichung von Horibe und Craig (1995) noch mit der Flüssigkeit / Dampf Fraktionierungsgleichung von Horita und Wesolowski (1994) kombiniert. Die resultierende Gleichung (2.13) beschreibt das Isotopengleichgewicht zwischen 0 und 370°C.

$$\begin{aligned} \ln(\alpha(\text{H}_2\text{O}_{flüssig} - \text{H}_2)) = & 1,0473 + 201,036 \left(\frac{1}{T}\right)^2 \\ & + 2,060 * 10^9 \left(\frac{1}{T}\right)^4 + 0,180 * 10^{15} \left(\frac{1}{T}\right)^6 \end{aligned} \quad (2.13)$$

Die Isotopenfraktionierung des Wasserstoffs zwischen Wasser und Methan kann ebenfalls theoretisch berechnet werden. Jedoch zeigen diese Berechnungen, dass die Empfindlichkeit dieses Geothermometers im Temperaturbereich zwischen 250 und 350°C zirka 0,15 ‰ pro °C beträgt (Horibe und Craig, 1995), und somit bei einer üblicherweise erreichbaren Genauigkeit für die Bestimmung der Isotopenverhältnisse von 1-5 ‰, zu ungenau ist.

Neben den Wasserstoffisotopen können auch die Kohlenstoffisotope zur Geothermometrie verwendet werden. Da jedoch die Equilibrierung in dem System $\text{CO}_2 - \text{CH}_4$ sehr viel langsamer als in den vorher beschriebenen Systemen ist, beschreibt die $\delta^{13}\text{C}$ Temperatur wahrscheinlich eine frühere Periode der Gasgenese. Eine aus spektrosko-

2 Theoretische Grundlagen

pischen Daten berechnete Gleichung von Richet et al. (1977) zeigt Gleichung (2.14).

$$\ln(\alpha(\text{CO}_2 - \text{CH}_4)) = -9,56 * 10^{-3} + 15,25 \left(\frac{1}{T}\right) + 2,432 * 10^3 \left(\frac{1}{T}\right)^2 \quad (2.14)$$

Die hier vorgestellten Geothermometer werden in dieser Arbeit benutzt, um die verschiedenen Isotopensignaturen der hydrothermalen Gase zu interpretieren. Insbesondere kann der Einfluss der unterschiedlichen geologischen Umgebung auf die Gasgenese der Hydrothermalquellen untersucht werden. Ein Vergleich zwischen der berechneten und der an den Quellen gemessenen Temperatur gibt außerdem Aufschluss über das Ausmaß einer möglichen Durchmischung unter dem Ozeanboden.

3 Beschreibung der Untersuchungsgebiete

3.1 Die Turtle Pits Region

Die hydrothermalen Quellen in der Turtle Pits Region liegen zwischen $4^{\circ} 47,82' - 48,64'S$ und $12^{\circ}22,30' - 22,60'W$. Anzeichen für hydrothermale Aktivität (3He -Anomalie) in diesem Segment wurden 2000 von Ruth et al. (2000) gefunden. C. German et al. untersuchten 2002 das Gebiet und stellten bei einigen Stationen eine erhöhte Mangankonzentration im Meereswasser fest. 2005, unmittelbar vor der Fahrt M64/1, gelang es der gleichen Gruppe mit Hilfe des AUV's Abyss Benthic Explorer (ABE) die Hydrothermalfelder Turtle Pits, Red Lion und Wideawake zu finden. 2006 fand die Fahrt M68/1 statt, bei der ebenfalls mit Hilfe von ABE eine weitere Quelle, Comfortless Cove, in dieser Region gefunden werden konnte. Diese Quellen liegen am südlichen Ende der Ascention Fracture Zone. Dieses Gebiet war in jüngster Zeit vulkanisch aktiv. Dort wurden 2002 seismische Aktivitäten aufgezeichnet (siehe: earthquake databases www.iris.edu).

3.1.1 Turtle Pits

Der Ozeanboden ist mit einer jungen Lavadecke überzogen, die bei Turtle Pits durch eingefallene Vertiefungen gekennzeichnet ist. Diese erstrecken sich entlang einer N - S Achse. Das Feld enthält zwei Hügel (Oneboat und Twoboats) aus Sulfidablagerungen in einer Tiefe von 2985 m, auf denen sich zahlreiche kleine aktive schwarze Raucher befinden. Der „Southern Tower“, ein etwa 9 m hoher aktiver schwarzer Raucher, befindet sich südlich von Twoboats (siehe Abbildung 3.1).

3 Beschreibung der Untersuchungsgebiete

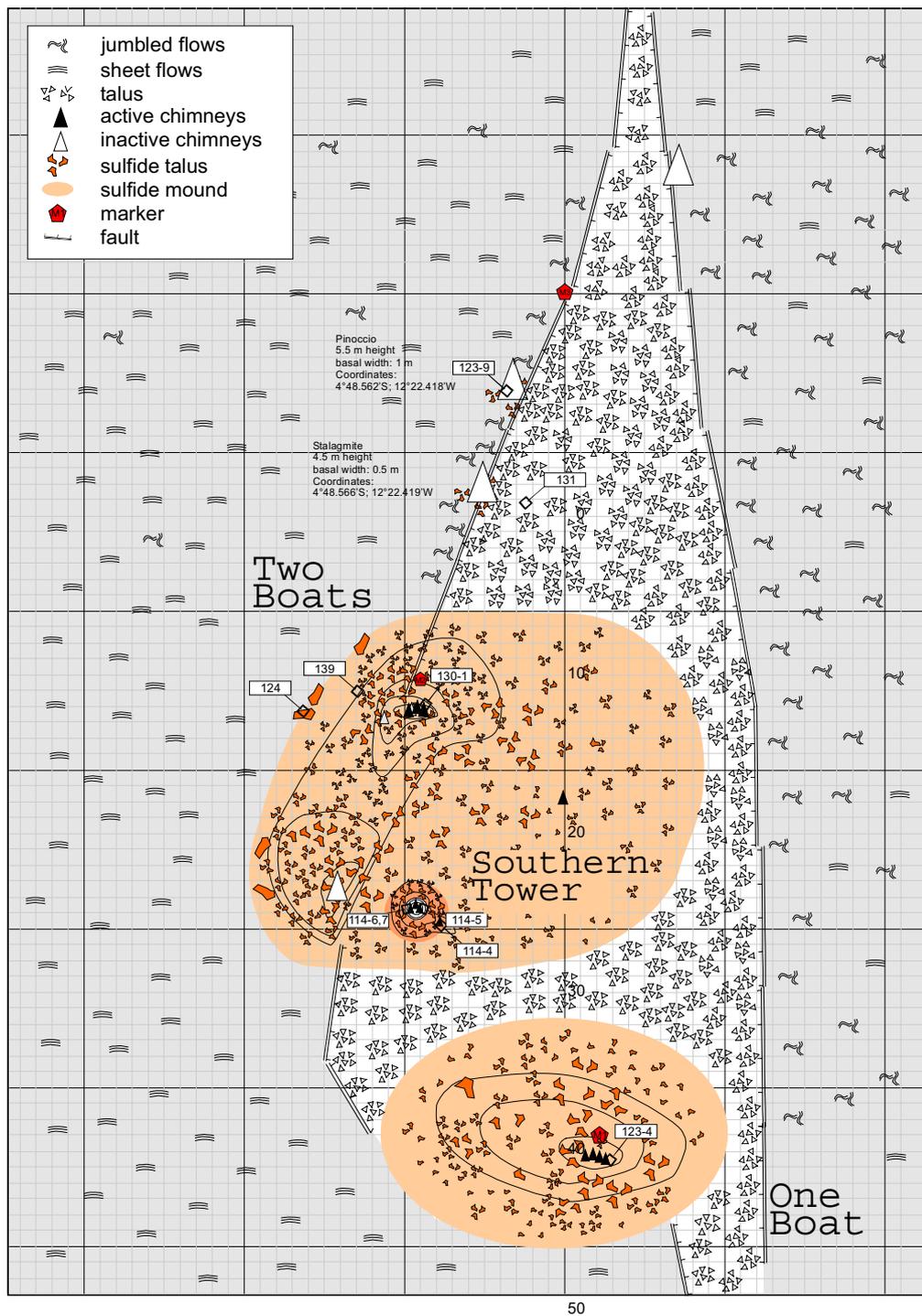


Abbildung 3.1: Karte der Turtle Pits Quelle (Haase et al., 2005)

Das Fluid des Smokers Two Boats hat eine Temperatur von 408,5°C und einen Endgehalt von 270 mmol/L Cl (Haase et al., 2005) gehabt. Die hohe Temperatur in der Nähe der kritischen Temperatur (407°C) und die am Austritt beobachteten Blasen weisen auf eine Phasentrennung des Systems hin. Die geringere Salinität im Vergleich zu Seewasser zeigt einen Austritt der teilweise kondensierten Dampfphase an. Es wurde bei einer Probe ein minimaler pH Wert von 3,1 gemessen. Die Konzentration von gelöstem Silizium liegt bei 11 mmol/L (Haase et al., 2007) und damit niedriger als bei durchschnittlichen hydrothermalen Fluiden. Berechnet man aus dem Siliziumgehalt, der Salinität und der Temperatur den Druck der Fluid / Gesteinsreaktion, so kann man die Tiefe der Reaktionszone abschätzen (Foustoukos und Seyfried, 2007). Demnach liegt die Reaktionszone des Turtle Pits Feldes etwa 150 m unter dem Meeresboden. Der Smoker befindet sich auf einem Hügel aus massiven Sulfiden. Eine typische Gesteinsprobe des aktiven Smokers enthält Pyrrhotin, Chalkopyrit und Isocubanit. Im Gegensatz dazu enthalten die massiven Sulfide und der Talus des Hügels Pyrit mit Hämatit, Magnetit und Anhydrit. Aus dieser mineralogischen Untersuchung kann geschlossen werden, dass sich das Fluid von einem oxidierenden hin zu einem reduzierenden Milieu entwickelt hat (Haase et al., 2007). Diese Veränderung kann durch erneut vorkommende vulkanische Aktivitäten in dem Gebiet verursacht worden sein (Haase et al., 2005).

Weitere Hinweise auf eine jüngst stattgefundenene magmatische Aktivität ergeben sich aus der Beobachtung des Meeresbodens. Unsedimentierte Kissenlaven mit einem glasartigem Schimmer in der Umgebung der Quellen weisen auf eine zeitnahe Entstehung hin. Die mit einem vulkanischen Ereignis verbundene seismische Aktivität wird durch Seismographen aufgezeichnet. Ein solches Seebeben wurde am 26. 6. 2002 in der Nähe von Turtle Pits registriert (siehe www.iris.edu).

3.1.2 Red Lion

Das Red Lion Hydrothermalfeld befindet sich etwa 2 km nördlich von Turtle Pits in einer Tiefe von 3047 m, und besteht aus den Rauchern Mephisto, Shrimp Farm, Tannenbaum und Zuckerhut (siehe Abbildung 3.2). Die Schlote sind zwischen 4 und 6 m hoch und von Sulfidgestein umgeben. Die Umgebung des Feldes ist von Kissenlaven geprägt.

Die vier Red Lion Raucher befinden sich direkt auf einem Lavakissen Feld, das in direkter Umgebung der Raucher von Eisenhydroxid bedeckt ist. Die massiven Sulfide

3 Beschreibung der Untersuchungsgebiete

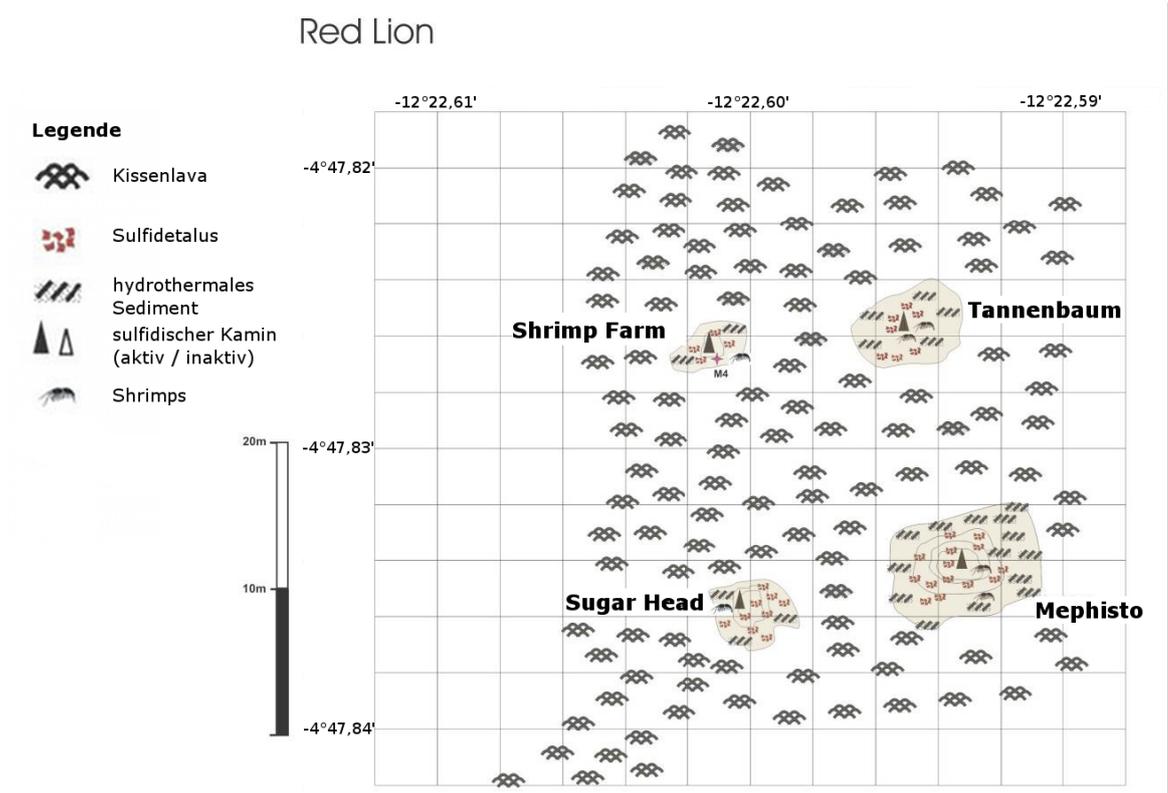


Abbildung 3.2: Karte des Red Lion - Feldes (Koschinsky et al., 2006)

der Raucher bestehen aus Chalcopyrit, Pyrit und Sphalerit und sind auch am Fuß der Smoker zu finden (Haase et al., 2007). Wegen des kaum vorhandenen hydrothermalen Sediments wird angenommen, dass es sich um ein relativ junges Feld handelt. Die Fluide von Red Lion enthalten 546 mmol / L Chlorid, etwa soviel wie Seewasser. Diese Beobachtung und die gemessene Temperatur von maximal 346 °C zeigen ein nicht phasensepariertes Fluid an. Der Siliziumgehalt von 21 mmol / L lässt sich auf einen Gleichgewichtsdruck der Reaktionszone von über 500 bar umrechnen (s. Turtle Pits). Dieses entspricht einer Tiefe der Reaktionszone von etwa 1 km unter dem Meeresboden. Damit liegt diese deutlich tiefer als bei Turtle Pits oder Comfortless Cove.

3.1.3 Wideawake

Das Wideawake Muschelfeld liegt circa 200 m östlich von Turtle Pits. Die Morphologie des Bodens besteht aus ungeordneten Lavadecken (jumbled sheetflows), auf denen Kolonien der Muschelspezies *Bathymodiolus* angesiedelt sind. In dem südöstlichen

Teil des Feldes befindet sich Kissenlava, die einen glasartigen Glanz aufweist. Dies kann durch eine sehr rezente Eruption erklärt werden (Haase et al., 2007). Über dem Feld ist schimmerndes Wasser zu beobachten, das durch die Vermischung von warmen Fluid aus der diffusen Quelle mit kaltem Seewasser entsteht. An Lava Proben wurden farblose H₂S-oxidierende Bakterien identifiziert, die teilweise aus Filamenten bestehen (Koschinsky et al., 2006).

3.1.4 Comfortless Cove

Das Comfortless Cove Feld liegt bei 4° 48,19' S und 12°22,30' W in einer Wassertiefe von 2996 m. Es ist durch Hügel aus Kissenlaven gekennzeichnet und besteht aus Sisters Peak, einem Smoker mit zwei Türmen, die etwa 12 m hoch sind, und den diffusen Quellen Golden Valley, einem N - S orientierten sehr gelbgefärbten Muschelfeld, und Foggy Corner, die ebenfalls Muschelbänke enthält und durch sehr trübes Wasser aufgefallen ist (siehe Abbildung 3.3).

Der Sister Peak Raucher befindet sich auf einem Feld massiver Sulfide, dessen östlicher Teil mit sehr jungen Lavafüssen bedeckt ist. Das Fluid hat einen pH - Wert von 3,1 und einen Chloridgehalt von 224 mmol/L. Die maximal gemessene Temperatur beträgt 400°C und die Siliziumkonzentration 14,5 mmol/L (Endmember).

Ebenso wie beim Turtle Pits Feld lässt sich durch die hohe Temperatur und die geringe Salinität auf eine kondensierte Dampfphase eines phasenseparierten Fluides schließen. Die geringe Siliziumkonzentration verweist ebenso auf eine geringe Tiefe der Magmaintrusion wie bei Turtle Pits. Diese kann auch die hohen Austrittstemperaturen der Fluide erklären. Die von Lava überdeckten Ablagerungen alter Raucherschloten sind das Ergebnis einer jüngeren vulkanischen Aktivität. Jedoch muss es schon vor diesem Ereignis hydrothermale Aktivität gegeben haben, da die Lava über schon vorhandene Reste von hydrothermalen Rauchern gelaufen ist.

3.2 Das Lilliput Feld

Das Lilliput Hydrothermalfeld liegt bei 9° 32,84 'S und 13° 12,54' W im Südatlantik zwischen der Ascension und Bode Verde Fracture Zone (Haase et al., 2008; Perner et al., 2007b; Koschinsky et al., 2006). Geophysikalische Studien (Minshull et al., 1998; Bruguier et al., 2003) zeigen vier Segmente (A1 - A4) in diesem Abschnitt des MAR. Gravimetrische Anomalien an diesen Segmenten deuten auf eine Zunahme der Erd-

3 Beschreibung der Untersuchungsgebiete

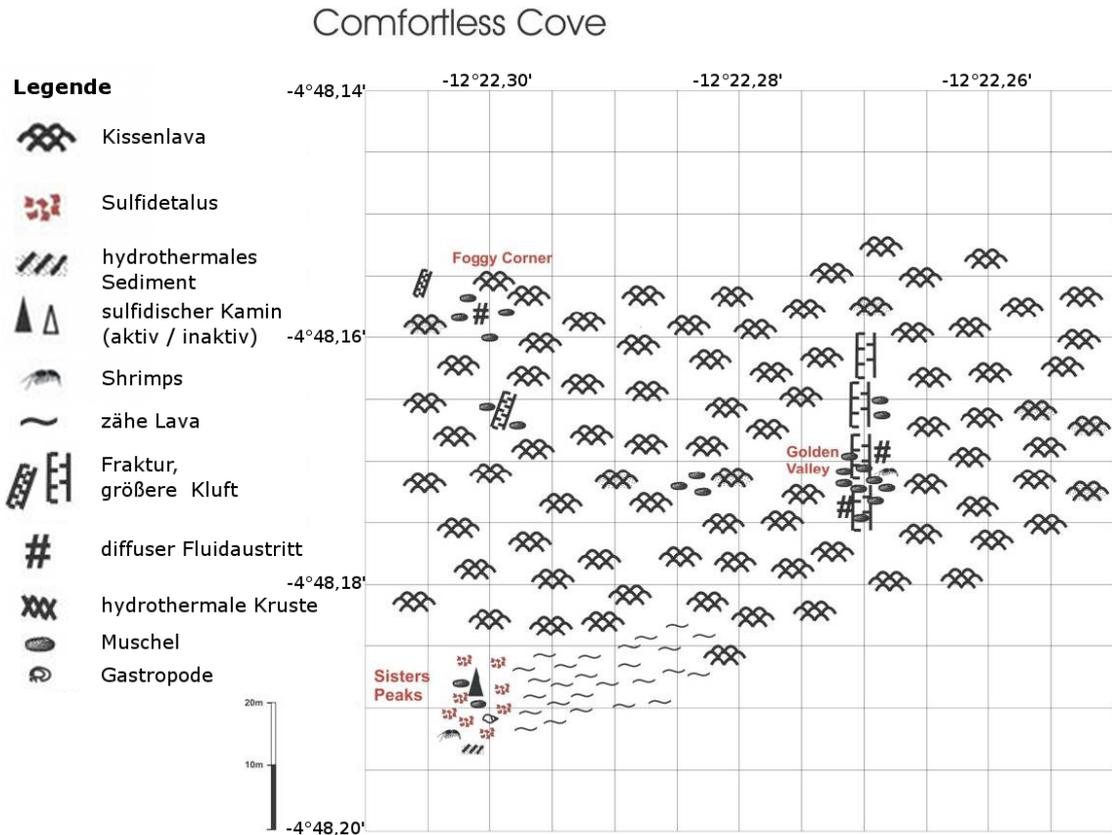


Abbildung 3.3: Karte von Comfortless Cove (Koschinsky et al., 2006)

krustendicke hin. Das Lilliputfeld liegt in dem relativ hohen Segment A3, in dem der Rücken eine Wassertiefe von bis zu 1400 m erreicht (siehe Abbildung 3.4). Der Zentralgraben ist nicht tief, und östlich der Grabenachse befindet sich eine erhöhte Anzahl an Vulkanen. Der Ozeanboden besteht hauptsächlich aus Kissenlava und lappenartigen Lavadecken. Außerdem wurden domartige Höhlen mit Säulenstrukturen beobachtet, die durch Abfluss von Lava entstanden sind. Charakteristisch ist das vermehrte Auftreten von Eisenhydroxid, das sich wie ein rotbrauner Film über das Hydrothermalgebiet legt. Dieses besteht aus einigen diffusen Hydrothermalfeldern, aktive schwarze Raucher wurden in diesem Gebiet nicht gefunden. Das Lilliputfeld ist durch Muschelbänke gekennzeichnet, die sich entlang der Grenzen zwischen den Lavakissen erstrecken. Die Strömung von warmen hydrothermalen Fluiden wurde durch schimmerndes Wasser an vielen solcher permeablen Stellen beobachtet.

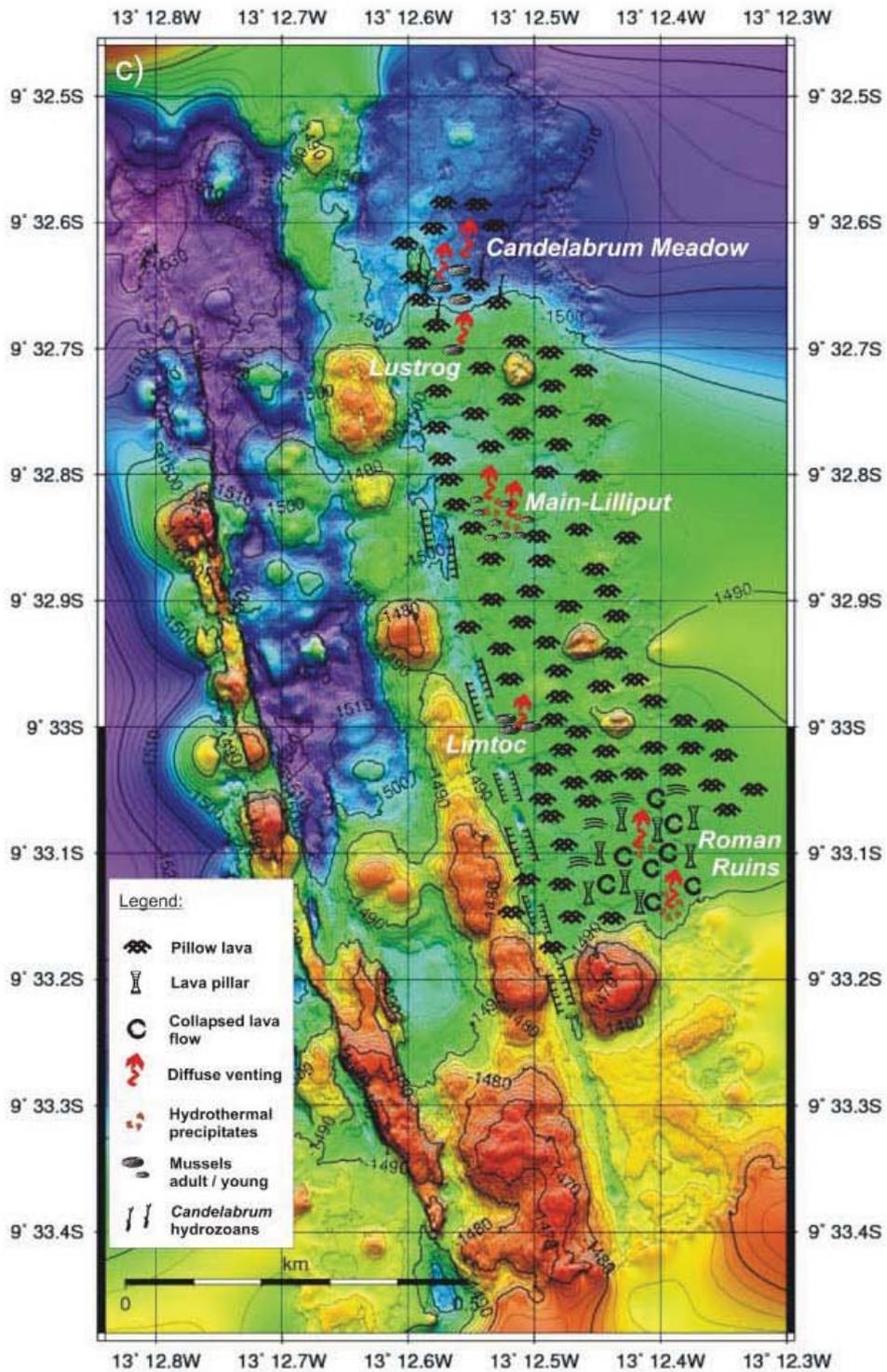


Abbildung 3.4: Karte der Lilliputregion (Haase et al., 2008).

Direkt westlich des Hydrothermalfeldes verläuft ein ca. 5 km langer und 20 m weiter Graben, der wahrscheinlich durch eine relativ mächtige Gangintrusion (ca. 1 m Durchmesser) entstanden ist (Chadwick und Embley, 1998). Nördlich und südlich des Hauptfeldes wurden weitere Muschelfelder an diffusen Austritten gefunden, „Lustrog“ und „Limtoc“, sowie ein weiteres Feld, das neben der üblichen Fauna von Muscheln, Shrimps und Krabben, auch Gorgonien, Röhrenwürmer und eine dichte Population von Hydrozoen der Gattung *Candelabrum* aufweist. Diese gaben dem Feld, das nördlich von Lustrog liegt, den Namen „Candelabrum Meadow“.

3.3 Das Nibelungen Feld

Während der Fahrt M62/5 wurden bei 8° 18' S, 13° 31' W Anzeichen hydrothermalen Aktivität festgestellt (Devey et al., 2005). Doch erst durch den Einsatz von ABE während M68/1 konnte die hydrothermale Quelle „Drachenschlund“ bei 8° 17.853' S, 13° 30.443' W (siehe Abbildung 3.5) gefunden und beprobt werden (Keir et al., 2008; Koschinsky et al., 2006). Sie befindet sich ebenso wie das Lilliputfeld in dem Abschnitt des MAR zwischen der Ascension und Bode Verde Fracture Zone, ca. 9 km östlich der Nordspitze des Segmentes A2 (Segmentierung des MAR - Abschnittes siehe Kapitel 3.2).

Das A2 Segment hat sich in den letzten 5 Millionen Jahren nordwärts ausgebreitet und dadurch Verwerfungen erzeugt. Drachenschlund befindet sich an der östlichen Flanke einer Erhöhung, die N-S ausgerichtet parallel zum Graben verläuft und aus 3500 m Tiefe auf 2900 m ansteigt. Melchert et al. (2008) zeigen, dass Drachenschlund seine thermische Energie vermutlich aus der Lithosphäre östlich der Quelle bezieht, die relativ alt ist und nicht mehr zur Spreizungszone gehört.

Die Quelle Drachenschlund besteht aus einem etwa 4 bis 5 Meter weitem Krater in 2905 m Tiefe mit einer halben Meter großen Öffnung aus der massiver schwarzer Rauch austritt und der von ca. 4 m hohen Kraterwänden umgeben ist. In der Umgebung südlich und südwestlich des Kraters befinden sich Gruppen erloschener Kamine und westlich hangaufwärts auch Kissenlava. Nur sehr wenig Fauna ist um den Krater gefunden worden, hauptsächlich Anemonen und Polychaeten.

Drachenschlund ist der einzige aktive Smoker im Nibelungenfeld und ein rauchender Krater. Die Kraterwände von Drachenschlund bestehen aus Talus, das aus serpentinierten und basaltischen Gesteinsmaterial gebildet wird. Die Temperatur der austre-

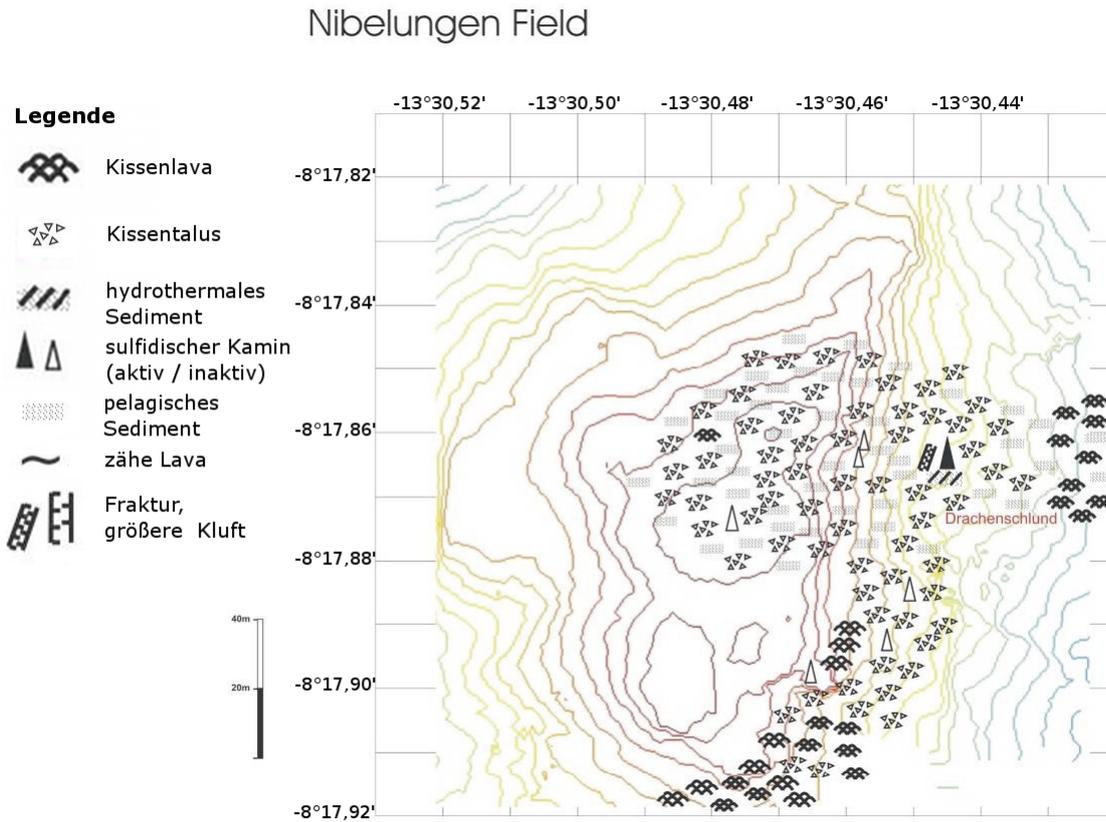


Abbildung 3.5: Karte des Nibelungen Feldes, (Koschinsky et al., 2006)

tenden Fluide kann aufgrund der steilen Wände nur mit einem großem Abstand zu der eigentlichen Austrittsstelle gemessen werden, und beträgt im Maximum 192°C. Die Fluide zeigen eine ähnliche Zusammensetzung wie die Logatchevfluide. Insbesondere die hohe Gaskonzentration lässt auf die Alteration periodotitischer Mantelgesteine schließen. Die Salinität der Fluide entspricht der des Seewassers, so dass keine Phasenseparation angenommen wird. Die Siliziumkonzentration ist mit 8 mmol / L geringer, verglichen mit basaltischen Systemen gleicher Druck- und Temperaturbedingungen (Koschinsky et al., 2006).

3.4 Das Logatchev Feld

Das Logatchev Hydrothermalfeld wurde 1993 von Wissenschaftlern des russischen Forschungsschiffes „Professor Logachev“ bei 14° 45,1' N und 44° 58,6' W entdeckt (Krasnov et al., 1995). Die Umgebung ist durch kurze Grabensegmente gekennzeichnet, die

3 Beschreibung der Untersuchungsgebiete

durch quer verlaufende Störungen unterbrochen werden. Dies führt zu einer blockartigen Struktur des Rückens in diesem Gebiet. Charakteristisch für das Rückensegment ist der Aufschluss von serpentinierten Periodotit im Graben und an den Rückenflanken. Das Grabental ist zwischen 3900 und 4100 m tief, die östlichen Rückenberge erreichen von dort aus eine Höhe von etwa 1000 m. An den Störungen des Grabenwalls werden Rutschungen beobachtet, die Terrassen bilden. Diese können bis zu 4 km lang und 2 km breit sein. Die Rutschungsstrukturen sind von hydrothermale Sediment bedeckt und enthalten ultramafische Gesteinsblöcke. Die aktiven hydrothermalen Quellen des Logatchevfeldes liegen auf einem kleinen Plateau an der östlichen Flanke des inneren Grabens zwischen 2900 m und 3060 m Wassertiefe (Kuhn et al., 2004; Perner et al., 2007a). Das Feld hat eine Ausdehnung von etwa 800 m in einer NW - SE Richtung und 400 m senkrecht dazu. Ein Gebiet mit den vier rauchenden Kratern „Smokey Strobe“ „Anna - Luise“, „Irina“ und „Site B“ ist im Zentrum des Feldes (siehe Abbildung 3.6).

Nordwestlich davon befindet sich der große Hügel von „Irina II“ mit schwarzen Rauchern auf dem Gipfel und von Muschelbetten umgeben. Weiter nördlich befindet sich der rauchende Krater „Quest“. Südöstlich von „Anna - Luise“ und weiter oben am Hang wurde der schwarze Raucher „Baradur“ entdeckt, ein etwa 5 m hoher Kamin.

Obwohl zwei verschiedenartige heiße Quellentypen, die rauchenden Krater mit kleinen Rauchern am Kraterrand und die auf Talus Hügeln stehenden massiven Raucher, im Logatchevfeld zu finden sind, ist die Zusammensetzung der hydrothermalen Fluide weitgehend einheitlich (Schmidt et al., 2007). Die Siliziumkonzentration liegt mit 8,2 mmol / L unterhalb vergleichbarer basaltischer Systeme. Die Chlorinität liegt etwa 10% unterhalb der des durchschnittlichen Seewassers von 550 mmol / L. Der pH - Wert der Fluide beträgt minimal 3,9. Diese Acidität kann mit der Stabilität des Olivins bei Temperaturen über 300°C erklärt werden, da so Pyroxen alteriert wird, welches die Sekundärminerale Talk und Tremolit erzeugt. Als dominantes Gestein werden Harzburgit, Dunit und gabbronische Intrusionen gefunden. In den Proben aus der Umgebung des Logatchev Hydrothermalfeldes wird nach Krasnov et al. (1995) serpentiniertes Pyroxenit und stark alterierte Periodotite gefunden. Die massiven Sulfide der Raucher zeigen Alteration von sowohl mafischen, als auch ultramafischen Steinen an.

3.4 Das Logatchev Feld

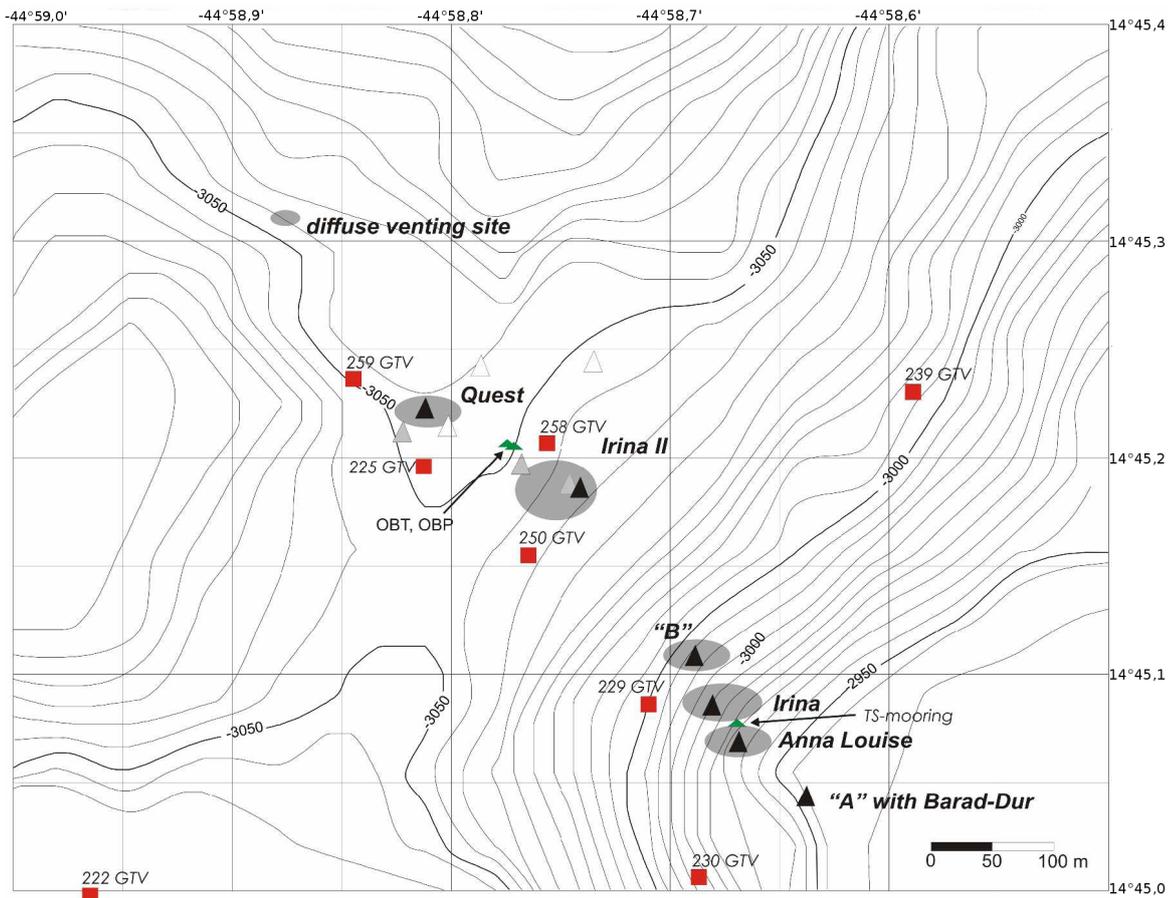


Abbildung 3.6: Karte des Logatchevgebietes

4 Material und Methoden

4.1 Probennahme

Zur Untersuchung hydrothermaler Fluide in den Untersuchungsgebieten bedarf es eines erheblichen technischen Aufwandes, da die Quellen sich in großen Tiefen fernab der Kontinente befinden. Mehrwöchige Fahrten mit Forschungsschiffen, die für Tiefseeforschung mit Tauchrobotern, Tiefseesonden und ozeanographischen Ausrüstungen ausgestattet sind, werden benötigt, um die hydrothermalen Quellen zu erreichen. Auch die Probennahme selber ist schwierig, da ein Fluid beprobt wird, das sich sofort nach dem Austritt aus dem Meeresboden mit dem umgebenden Meerwasser vermischt. Somit ist es nicht möglich ein reines Fluid zu beproben, und die gemessenen Gaskonzentrationen müssen deshalb auf den Endgehalt des theoretisch reinen Fluides umgerechnet werden.

Weiterhin ist der hohe Druck (bis zu 300 bar) am Ort der Probenahme zu beachten. Beim Aufsteigen zum Schiff wird die Probe von diesem Druck entlastet, was insbesondere bei Proben mit einem hohen Gasgehalt eine Entgasung bewirken könnte. Deshalb sollte die Beprobung in gasdichten Gefäßen stattfinden, die jedoch für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen nicht zur Verfügung standen.

4.1.1 Probenahme aus der Wassersäule

Proben aus der Wassersäule wurden auf den Fahrten mit Hilfe eines Kranzwasserschöpfers gezogen der, mit 24 einzeln auslösbaren Niskin Flaschen bestückt, an einer CTD (Conductivity, Temperature, Depths) Sonde (Seabird CTD Type 911) montiert ist. Diese Sonde ist neben den üblichen Sensoren für Leitfähigkeit, Temperatur und Druck zusätzlich mit einem Transmissiometer zur Trübheitsmessung ausgestattet. Sämtliche Messwerte werden über das Windenkabel direkt in die Bordeinheit der Sonde übermittelt und am Computer sichtbar gemacht. Somit ist es beim Hieven der CTD möglich, gezielt Proben an Tiefen mit Anomalien der Trübe, der Temperatur oder der Sali-

nität zu nehmen, die beim Vieren der Sonde festgestellt werden. Solche Anomalien können Zeichen eines hydrothermalen Plumes sein. Nach dem Bergen des Kranzwasserschöpfers, werden die Wasserproben blasenfrei durch einen Tygonschlauch in einen Duranglasbehälter (1,2 L) überführt und bis zur Analyse nicht länger als 10 h kühl gelagert.

4.1.2 Probenahme an hydrothermalen Quellen

Die Untersuchungen an den Quellen selbst wurden mit Hilfe des Tauchroboters Quest (Marum, Uni Bremen s. Abb. 4.1) vorgenommen. Dieses Remotly Operated Vehicle (ROV, dt. ferngesteuertes Fahrzeug) ist mit Kameras, Scheinwerfern und Manipulatoren ausgestattet, um in der Tiefsee arbeiten zu können. Propellerschrauben (Thruster) dienen dem ROV zur Fortbewegung in alle drei Raumrichtungen und ein druckbeständiger Schwimmkörper sorgt für einen leichten Auftrieb unter Wasser. Das ROV kann so mit den Thrustern bis zu 4000 m in die Tiefe tauchen. Dabei ist es über ein Kabel mit dem Schiff verbunden. Das Kabel dient dabei sowohl der Energieversorgung des ROVs, als auch der Datenübertragung zum Kontrollcontainer. Dort können alle Aufnahmen des ROVs gesehen und das ROV einschließlich der Manipulatoren gesteuert werden.

Zur Fluidbeprobung wurde das „Kieler Fluid Pumpen System“ (KiPS) (Garbeschönberg et al., 2006) an das ROV gebaut. Dieses kann hydrothermale Fluide durch inerte Teflon - Probenkammern pumpen. Dafür befindet sich an einem Griff für den Manipulator des ROVs ein Titanrohr mit einem Hochtemperaturthermometer. Das Rohr ist über einen Schlauch mit dem Sampler des KiPS verbunden, der bis zu 15 einzelne Flaschen (je 675 ml) befüllen kann. Dahinter befindet sich eine Tiefseepumpe mit einer Leistung von 3 Liter pro Minute. So kann zu jeder genommenen Probe die dazugehörige Temperatur ermittelt werden. Die Probeflaschen sind mit Salzwasser vorgefüllt und werden zu fünf jeweils miteinander verbunden, um den Bedarf an Probenmaterial zu decken. Um einen kompletten Austausch des Salzwassers zu gewährleisten, wird das Fluid über einen längeren Zeitraum (mindestens 40 min.) durch das KiPS gepumpt. Der Ausgang der Pumpe wird dabei in das Sichtfeld einer der ROV Kameras gelegt, um durch Anzeichen hydrothermalen Lösung (schwarzer Rauch, schimmerndes Wasser) den erfolgreichen Austausch überprüfen zu können. Nach dem Auftauchen des ROVs werden die Flaschen durch Ventile verschlossen und zur Analyse in die Laboratorien gebracht.

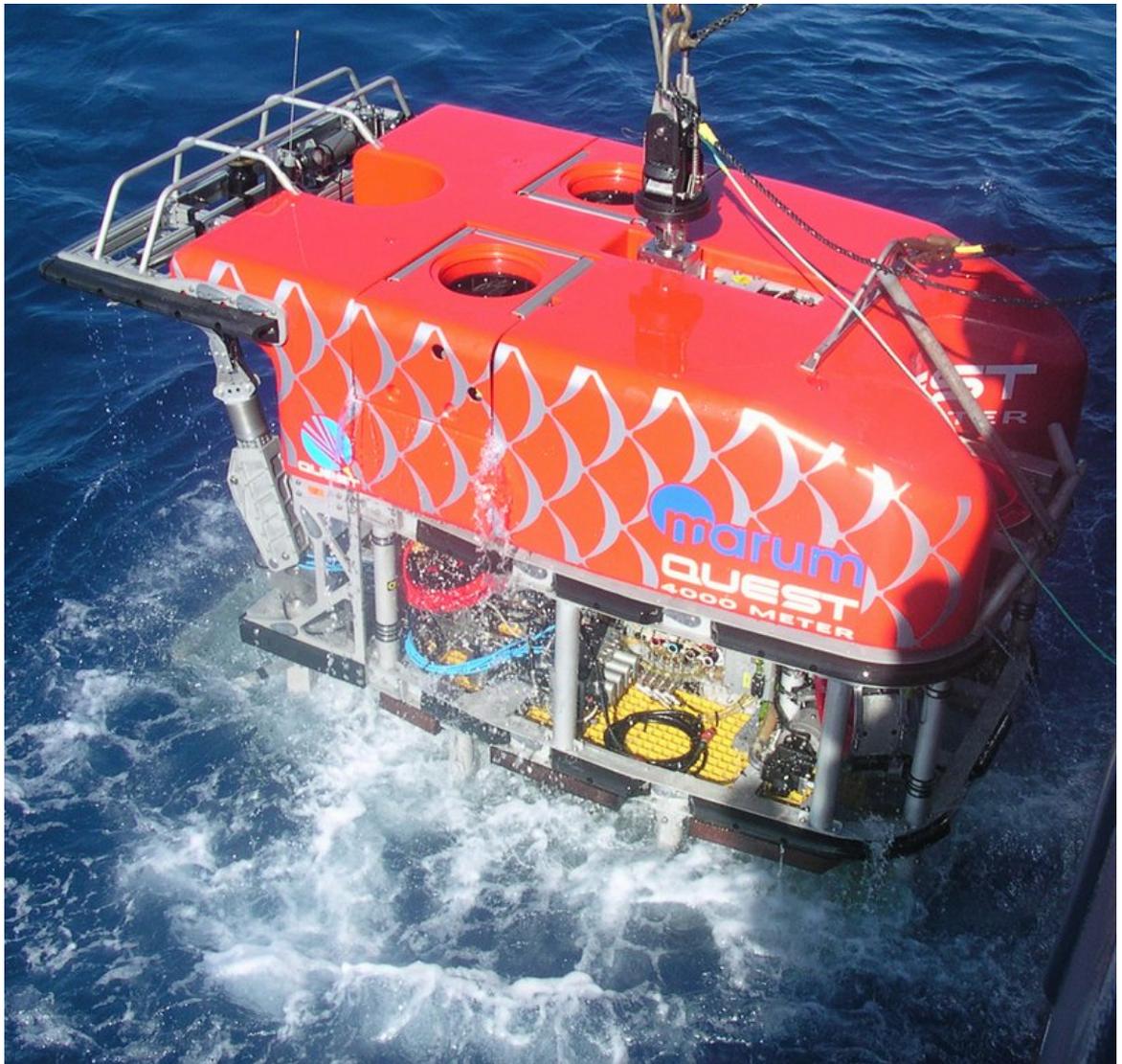


Abbildung 4.1: Das ROV "Quest 4000"(Marum, Uni Bremen)

4.2 Messung physikalischer Parameter

Um die Struktur des Wasserkörpers an den hydrothermalen Systemen zu analysieren, müssen die physikalischen Parameter Salinität, Temperatur und Druck in der Wassersäule gemessen werden. Mit Hilfe dieser Parameter lassen sich dann die Isopyknen, also die Dichteschichtung des Wasserkörpers berechnen. Anhand der Wassertrübe lassen sich hydrothermale Fahnen schwarzer Raucher erkennen. Diese befinden sich oberhalb hydrothermalen Felder. Erst durch das Lokalisieren dieser Fahnen lassen sich auch die Quellen finden. Ein weiterer wichtiger Parameter zur Charakterisierung der Quelle ist die Austrittstemperatur der Hydrothermalquelle. Diese kann Aufschluss über die Art der Quelle geben und prägt wesentlich den Chemismus des Systems.

4.2.1 Temperaturmessung der heißen Fluide

Zur Temperaturbestimmung der heißen Fluide sind verschiedene Methoden verwendet worden. Neben dem erwähnten Thermofühler (s. 4.1.2), der an dem Sampling-Titanrohr angebracht ist, wird zudem noch ein zusätzliches Thermometer verwendet. Die Messdaten werden zunächst im Gerät aufgezeichnet und können anschließend an Bord ausgewertet werden.

4.2.2 Temperatur, Salinität, Tiefe und Trübe im hydrothermale Plume

Die physikalischen Parameter der Wassersäule: Druck, Salinität und Temperatur sind in situ mit einer CTD Sonde (SEABIRD CTD Type 911) bestimmt worden. Zusätzlich wurde die Trübe mit einem Transmissiometer (WETLABS C - Star 25) und das Redoxpotential mit einem Redoxsensor (AMT series 40) gemessen. Die Daten können über die CTD Sonde direkt an Bord transferiert und dort aufgezeichnet werden. Der Redox Sensor ist mit zwei handelsüblichen Redoxpuffern kalibriert worden. Zur besseren Handhabung wurden die gemessenen Sensordaten über jeweils ein Meter Wassertiefe gemittelt und diese Werte dann gegen die Wassertiefe aufgetragen. Die so gewonnenen Tiefenprofile charakterisieren die Wassersäule und geben im Falle einer Anomalie Hinweise auf hydrothermale Aktivität. Eine weitere Methode zur Auswertung der physikalischen Parameter ist die Auftragung der Salinität gegen die Temperatur. Beide Parameter haben Einfluss auf die Dichte des Meerwassers, nach

der sich der Wasserkörper letztendlich schichtet. So zeigt sich zwischengeschichtetes Wasser in einem homogenen Wasserkörper durch sprunghafte Veränderung im S - T Plot (siehe z.B. Kapitel 5.1.2 Abbildung 5.10).

4.3 Quantitative Gasanalytik

Hydrothermale Quellen weisen einen unterschiedlich hohen Anteil an Methan, höheren Kohlenwasserstoffen und Wasserstoff auf. Ziel der Gasanalytik ist es, die in der wässrigen Probe enthaltenden Gase quantitativ auszutreiben und zu sammeln, um sie quantifizieren zu können. Hierzu werden zwei Verfahren verwendet. Neben der Purge and Trap Technik, die sich auch zur Quantifizierung kleiner Gaskonzentrationen eignet, wird auch eine Vakuumextraktion verwendet, um die Wasserstoff - und Isotopenbestimmung der Gase zu ermöglichen. Um bei Fluidproben die unvermeidliche Verdünnung mit unterschiedlichen Mengen Meereswasser zu berücksichtigen, ist eine Korrektur auf Basis des Magnesiumgehaltes notwendig. Dabei geht man von der Annahme aus, dass das Fluid aufgrund der Präzipitation von $MgCO_3$ kein Magnesium mehr enthält. Der in der Probe gemessene Magnesiumgehalt wird der Verdünnung durch Meerwasser zugeschrieben, die sich dann bei Kenntnis der mittleren Magnesiumkonzentration des Meerwassers leicht berechnen lässt. Dieser Faktor, der Magnesium Endgehalt, wird auf alle ermittelten Konzentrationen einer Probe angewendet, um die Vergleichbarkeit unter den Proben herzustellen.

4.3.1 Vakuumextraktion

Zur Quantifizierung des Gasgehaltes einer Probe muss diese entgast werden. Durch Verwendung der in Abbildung 4.2 dargestellten Apparatur erreicht man auf einfache Weise die erwünschte Entgasung des Wassers. Die Probenahmegefäße mit den Wasserproben werden dazu an die evakuierte Apparatur angeschlossen, so dass das gelöste Gas in das Vakuum der Apparatur entweichen kann. Durch einen nach der Entgasung stattfindenden Druckausgleich mit gesättigter Salzlösung, wird das Gas in die Bürette verdrängt. Dort kann dann die Menge quantifiziert und das Gas durch ein Septum mit einer gasdichten Spritze entnommen werden. Bei der Entgasung wird die Proben in einem Ultraschallbad bis zum Sieden (ca. $60^{\circ}C$) erwärmt. Dadurch wird eine Entgasung von 85 % erreicht. Die unvollständige Entgasung muss bei der Berechnung der Gaskonzentrationen mit einem Faktor berücksichtigt werden.

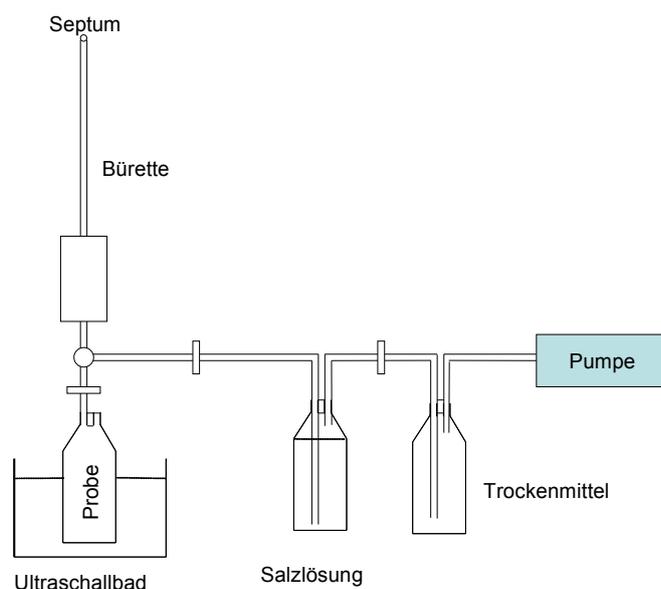


Abbildung 4.2: Skizze der Vacuumextraktionsanlage

4.3.2 Gaschromatographie

Zur Durchführung der Gasanalyse wird ein Gaschromatograph (Thermo TraceGC) verwendet, der mit zwei gepackten Stainless Steel Säulen (Molekularsieb 5A und Porapak Q, Trägergas: He) und einem Puls Discharge Detektor (PDD) ausgestattet ist (siehe Tabelle 4.1). Die Gasprobe wird zunächst in eine Probenschleife (1,77 ml oder 0,11 ml) injiziert und anschließend, nach dem Start der Messung, in den Trägergasstrom (Fluss: 20ml/min, Temperatur: 40°C) eingeschleust. Die Gaskomponenten Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff und Methan werden durch eine Vorsäule (Porapak - Q, 40°C) von den anderen flüchtigen Komponenten (z.B. CO₂ und H₂S) abgetrennt und auf die Hauptsäule (Molekularsieb, 40°C) gegeben, die dann diese Komponenten auftrennt. Die Hauptsäule endet im PDD, der die Komponenten mit entladungserzeugter Hopkin - Strahlung photoionisiert und durch den an einer Auffang - Katode entstehenden elektrischen Strom quantifiziert. Das Detektorsignal wird durch einen Messrechner aufgezeichnet und über die jeweilige Peakbreite integriert.

Um die erforderliche Empfindlichkeit des Detektors zu überprüfen, wird vor den Messungen jeweils ein Standard in der Größenordnung der vermuteten Konzentration von Wasserstoff und Methan gemessen. Die Probenmessungen erfolgen mit folgenden

Tabelle 4.1: Trace GC Konfiguration und eingestellte Werte für die chromatographischen Parameter

Gaschromatograph	Thermo TraceGC
Injektor	Splitless
Injektionsvolumen	0,11 bis 1,77 ml
Trägergas	Helium
Fluss Trägergas	20 ml/min
Vorsäule	Porapak Q
Temperatur Vorsäule	40°C
Trennsäule	Molsieb 5 Å
Temperatur Hauptsäule	40°C
Detektor	PulsDischargeDetektor PDD
Temperatur Detektor	200 °C
Datenaufzeichnung	Computer mit TraceGC Software

kommerziellen Standards (Firma Linde AG):

Für die Messungen in der Wassersäule:

- Wasserstoff: 100 µL/L
- Methan: 500 µL/L

Für die Messungen der hydrothermalen Fluide:

- Wasserstoff: 1000 µL/L
- Methan: 500 µL/L

Die ermittelten Gaskonzentrationen werden mit den Gasgehalten der Wasserproben aus der Entgasung auf die Gaskonzentration pro Liter Meereswasser umgerechnet.

4.3.3 Purge and Trap

Die Purge and Trap (P + T) Technik besteht darin, die in der Lösung enthaltenen flüchtigen Komponenten durch einen Gasstrom auszutreiben. Dabei werden die Analyten mit niedrigerem Dampfdruck als Wasser aus der Flüssigkeit in das Gas überführt. Die Komponenten, die sich nun im Gasstrom befinden, werden anschließend auf einer stationären Phase gesammelt (Trap). Die Bedingungen müssen so gewählt werden, dass das Gleichgewicht hier sehr stark auf der Seite der stationären Phase liegt. Dies

geschieht meist durch Abkühlung. Die technische Umsetzung leistete hier eine Konstruktion von Seifert (Ladage et al., 1991). Diese ermöglicht eine variable Menge an Wasserprobe durch Druck des Purgegas Helium in ein Purgengefäß zu überführen (s. Abb. 4.3).

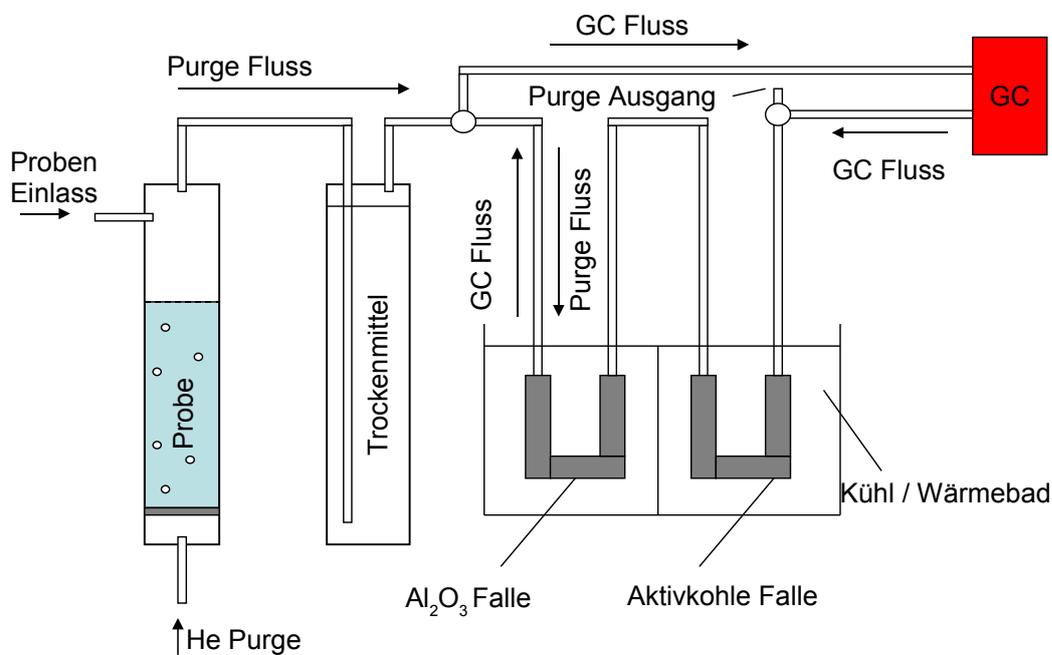


Abbildung 4.3: Skizze der Purge and Trap Anlage

Die dabei schon freigewordenen Gase werden danach, zusammen mit dem nun durch die Probe strömenden Helium zunächst in ein mit Trockenmittel ($\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$) gefülltes Gefäß und anschließend über zwei auf -85°C gekühlte Fallen geleitet. Die erste Falle enthält aktiviertes Al_2O_3 und kann Kohlenwasserstoffe $\geq \text{C}_2$ adsorbieren. Die zweite Falle enthält Aktivkohle, welche dann Methan adsorbiert. Zur Analyse der in den Fallen fokussierten Gase, wird, nach einer Strömungsumkehr, die Al_2O_3 Falle schlagartig auf 80°C erwärmt. Die adsorbierten Gase werden so wieder desorbiert und durch den Heliumstrom unmittelbar in den Injektor eines GC (Carlo Erba GC 6000, mit einer gepackten Al_2O_3 - Säule) überführt, auf der Säule getrennt und durch einen Flammen Ionisations Detektor (FID) detektiert. Die Intensität des Detektorsignals wird von einem Messrechner aufgezeichnet. Nachdem kein Signal mehr von den Komponenten der ersten Falle registriert wird, erhitzt man die zweite Falle um Me-

Tabelle 4.2: Purge + Trap Konfiguration

Gaschromatograph	CarloErba GC 6000
Injektor	on column
Injektionstemperatur	200°C
Trägergas	Helium
Fluß Trägergas	2 ml/min
Trennsäule	Al ₂ O ₃
Temperatur Hauptsäule	40°C
Detektor	Flammen Ionisations Detektor FID
Temperatur Detektor	200 °C
Datenaufzeichnung	Computer mit Chromstar Software

than zu messen. Auf dem Messrechner wird über die jeweilige Peakbreite integriert. Die Quantifizierung erfolgt dann über den Vergleich mit zuvor gemessenen Standards (AirLiquide, 500 µL/L Methan in He), die einmal nach dem Purgegefäß und ein weiteres Mal direkt vor der Säule injiziert wurden. Über den Vergleich der beiden Standards kann die Falleneffektivität festgestellt werden. Diese sollte immer über 90 % liegen, um eine diskriminierungsfreie Messung zu gewährleisten. Für die Mengenbestimmung wird der Standard genutzt, der über die Fallen geführt worden war. Die so ermittelte Stoffmenge an Gaskomponente bezogen auf das eingesetzte Probenvolumen ergibt die Gaskonzentration pro Liter Meereswasser. Die Wasserprobe kann danach ein weiteres Mal gepurged werden, um die Vollständigkeit des Purgens zu überprüfen. Es stellt sich heraus, das einmaliges Purgen über 25 min. die Probe vollständig entgast.

4.4 Isotopenchemische Untersuchung

Isotopenuntersuchungen bilden die Grundlage vieler geowissenschaftlicher Erkenntnisse. Insbesondere das Verhältnis der stabilen Isotope ²H zu ¹H und ¹³C zu ¹²C können Aufschluss über Genese und Verbleib der hydrothermalen Gase geben, da sie in der Reaktion mit ihrer Umgebung kinetischer Fraktionierung einerseits und thermodynamischen Gleichgewichten andererseits unterliegen. Auch die Ergebnisse dieser Arbeit basieren auf der Analyse der Isotopenverhältnisse der hydrothermalen Gase.

4.4.1 Isotopen Massenspektroskopie

Zur Analyse des isotopischen Verhältnisses (Brand, 1996) der hydrothermalen Gase wird das in einem Vial gespeicherte Gas mit einer Spritze in eine Probenschleife

überführt. Die Probenschleife wird anschließend in den Heliumstrom der Gaschromatograph - Isotopenverhältnis - Massenspektrometer Kopplung (GC-IRMS) geschaltet. Die Komponenten der Probe werden zunächst in das Kaltaufgabesystem (KAS, s. Abb. 4.4) des GCs (DELTA Plus XL, Finnigan MAT) überführt, wo sie bei -135°C auf ein mit Poraplot Q gefülltes Glasrohr adsorbiert werden.

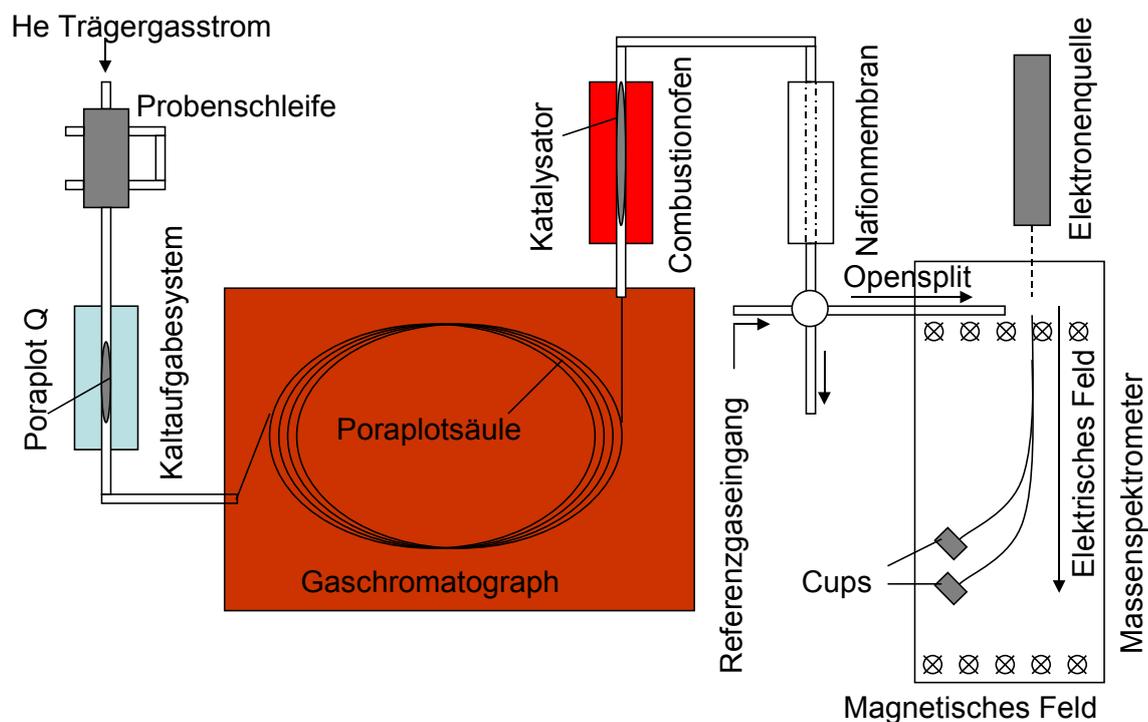
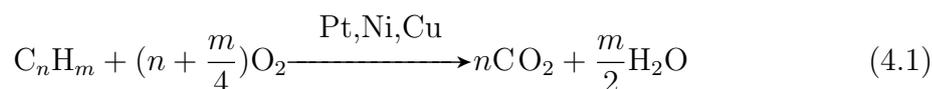


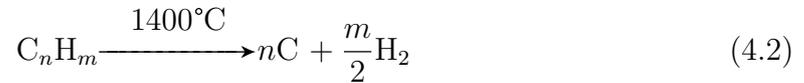
Abbildung 4.4: Skizze des Isotopenmassenspektrometers

So kann die Probe je nach Bedarf aufkonzentriert werden, um die für eine sichere Bestimmung notwendige Intensität am MS zu erreichen. Anschließend wird das KAS schlagartig auf 110°C erhitzt und das freiwerdende Gas ohne Split auf die auf -30°C gekühlte Porapack Q Säule gegeben. Diese trennt die Komponenten der Probe auf. Am Ende der Säule strömen die Komponenten durch einen Verbrennungsofen, der je nach zu analysierenden Isotopen (^2H , ^{13}C) unterschiedlich aufgebaut ist. Für ^{13}C Analysen wird ein Keramikofen mit katalytischen Pt-Ni-Cu Drähten verwendet. Dieser oxidiert bei 1200°C die Kohlenwasserstoffe quantitativ zu CO_2 und H_2O .



4 Material und Methoden

Für die ^2H Analyse wird ein leerer Keramikofen verwendet, der bei 1400°C betrieben wird. Die Kohlenwasserstoffe zerfallen dort zu H_2 , welches anschließend analysiert werden kann, und Kohlenstoff, der sich als Ruß an den Ofenwänden ablagert.



Anschließend wird das Gas durch eine Nafion Membran geführt, um Wasser abzutrennen. Das CO_2 bzw. das H_2 erreicht nun durch einen open split die Ionenquelle des Massenspektrometers und wird dort durch einen Elektronenstrahl ionisiert. Das IRMS (Delta Plus) ist ein Sektorfeld - MS in welchem die in der Quelle erzeugten Ionen, durch das elektrische Feld beschleunigt und durch das magnetische Feld abgelenkt, auf die Detektoren (Cups) treffen (siehe Abbildung 4.4). Auf welchen Cup das Ion trifft hängt von seinem Masse / Ladung Verhältnis ab. Da die Ionisierung mehrheitlich zu einfachionisierten Molekülonen führt, lassen sich die Cups spezifischen Massen zuordnen. Die verschiedenen Massen können dabei zeitgleich erfasst werden.

Für $\delta^{13}\text{C}$ werden die Massen 44, 45 und 46 gemessen. Die Masse 44 wird nur durch das $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ erzeugt, während die Masse 45 sowohl durch $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ als auch durch $^{12}\text{C}^{17}\text{O}^{16}\text{O}$ erzeugt wird. Um den Anteil des Sauerstoffisotops abzuschätzen wird die dritte Masse 46 benötigt. Diese wird hauptsächlich durch $^{12}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ erzeugt (die Moleküle $^{12}\text{C}^{17}\text{O}_2$ und $^{13}\text{C}^{17}\text{O}^{16}\text{O}$ werden wegen ihrer sehr geringen Bildungswahrscheinlichkeit ignoriert). Aus dem natürlichen Verhältnis von ^{18}O zu ^{17}O schätzt man den ^{17}O Anteil der Masse 45 ab und erhält so den ^{13}C Anteil des CO_2 .

Für die $\delta^{2}\text{H}$ Bestimmung werden die Massen zwei, erzeugt durch $^1\text{H}_2$, und drei, erzeugt durch $^1\text{H}^2\text{H}$ und $^1\text{H}_3$, gemessen. Hierbei wird der Tatsache Rechnung getragen, dass sich in der Quelle H^+_3 Ionen bilden, die dieselbe Masse wie ein HD Molekül haben. Da die H^+_3 Bildung direkt von der H_2 - Konzentration abhängt, lässt sich durch Messen des apparenten Isotopenverhältnisses in Abhängigkeit des H_2 Partialdrucks ein H_3 - Faktor berechnen, der bei der Bestimmung des isotopischen Verhältnisses von Wasserstoff mit berücksichtigt werden muss.

Durch Integration über die Peakbreite werden die jeweiligen Peakflächen errechnet, die unter Berücksichtigung der isotopenspezifischen Korrekturen der Stoffmenge der entsprechenden Isotope proportional sind. Das isotopische Verhältnis R_i berechnet sich nun aus dem Quotienten der korrigierten Fläche des seltenen Isotops I_1 und des

Hauptisotops I_2 (siehe (4.3)).

$$R_i = \frac{I_1}{I_2} \quad (4.3)$$

Kalibriert wurde das IRMS mit Standardgasen, deren isotopisches Verhältnis bekannt ist.

5 Ergebnisse

5.1 Untersuchung der Wassersäule

Die Ergebnisse der CTD - Sonden Untersuchungen umfassen die folgenden physikalisch - chemischen Daten der Wassersäule: Temperatur, Salzgehalt, Redoxpotential und Lichtdurchlässigkeit. Zur Visualisierung wurden diese Daten gegen die Tiefe aufgetragen. Ein Tiefenprofil ist in Abbildung 5.1 dargestellt.

Das Profil wurde abseits eines hydrothermal beeinflussten Gebietes aufgenommen und ist exemplarisch für die Wassersäule im mittleren Atlantik. Es sind jeweils Profile beim Fieren und beim Hieven der Sonde dargestellt. Diese unterscheiden sich teilweise, da durch die zeitliche Differenz der Aufnahmen Änderungen in der Wassersäule (Insbesondere durch in der Strömung treibende Partikel) möglich sind. Die Wassertemperatur ist mit 25°C an der Oberfläche am höchsten und nimmt mit zunehmender Tiefe immer weiter ab, bis sie eine Minimaltemperatur bei etwa 3°C erreicht. Die Salinität ist an der Oberfläche erhöht (über 36), nimmt dann stark ab und erreicht zwischen 500 und 1000 Metern Meerestiefe ihr Minimum. In tiefer liegenden Wasserschichten steigt die Salinität wieder leicht an und nähert sich einem Wert von etwa 35 an. Im Plot der Redoxwerte erkennt man eine starke Differenz zwischen den Daten beim Fieren und beim Hieven. Diese Hysterese des Sensors liegt in der hohen Reaktionszeit begründet, da der Sensor in großen Wassertiefen einem niedrigerem Redoxpotential ausgesetzt ist und sich diese nur langsam wieder abbaut. Als besonders geeigneter Indikator für hydrothermale Plumes schwarzer Raucher hat sich die Trübe herausgestellt. Nach einer erhöhten Trübe im Oberflächengewässer, die bis zu 89,3 % Transmission betragen kann und durch Phyto- und Zooplankton ausgelöst wird, fällt diese auf einen Hintergrundwert von ca. 92 % Transmission ab. In Regionen ohne hydrothermale Aktivität (z.B. CTD 154) können keine Veränderungen in der Trübe bis zum Erreichen des Meeresbodens festgestellt werden. Dies gilt auch für Regionen mit ausschließlich diffusen hydrothermalen Quellen. Schwarze Raucher oder rauchende

5.1 Untersuchung der Wassersäule

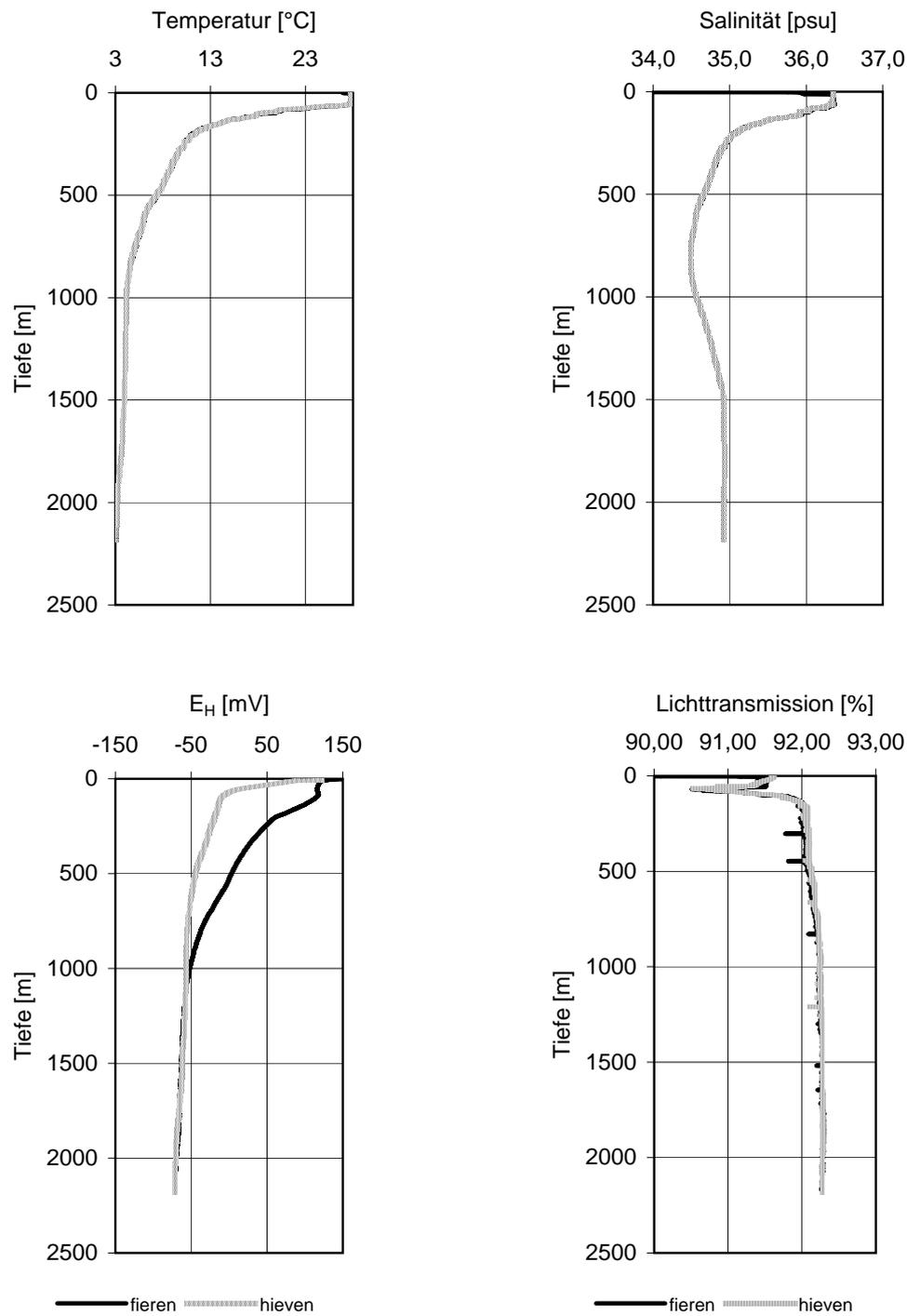


Abbildung 5.1: Abhängigkeit der Temperatur, der Salinität, des Redoxpotentials und der Transmission von der Wassertiefe (CTD Station 154) als Beispiel für eine nicht hydrothermal beeinflusste Messung

Krater aber können die Lichtdurchlässigkeit in ihrer Fluidfahne auf bis zu 85 % Transmission des Sensors absenken. Dabei ist zu beachten, dass sich prozentuale Angaben der Transmission nur auf den verwendeten Sensor beziehen. Außerdem können hydrothermal Felder anhand des Wasserstoff- oder Methangehalts und des ^3He Isotopenverhältnisses, das im Plume primordiale Werte zeigt, gefunden werden.

5.1.1 Südatlantik I (M64/1)

Messungen im Turtle Pits Gebiet

Im Turtle Pits Gebiet wurden die CTD Stationen in der unmittelbaren Nähe der hydrothermalen Quellen untersucht. Abbildung 5.2 zeigt eine Karte der Stationen mit den Nummern und Positionen der bekannten Quellen.

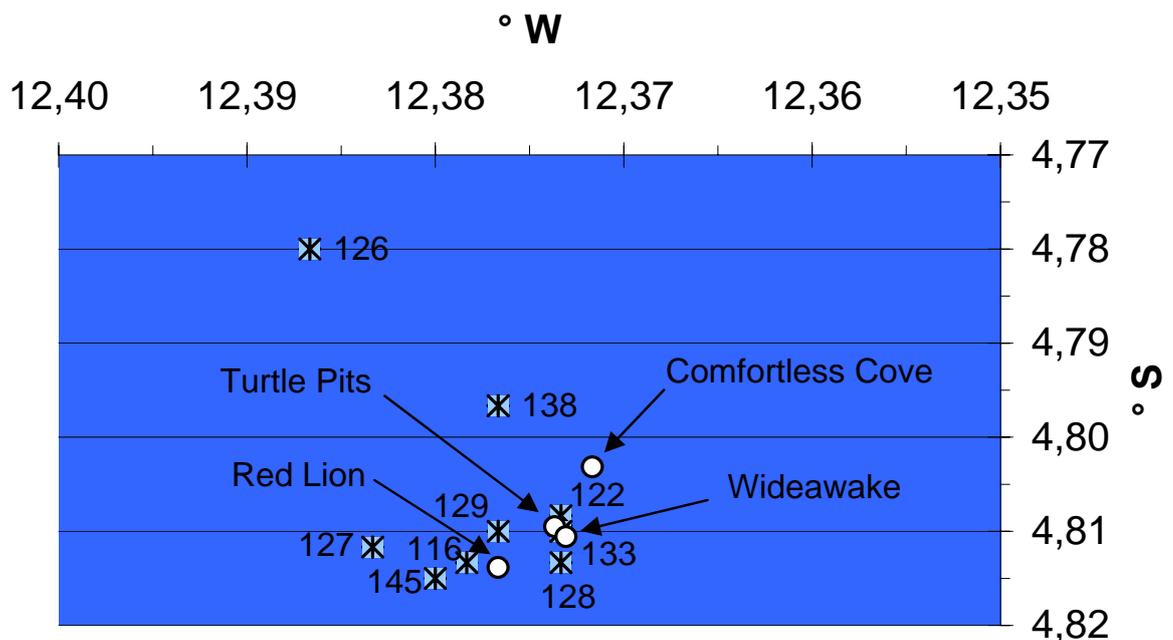


Abbildung 5.2: Karte der CTD Stationen im Turtle Pits Gebiet

Die CTD Station 122 liegt direkt bei dem Turtle Pits- und Wideawakefeld (Abbildung 5.3).

122 CTD

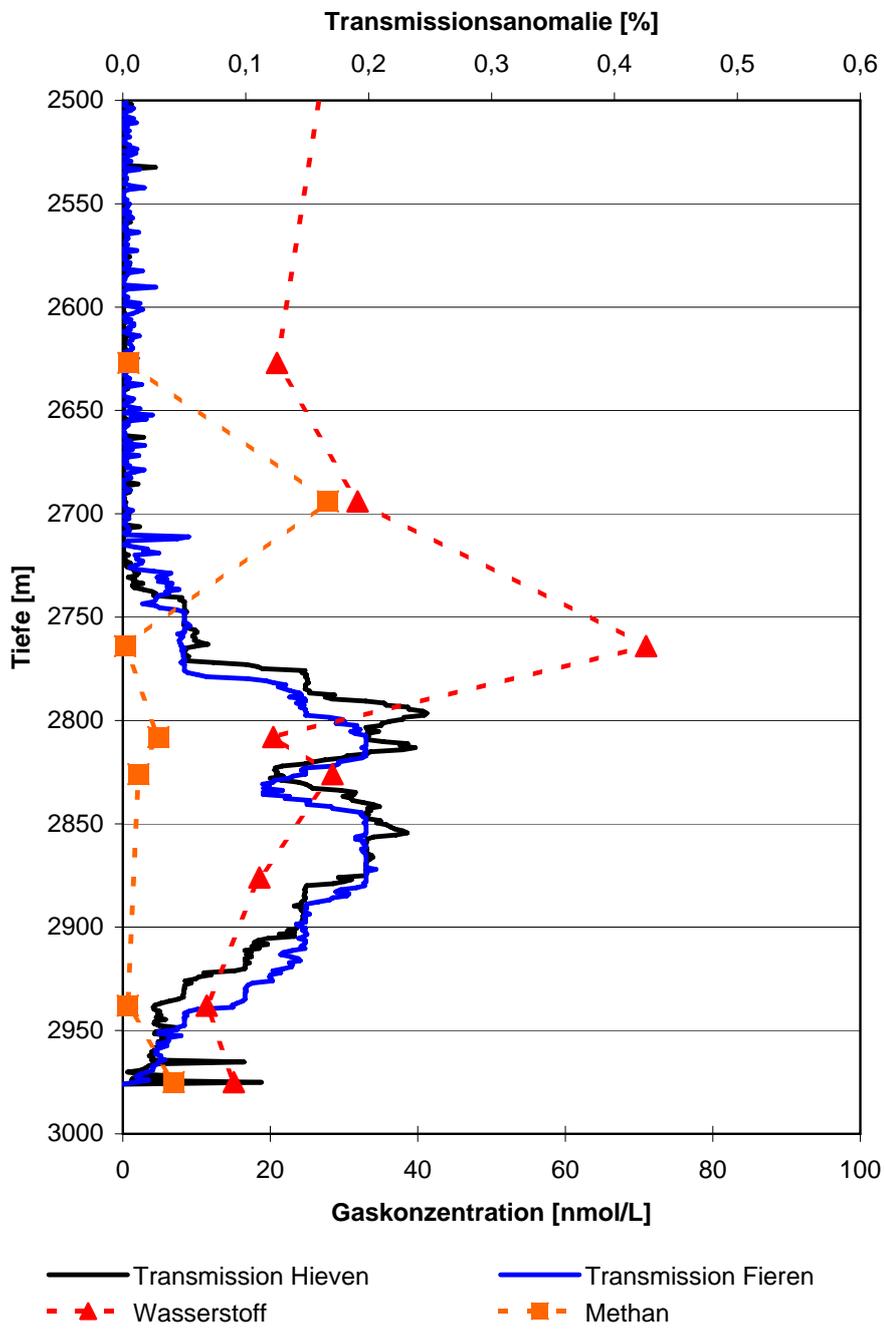


Abbildung 5.3: Abhängigkeit der Transmission, der Wasserstoff- und Methankonzentration von der Wassertiefe (CTD Station 122)

Temperatur, Salinität und Redoxsensor zeigen hier keine Anomalien. Die Transmissionsanomalie, i.e. die Differenz zwischen der typischen Transmission und der gemessenen, nimmt aber in einer Wassertiefe zwischen 2750 m und 2950 m um bis zu 0,25% zu. Die in dem Plume genommenen Wasserproben zeigen eine stark erhöhte Gaskonzentration von Wasserstoff und Methan. Die Maximalkonzentrationen wurden in einer Tiefe von 2750 m für Wasserstoff und 2700 m für Methan gemessen, also im oberen Bereich des Transmissionsplumes und wenig darüber. Diese Schichtung ist häufig anzutreffen und kann entweder durch die Beiträge verschiedener, sich im Umfeld befindlicher Quellen, oder durch Absinken der die Trübe erzeugenden Präzipitate erklärt werden. Wenige Tage später wurden Messungen in unmittelbarer Nähe (CTD Station 133, Abbildung 5.4) durchgeführt. Die Ergebnisse unterscheiden sich nur wenig von CTD 122. Die Transmissionsanomalie ist stärker geworden, bis zu 0,5 % Abnahme, befindet sich aber in derselben Höhe. Das Maximum der Wasserstoffkonzentration ist über 100 m angestiegen und oberhalb des Trübeplumes lokalisiert. Die gemessene Wasserstoffkonzentration liegt in der gleichen Größenordnung wie bei CTD 122. Die Methanfahne ist in diesem Hydrocast nicht zu sehen, da er vermutlich ebenso wie die Wasserstofffahne angehoben wurde und somit oberhalb des Bereiches liegt, in dem Proben genommen wurden.

In der Nähe der Red Lion Hydrothermalquelle wurden an der Station CTD 116 (siehe Abbildung 5.5) entsprechende Messungen unternommen. Bei den Transmissionsdaten fällt ein deutlicher Unterschied zwischen den Aufnahmen beim Fieren und Hieven der Sonde auf. Zusätzlich zum Trübemaximum beim Fieren zwischen 2750 und 2950 m, das auch bei CTD 122 und CTD 133 zu finden ist, zeigt sich zusätzlich beim Hieven ein Anstieg der Trübe zwischen 2650 und 2700 m Meerestiefe. Dies illustriert, dass die Messungen immer nur Momentaufnahmen sind und dass die Plumes einer starken Dynamik unterliegen. Die Wasserstoffkonzentration liegt bei allen Proben über der Hintergrundkonzentration, zeigt aber in dem gemessenen Bereich kein stark ausgeprägtes Maximum. Dieses kann über dem Trübemaximum und ebenso wie das Methankonzentrationsmaximum außerhalb der Probenahmepunkte liegen, die aufgrund der Transmissionsdaten beim Fieren festgelegt worden sind.

Die CTD Station 126 liegt am weitesten von den Hydrothermalquellen entfernt, etwa 2 km, und zeigt kein Transmissionssignal. In derselben nordwestlichen Richtung wie CTD 126 liegt, etwa 750 m von den Quellen entfernt, CTD Station 138, die noch deutliche Signale in der Transmission zeigt.

133 CTD

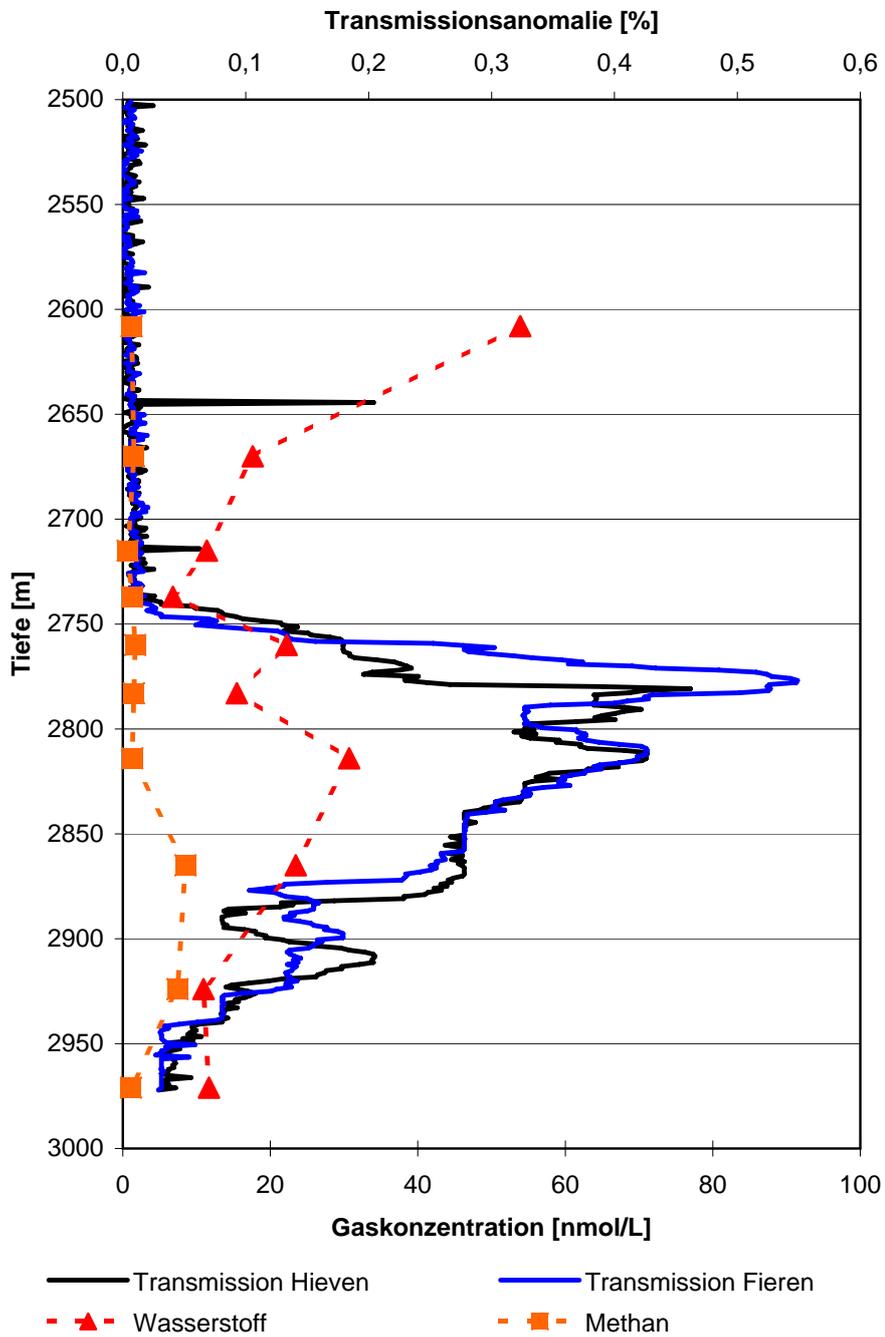


Abbildung 5.4: Abhängigkeit der Transmission, der Wasserstoff- und Methankonzentration von der Wassertiefe (CTD Station 133)

116 CTD

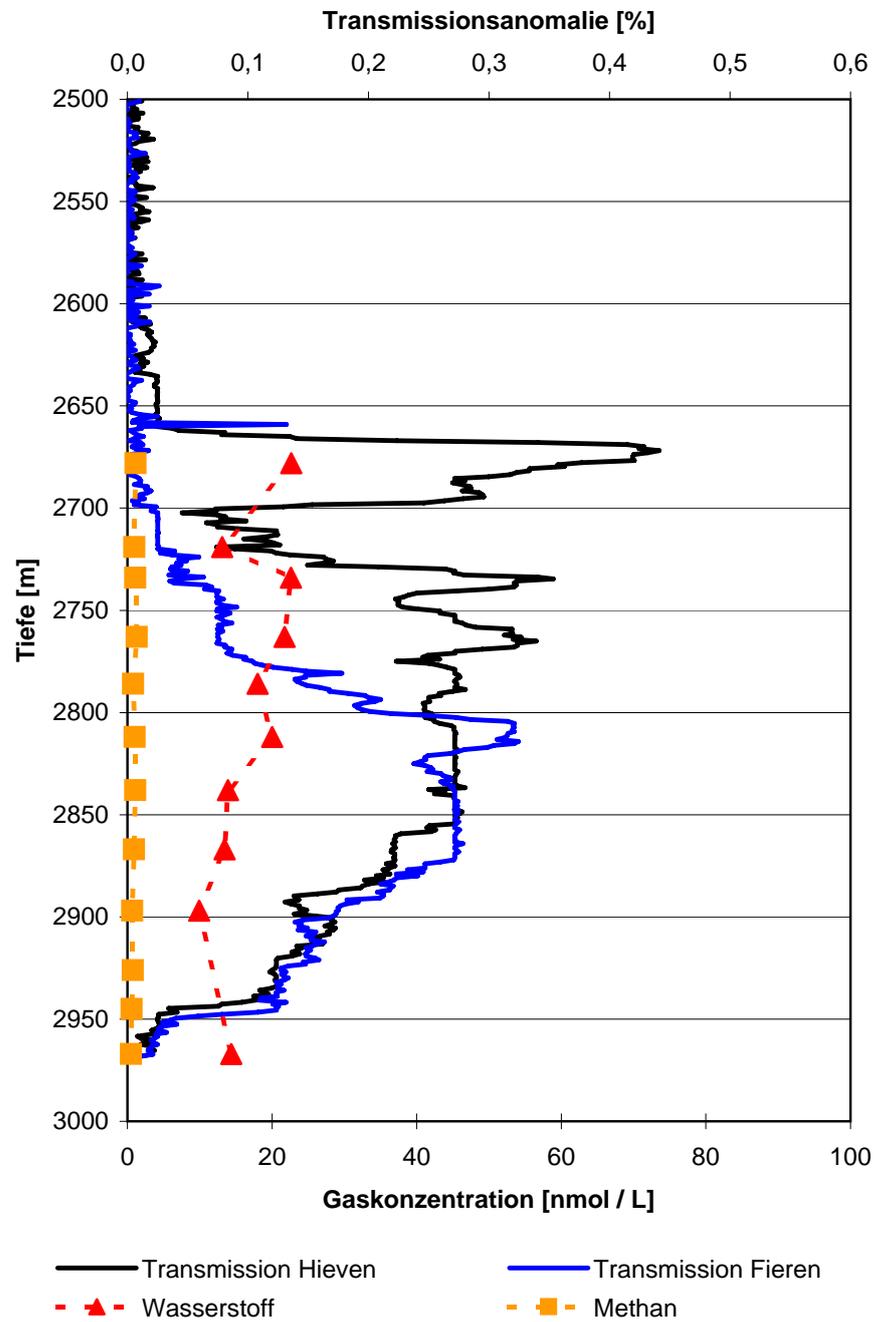


Abbildung 5.5: Abhängigkeit der Transmission, der Wasserstoff- und Methankonzentration von der Wassertiefe (CTD Station 116)

Lilliput Gebiet

Die Lage der CTD Stationen, an denen zur Suche des Hydrothermalfeldes Lilliput Wasserproben untersucht worden sind, zeigt Abbildung 5.6. Von Norden sich nähernd, konnte Lilliput schließlich lokalisiert werden. Wie eine CTD Station direkt über dem Hydrothermalfeld (CTD 192) zeigt, ist die Quelle in den Transmissionsdaten Abbildung (5.7) nicht zu sehen. Nur die erhöhten Gaskonzentrationen, besonders die des Methans zeigen das Vorhandensein einer Quelle an. Die Methankonzentration erreicht einen Maximalwert von 57 nmol / L und ist damit etwa so hoch wie im Turtle Pits Gebiet. Außerdem ist die Methankonzentration, im Gegensatz zu Turtle Pits, höher als die gemessene Wasserstoffkonzentration mit einem Maximalwert von 44 nmol / L. Der Plume befindet sich in einer Tiefe von etwa 1200 m und ist somit wie der Meeresboden auch höher gelegen als bei Turtle Pits.

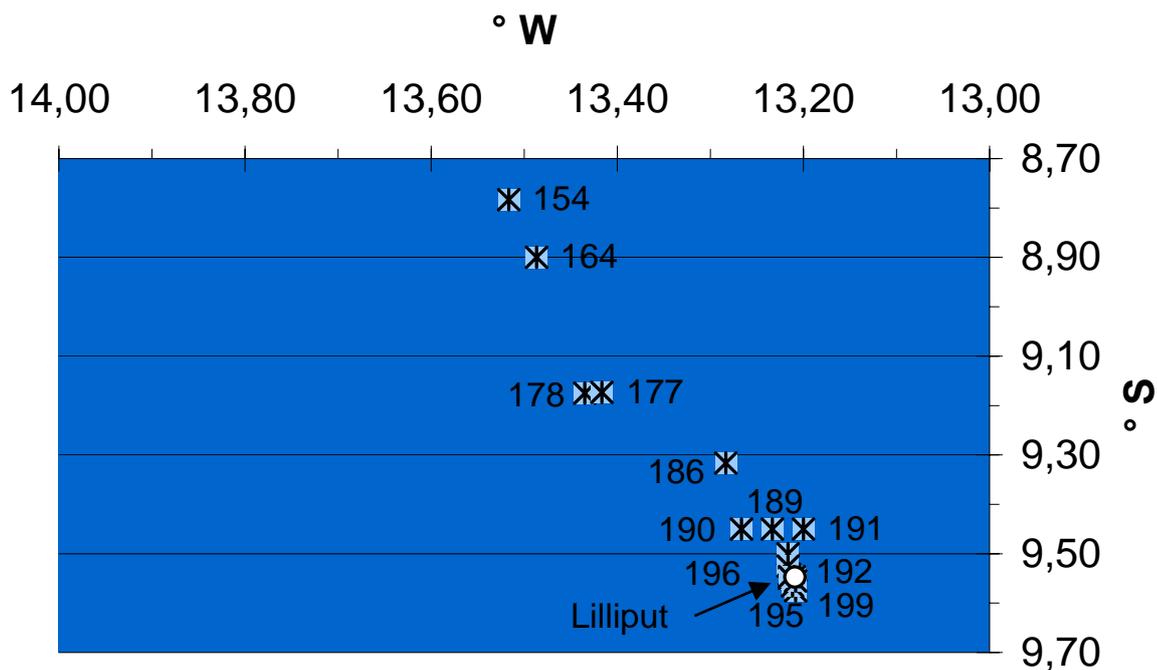


Abbildung 5.6: Karte der CTD Stationen im Lilliput Gebiet

192 CTD

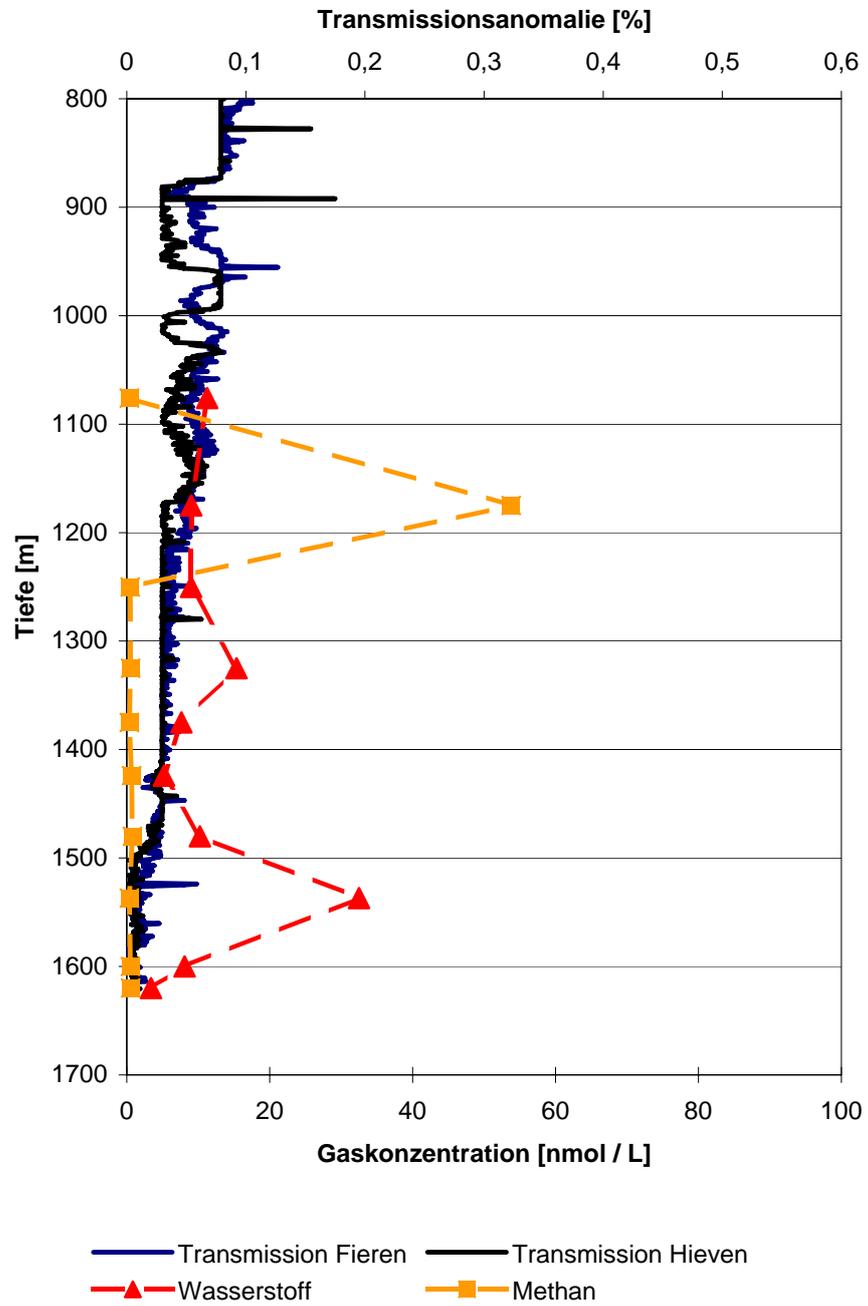


Abbildung 5.7: Abhängigkeit der Transmission, der Wasserstoff- und Methankonzentration von der Wassertiefe (CTD Station 192)

5.1.2 Nordatlantik (M64/2)

Messungen im Logatchev Gebiet

Im Logatchev Gebiet wurden während der Fahrt M64/2 insgesamt Wasserproben von 34 CTD Stationen untersucht. Abbildung 5.8 zeigt eine Karte der CTD Stationen.

Die hydrothermale Fahne des Logatchevfeldes erstreckt sich, wie die Quellen selber auch, in NW-SO Richtung. Eine verringerte Transmission und Temperatur wird hauptsächlich in zwei verschiedenen Meerestiefen gemessen. Die Signale mit der größeren Ausbreitung liegen zwischen 2620 und 2900 m (siehe Abb. 5.9), wobei sich der Plume nach NW der Bathymetrie folgend absenkt. Es wurde eine maximale Transmissionsanomalie von 0,42 % festgestellt.

Etwas tiefer, zwischen 2850 und 2980 m Meerestiefe liegt ein zweiter Plume, der nur in der Nähe der Quellen beobachtet wird. Im Logatchev Gebiet sind Transmissionsanomalien im Allgemeinen mit einer negativen Temperaturanomalie und einer ebenfalls negativen Salinitätsanomalie assoziiert, da sich das hydrothermale Fluid durch einen geringeren Salzgehalt in dem Dichtegradient höher einschichtet, als es seiner Temperatur entspricht. Die S - T Diagramme zeigen folglich ebenfalls das Eindringen des Fluides in den Wasserkörper. Abbildung 5.10 zeigt einen S-T - Plot direkt über dem Hydrothermalfeld. Aus 11 CTD Stationen wurde ein SSO - NNW Profil des hydrothermalen Plumes durch die Wassersäule erstellt. Dieser zeigt eine Stratifizierung der Transmission über dem Logatchev Feld.

5.1.3 Südatlantik II (M68/1)

Die CTD Messungen der Fahrt M68/1 wurden von M. Walter et al. vom Institut für Umweltphysik (Abt. Ozeanographie) der Universität Bremen durchgeführt. Zusätzlich zur Leitfähigkeit, Temperatur, Tiefe und Transmission, wurden Akustische-Doppler-Profil-Strömungs (ADCP) Daten erhoben, die es ermöglichen, Aussagen über die Strömungsverhältnisse zu treffen. Im Folgenden werden, wenn für eine umfassende Diskussion der physikalisch ozeanographischen Untersuchungen notwendig, zusätzlich zu den Ergebnissen der eigenen Messungen auch solche von Walter et al. mit aufgeführt (Koschinsky et al., 2006; Keir et al., 2008).

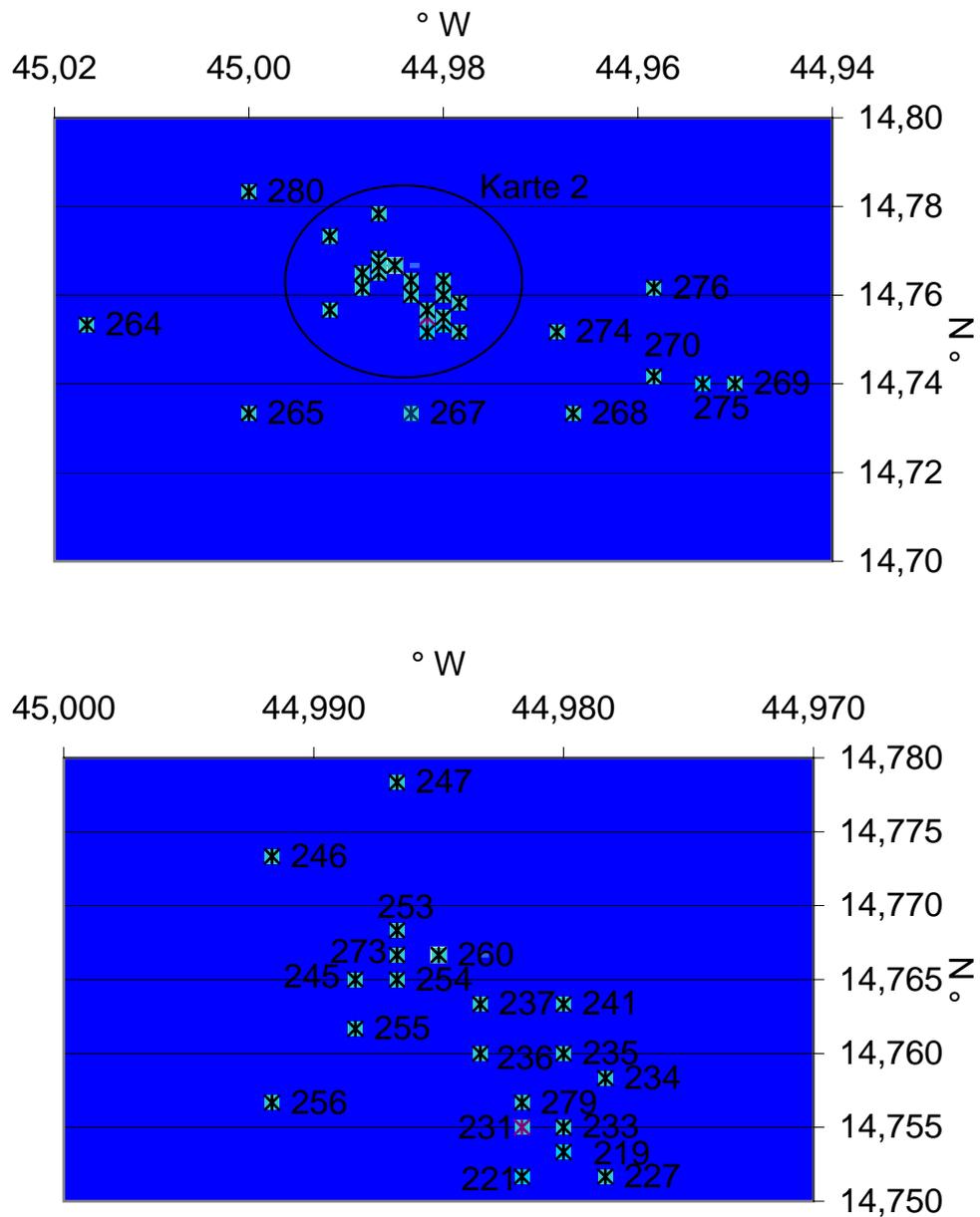


Abbildung 5.8: Karten der CTD Stationen im Logatchev Gebiet,
 oben: Gesamtgebiet,
 unten: Vergrößerung des oben umkreisten Gebietes

CTD 219

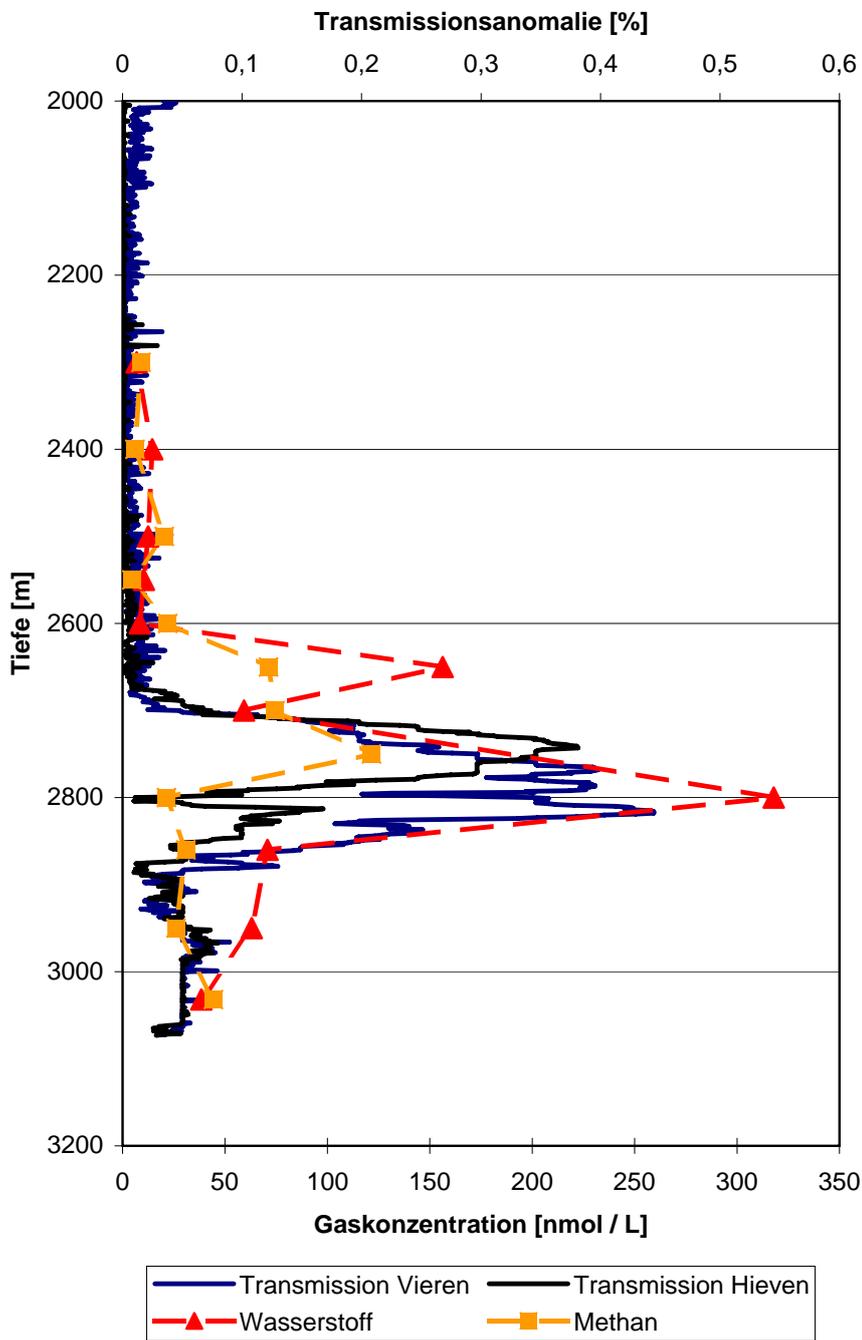


Abbildung 5.9: Abhängigkeit der Transmission, der Wasserstoff- und Methankonzentration von der Wassertiefe (CTD Station 219)

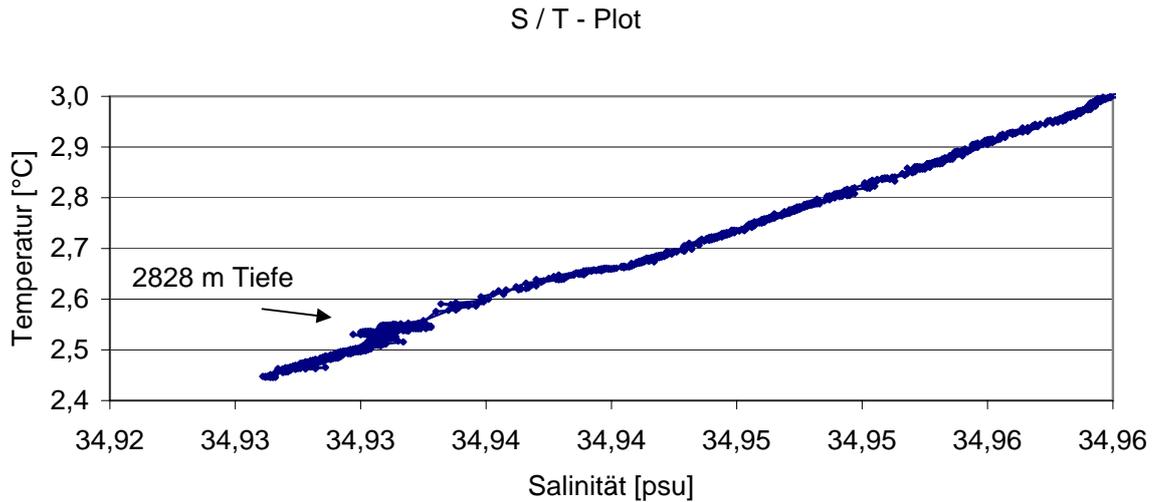


Abbildung 5.10: Salinität gegen Temperatur Plot der Station CTD 219

Messungen im Turtle Pits Gebiet

Im Turtle Pits Gebiet wurden Wasserproben von 12 CTD Stationen untersucht. Zwei hydrographische Abschnitte mit jeweils 3 CTD Profilen wurden einmal nördlich und einmal südlich des Hydrothermalgebietes gemessen (siehe Abbildung 5.11).

Die Topographie begrenzt unterhalb einer Wassertiefe von 2500 m das Rückental an den Seiten, so dass die Messungen der beiden Abschnitte eine Bestimmung des Strömungsfeldes und der Stratifizierung, und damit auch eine Quantifizierung des Flusses von Volumen, Wärme und Helium in und aus dem Hydrothermalfeld erlauben. Das Gebiet wurde durch eine dem Tal folgende, nordwärts gerichtete Strömung mit einer leicht westlichen Komponente dominiert, die in ihrer Stärke mit einer Tidenfrequenz schwankt. Die durchschnittliche Strömungsgeschwindigkeit unterhalb 2500 m ist etwa 5 cm/s mit einem Maximalwert von mehr als 15 cm/s. Der Volumentransport der mit dieser Strömung verbunden ist, beträgt bis zu 0,25 Sv ($106 \text{ m}^3/\text{s}$) entlang des nördlichen Abschnittes. Eine genaue Kartierung des hydrothermalen Plumes entlang und senkrecht zum Tal wurde mit 3 geschleppten CTD Schnitten (Tow-yos) erreicht, wobei bis zu 4 MAPR (miniaturisierte autonome Plume Rekorder), die Temperatur, Druck und Trübe aufzeichnen, in einer Distanz von 50 bis 250 m über der CTD Sonde befestigt wurden. Der Tow-Yo entlang des Tals (siehe Abbildung 5.12) kreuzte die Höhen der drei Hydrothermalquellen Turtle Pits, Red Lion und Comfortless Cove, und zeigte klar Temperaturanomalien in der Abflussschicht von Turtle Pits und

5.1 Untersuchung der Wassersäule

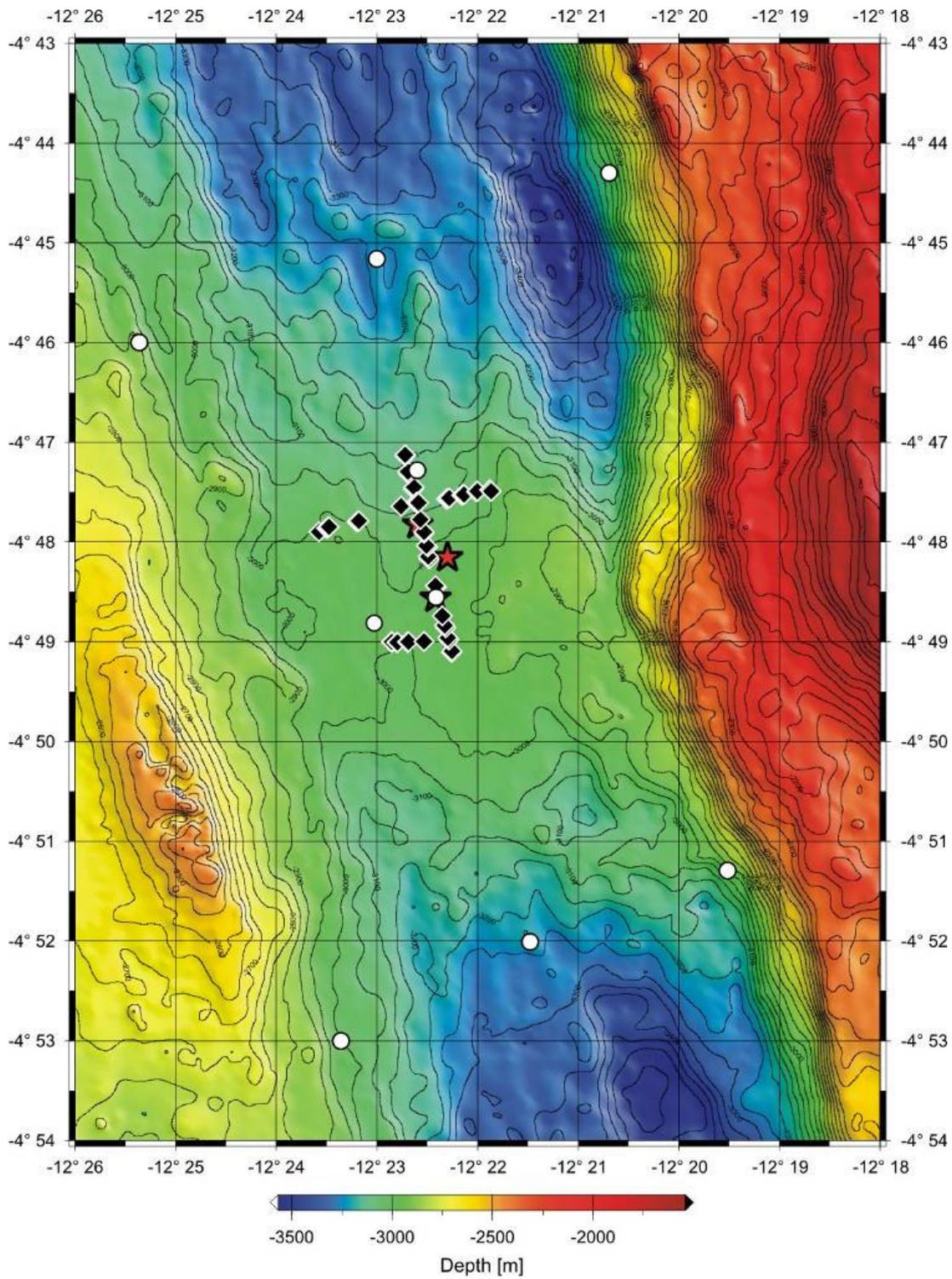


Abbildung 5.11: Karte der CTD und Tow-Yo Proben im Turtle Pits Gebiet
(von O.Schmale aus Fahrtbericht M68/1)

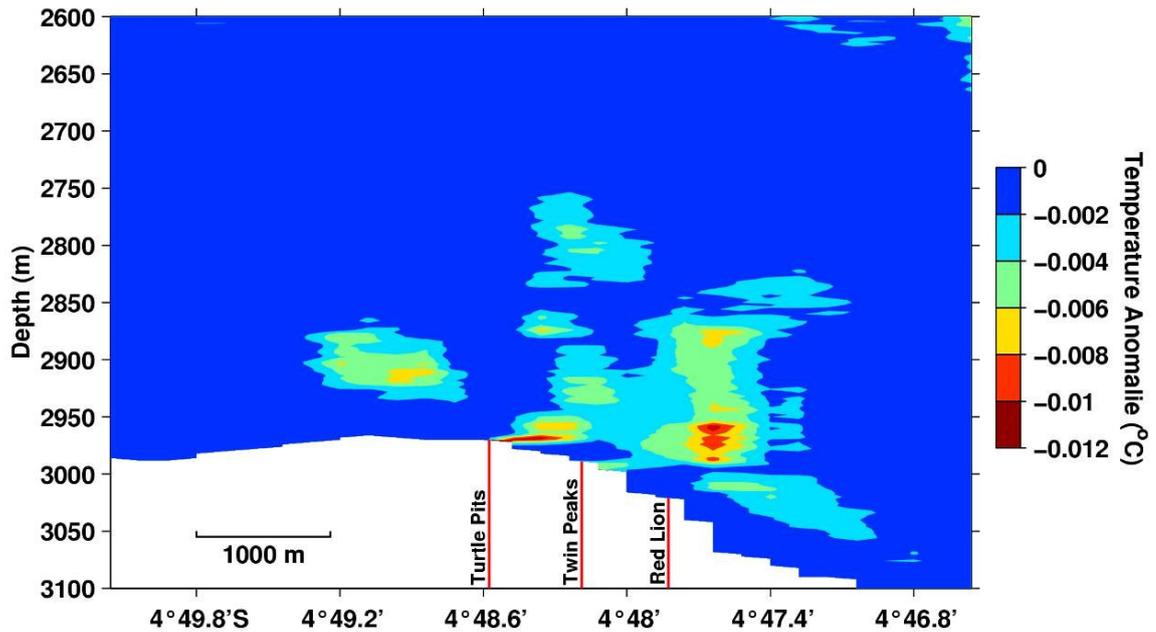


Abbildung 5.12: S-N Tow-Yo im Turtle Pits Gebiet.(von M. Walter aus Fahrtbericht M68/1)

Red Lion, die, übereinstimmend mit der gemessenen durchschnittlichen Strömung, von den Quellen aus nach Norden gerichtet sind. Der Schnitt quer zum Tal zeigt, dass der Plume in der Mitte des Tales zentriert ist und eine laterale Ausdehnung von weniger als einem Kilometer hat. Weiterhin wurden Profile von Turtle Pits und Red Lion gemessen, um die Größe der Anomalie und den Dichtebereich der Abflussschicht direkt an den Quellen bestimmen zu können.

Die bei diesen Untersuchungen genommenen Wasserproben wurden sowohl auf ihren Methan- (R.Keir et al., IFM-Geomar Kiel) als auch auf ihren Wasserstoffgehalt (diese Arbeit) untersucht. Abbildung 5.13 zeigt die gemessenen Gasgehalte in Abhängigkeit der Probenahmetiefe. Man kann gut sehen, dass die Methankonzentrationen relativ niedrig bleiben, im Durchschnitt um 0,5 nmol / L und im Maximum 3,6 nmol / L. Im Gegensatz dazu steigt der Wasserstoffgehalt bei einer Tiefe um 3000 m steil an, auf maximal 35,8 nmol / L.

Lilliput Gebiet

Die Wassersäule beim Lilliputgebiet zeigte sich gegenüber der ersten Beprobung, die ein Jahr früher stattfand (M64/1), nur wenig verändert. In Bodennähe konnten wieder

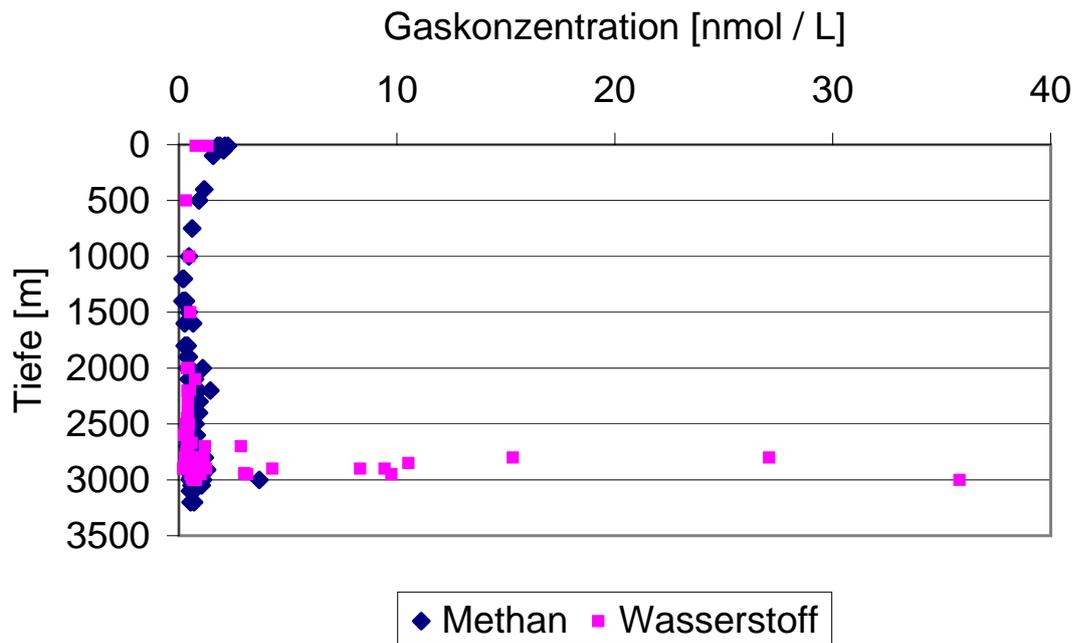


Abbildung 5.13: Profil aller Gaskonzentrationen der CTD Proben im Turtle Pits Gebiet.

erhöhte Konzentrationen von Wasserstoff und Methan nachgewiesen werden, wobei wiederum mehr Methan als Wasserstoff im Wasser gelöst ist.

Drachenschlund Gebiet

Nach Untersuchungen der physikalischen Ozeanographie ist die Strömungssituation im Drachenschlund Gebiet sehr komplex (Walter et al., 2008). Starke Vermischung der Wasserschichten, die in ihrer Stärke mit der Tide variieren, beeinflussen die Stratifizierung und damit die Dichteinschichtung des hydrothermalen Plumes vom Drachenschlund. Somit wird das Erkennen einer hydrothermal verursachten Temperaturanomalie stark behindert und daher konnte der Plume nur durch Trübe und Gasmessungen kartiert werden. Abbildung 5.14 zeigt die Probennahmepunkte durch CTD und Tow-Yo Stationen. Die Trübemessungen zeigten westlich der Drachenschlundquelle einen Trübeplume, der allerdings bei einer zweiten Messung kurze Zeit später verschwunden war. Dafür konnte eine erhöhte Trübung östlich des Drachenschlundes gefunden werden. Ob diese Anomalie durch hydrothermale Fluide der Drachenschlundquelle erzeugt wird, oder durch eine weitere bisher unbekannte Quelle, ist wegen der hoch variablen

5 Ergebnisse

Strömungssituation nicht festzustellen. Die Gasgehaltsmessungen der Nibelungenfeldproben ergeben sehr hohe Gehalte an Wasserstoff und Methan (siehe Abbildung 5.15). Die Methankonzentration im Plume erreicht 50 nmol / L und die des Wasserstoffes ca. 750 nmol / L.

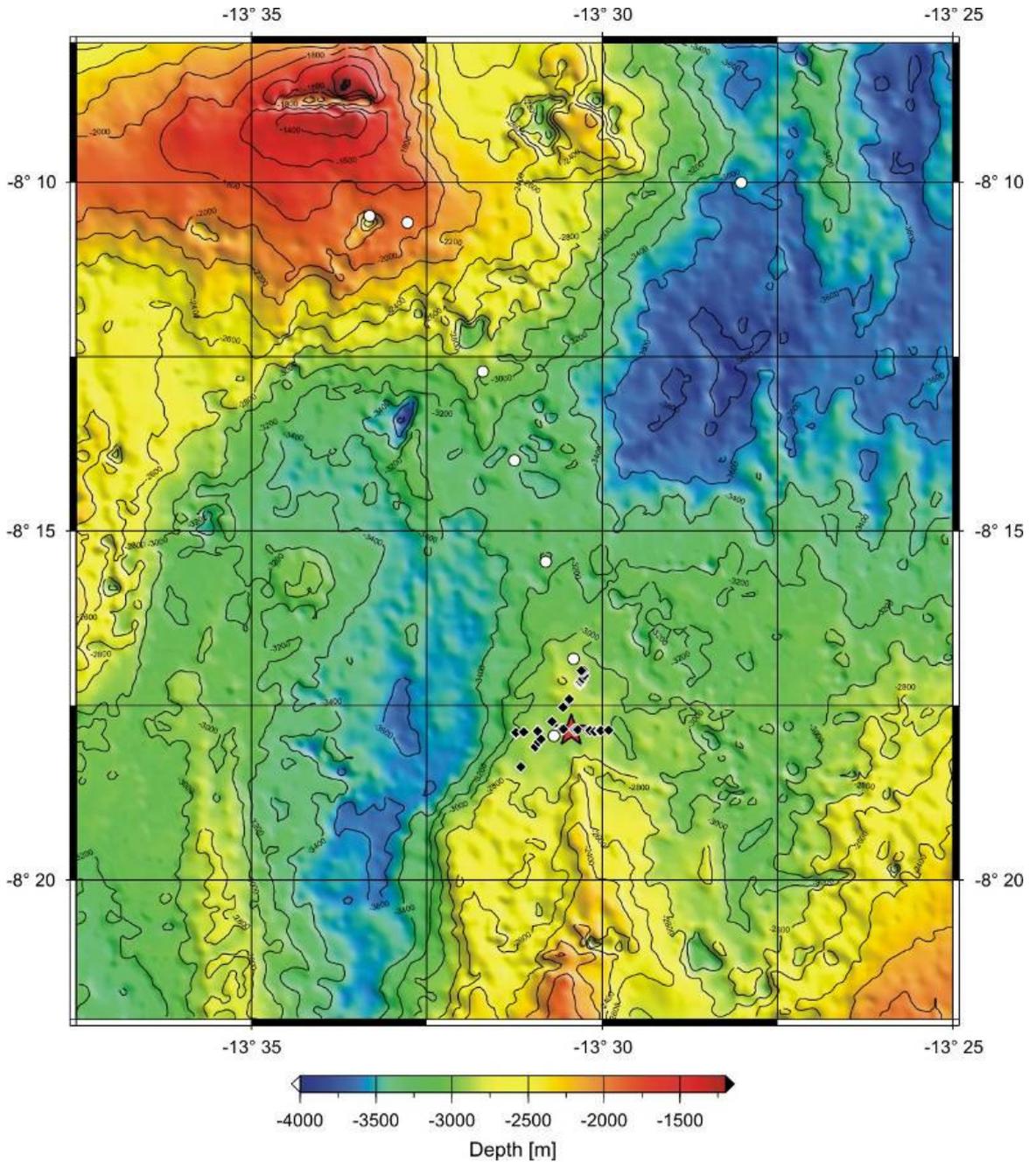


Abbildung 5.14: CTD und Tow-Yo Stationen im Nibelungenfeld.(von O.Schmale aus Fahrtbericht M68/1)

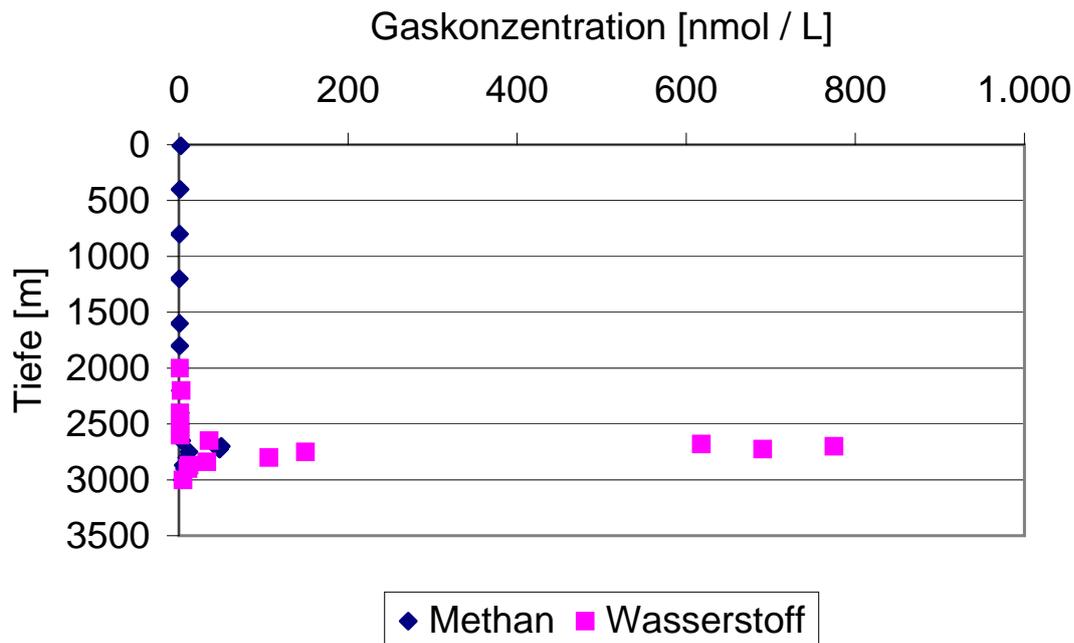


Abbildung 5.15: Wasserstoff- und Methankonzentration der CTD Station 43 (östlich des Drachenschlundes) gegen die Wassertiefe

5.2 Hydrothermale Fluide

Die Gaskonzentrationen der Fluide sind mit unterschiedlichen Methoden bestimmt worden. Der Wasserstoffgehalt wird nach Entgasung der Probe mit einem Gaschromatograph mit PDD gemessen (siehe Abschnitt 4.3.2, Kapitel Material und Methode). Mit dem gleichen Verfahren lassen sich auch hohe Methankonzentrationen in den Proben quantifizieren. Für geringere Methankonzentrationen jedoch eignet sich das Purge and Trap Verfahren besser. Als dritte Möglichkeit kann die Gasprobe auch direkt in ein GC-FID eingespritzt werden.

In den folgenden Tabellen (5.1, 5.3, 5.5) werden zu den jeweiligen ROV Stationen mit Probennummer und Namen der Hydrothermalquelle, die Wasserstoff- und Methankonzentration in nmol pro L Wasserprobe (siehe Kapitel 4.3) dargestellt. Diese Werte erstrecken sich über einen sehr großen Bereich, auch bei denselben Quellen. So wurde z.B. bei den Turtle Pits Proben Werte zwischen 9 nmol/l und 285 $\mu\text{mol/l}$ gemessen. Dies liegt im Wesentlichen an den unterschiedlichen Fluidgehalten der Proben. Die-

se schwanken beträchtlich, zum einen durch die Verwirbelungen bei der Einmischung des hydrothermalen Fluids in den Wasserkörper und zum anderen je nach verwendeter Probenahmetechnik. Im Allgemeinen erreicht man mit dem Kips - Probenahmesystem einen höheren Fluidanteil als mit den Niskinflaschen, da hierbei die Probe direkt von der Quelle abgepumpt wird. Die Konzentration des Fluides wird an Bord mit der Mg-Endmembermethode bestimmt und ist ebenfalls in der Tabelle aufgeführt.

Bei Proben die einen Fluidgehalt über 10% haben, werden aus den gemessenen Gaskonzentrationen die theoretischen Gasgehalte für H_2 und CH_4 eines reinen Fluides berechnet. Ein weiterer für Vergleiche verschiedener Proben gut geeigneter Wert, ist das H_2 zu CH_4 - Verhältnis. Auch dieses unterliegt zwar starken Schwankungen, jedoch sind die Werte charakteristisch für die jeweiligen Probenahmeorte. Des Weiteren sind in den Tabellen (5.2, 5.4, 5.6) die aus den Gasproben bestimmten Isotopenverhältnisse $\delta^{13}C$ von Methan und δ^2H von Wasserstoff und Methan zusammengestellt. Mit diesen Werten wird dann im Folgenden die Genese der hydrothermalen Gase diskutiert (siehe Kapitel 6.2).

5.2.1 Die Ergebnisse der Hydrothermalfelder im Südatlantik I (M64/1)

Die Ergebnisse von Fluid - Analysen der beprobten Hydrothermalquellen der Fahrt M64/1 fasst Tabelle 5.1 zusammen.

Die endmemberkorregierten Gasgehalte der Fluide liegen zwischen $660 \mu\text{mol } H_2 / \text{L}$, $45 \mu\text{mol } CH_4 / \text{L}$ und $127 \mu\text{mol } H_2 / \text{L}$, $1,5 \mu\text{mol } CH_4 / \text{L}$ im Turtle Pits Gebiet und bei $163 \text{ nmol } H_2 / \text{L}$, $29,3 \mu\text{mol } CH_4 / \text{L}$ im Lilliputgebiet. Das H_2 zu CH_4 - Verhältnis zeigt einen eindeutigen Unterschied zwischen den beiden Gebieten. Es fällt auf, dass alle Proben mit einem hohem H_2 zu CH_4 - Verhältnis (> 10) aus den sehr heißen schwarzen Rauchern von Turtle Pits genommen wurden. Die Raucher von Red Lion haben ein etwas geringeres Verhältnis zwischen 6,5 und 3,5. Die Unterschiede können auch von dem Fluidanteil der Probe abhängen, da sich das Fluid mit einem erhöhtem H_2 zu CH_4 - Verhältnis mit dem Hintergrundmeereswasser mischt, das ein niedrigeres H_2 zu CH_4 - Verhältnis hat. Dies kann auch die im Vergleich zu den KIPS Proben niedrigen H_2 zu CH_4 - Verhältnisse der Niskin Proben von Turtle Pits erklären. Die Fluide der Muschelbetten vom Wideawake Hydrothermalfeld zeigen ein durchschnittlich niedrigeres H_2 zu CH_4 - Verhältnis zwischen 1,4 und 8,7.

Tabelle 5.1: Tabelle M64/1 Gasgehalte

Station Nr.	Probe Nr.	Probenahmetechnik	Quelle	Beschreibung	Probe H ₂ [nmol/L] (PPD)	Probe CH ₄ [nmol/L] (FID)	Probe CH ₄ [nmol/L] (P+T)	Verhältnis Konz. H ₂ /CH ₄	Endmember % (Mg)	Fluid H ₂ [μmol/L]	Fluid CH ₄ [μmol/L]
114rov	1	Nis	TP	bei Homer, Hintergrund	12,0	0,9	1,3	8,98	<10		
114rov	2	Nis	TP	schwarzer Rauch in Vertiefung bei M2	8,8	0,8		10,42	<10		
114rov	3	Nis	TP	schwarzer Rauch southern tower	76,1	2,8	4,6	16,59	<10		
123rov	2	Nis	TP	schwarzer Raucher M1	30,3		5,1	5,94	<10		
123rov	3	Nis	TP	schwarzer Raucher M1			148		<10		
123rov	11	Nis	TP	schwarzer Raucher M1	40,9		19,5	2,10	<10		
125rov	3	Nis	WA	Muschelbett	18,9		9,8	1,92	<10		
125rov	5	Nis	WA	schimmerndes Wasser	20,1		14,0	1,43	<10		
125rov	11	KIPS	WA	schimmerndes Wasser			215		14		1,55
125rov	13	Nis	WA	Muschelbett	32,0		3,7	8,73	<10		
141rov	1	Nis	TP	über Kamin M2	3.751		295	12,71	<10		
141rov	2	KIPS	TP	schwarzer Raucher M1	285.809		19.409	14,73	43	663,29	45,04
141rov	3	Nis	TP	über Kamin M2	19.770		548	36,08	<10		
141rov	4	Nis	TP	über Kamin M2	14.447		631	22,89	<10		
146rov	5	Nis	RL	Red Lion	317		48,9	6,48	<10		
146rov	8	Nis	RL	Mephisto	80,4		71,7	1,12	<10		
146rov	9	Nis	RL	Sugarhead	392		115	3,41	<10		
146rov	16	KIPS	RL	Fluid von Sugarhead	8.182		1.682	4,87	<10		
146rov	17	KIPS	RL	Fluid von Sugarhead	82.532		24.055	3,43	65	127,56	37,18
200rov	8	Nis	Li	Muschelbett	14,1		41,4	0,34	<10		
200rov	10	KIPS	Li	Quelle am Muschelbett	15,8	2.443	2.838	0,01	10	0,16	29,32
200rov	11	Nis	Li	über Muscheln	7,7		88,1	0,09	<10		

5 Ergebnisse

Die Proben von Lilliput unterscheiden sich von denen der anderen Gebiete erheblich, da hier weniger Wasserstoff als Methan in den Proben nachgewiesen wurde. Die Isotopenverhältnisse $\delta^{13}\text{C}$ (siehe Tabelle 5.2) liegen für das Turtle Pits Gebiet zwischen -9,9 und -11,4 ‰vs. PDB, während sie im Lilliputgebiet niedriger sind, zwischen -31,2 und -33,7 ‰vs. PDB. Das Wasserstoffisotopenverhältnis $\delta^2\text{H}$ konnte aufgrund der geringen H_2 Konzentration im Lilliputgebiet nur für Turtle Pits bestimmt werden und liegt bei -354 ‰vs. SMOW. Die Wasserstoffisotopenverhältnisse von CH_4 wurden zu -221 und -229 ‰vs. SMOW im Lilliputgebiet bestimmt.

Tabelle 5.2: Tabelle M64/1 Isotopenverhältnisse von Wasserstoff und Methan

Station Nr.	Probe Nr.	Probenahme-technik	Quelle	Beschreibung	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^2\text{H}$ [H_2]	$\delta^2\text{H}$
					[CH_4] ‰vs. PDB	‰vs. SMOW	[CH_4] ‰vs. SMOW
125rov	11	KIPS	WA	schimmerndes Wasser	-16,2		
141rov	2	KIPS	TP	OneBoat Fluid	-3,4	-354	-132
141rov	2	KIPS	TP	OneBoat Gasphase	-3,5	-361	
146rov	16	KIPS	RL	Sugarhead Fluid	-11,4		
146rov	17	KIPS	RL	Sugarhead Fluid	-9,9		
200rov	8	Nis	Li	Muschelbett	-33,2		
200rov	10	KIPS	Li	Quelle Muschelbett	-33,7		-221
200rov	10	KIPS	Li	Quelle Muschelbett	-31,5		-229
200rov	11	Nis	Li	über Muschelbett	-31,2		

5.2.2 Die Ergebnisse des Logatchev Hydrothermalfeldes (M64/2)

Die Ergebnisse der Analyse der Logatchev Fluide (M64/2) werden analog zur M64/1 in Tabelle 5.3 dargestellt. Die Messungen im Logatchev Hydrothermalfeld weisen im Vergleich zu denen im Süd - Atlantik einige klare Unterschiede auf. Zunächst sind die gemessenen absoluten Gasgehalte der Proben deutlich höher als bei M64/1. Zwar konnte durch eine Verbesserung im Kips-System auch ein durchschnittlich höherer Fluidanteil erreicht werden, aber auch die endmemberkorrigierten Gasgehalte der Fluide sind teilweise mehr als zehnmal höher und erreichen Werte zwischen 800 und 2700 $\mu\text{mol} / \text{L}$ für Wasserstoff und zwischen 134 und 1600 $\mu\text{mol} / \text{L}$ für Methan. Die H_2 zu CH_4 - Verhältnisse sind stark abhängig vom Ort der Probenahme.

Tabelle 5.3: Tabelle M64/2 Gasgehalte

Station Nr.	Probe Nr.	Probenahme-technik	Quelle	Beschreibung	Probe H ₂ [nmol/L] (PPD)	Probe CH ₄ [nmol/L] (FID)	Probe CH ₄ [nmol/L] (P+T)	Verhältnis Konz. H ₂ /CH ₄	End-member % (Mg)	Fluid H ₂ [μmol/L]	Fluid CH ₄ [μmol/L]
ROV 224	4	KIPS	Irina II	Raucher	799.448				30	2.673	
ROV 232	3	KIPS	Irina II	Muschelbett	1.607		1.627	0,99	<10		
ROV 232	7	KIPS	Irina II	schimmerndes Wasser	15.849		3.061	5,18	<10		
ROV 249	7	KIPS	Anna Luise	Rauch im Krater	736.744		122.798	6,00	92	802	133
ROV 249	9	KIPS	Irina I	Raucher am Krater			397.767		79		504
ROV 257	2	Nis	Irina II	Muschelbett			721		<10		
ROV 257	8	KIPS	Site 'B'	Raucher mit Kamin	1.165.423		314.283	3,71	98	1.187	320
ROV 261	1	KIPS	Site A	Rauch im Krater	121.059	10.629		11,39	<10		
ROV 261	2	Nis	Site A	Hintergrund	340	215		1,58	<10		
ROV 261	6	KIPS	Irina I	Raucher am Krater		1.063.022			66		1.613
ROV 261	8	Nis	Irina I	Hintergrund	566	8.800		0,06	<10		
ROV 261	9	Nis	Irina I	Rauch über dem Krater	303.288	67.537		4,49	<10		
ROV 263	3	Nis	Anyas Garden	Bakterien Matte	259		521	0,50	<10		
ROV 266	6	KIPS	Irina II	10cm unter Muschelbett	63.886	16.337		3,91	<10		
ROV 266	10	KIPS	Site 'B'	Raucher	1.542.704	449.848		3,43	74	2.081	607
ROV 272	2	Nis	Irina II	westlich der Raucher	24.657		14.450	1,71	<10		
ROV 277	4	Nis	Irina II	Muschelbett	78.724	100.454		0,78	<10		
ROV 281	2	KIPS	Quest	diffuses Fluid am Muschelbett	406.734	207.899		1,96	<10		
ROV 281	5	KIPS	Quest	Raucher in Senke	1.414.875	725.696		1,95	84	1.676	859
ROV 283	1	Nis	Quest	diffuses Fluid am Muschelbett	8.904		4.079	2,18	<10		
ROV 283	5	KIPS	Irina II	Raucherkomplex		782.926			75		1.050
ROV 285	2	Nis	Quest	Muschelbett über Pushcore	150		196	0,77			
ROV 285	4	Nis	Quest	Muschelbett Randbereich	3.402		20.956	0,16			

5 Ergebnisse

Man kann drei Gruppen von Werten unterscheiden.

1. Die Hintergrundwerte haben die geringsten H₂ zu CH₄ - Verhältnisse zwischen 0,06 und 1,6.
2. Fluide die von diffusen Quellen und Muschelbetten genommen werden zeigen ein H₂ zu CH₄ - Verhältnis zwischen 0,78 und 2,18.
3. Die größten H₂ zu CH₄ - Verhältnisse zeigen die heißen Smoker zwischen 3,5 und 11,4.

Diese hohe Diversität lässt auf unterschiedliche Fluid - Meerwasservermischung und biologische Prozesse schließen (siehe Diskussion Kapitel 6.1). Im Vergleich zu den Hydrothermalquellen im Turtle Pits Gebiet sind die H₂ zu CH₄ - Verhältnisse durchschnittlich geringer.

Die $\delta^{13}\text{C}$ Isotopen Werte (siehe Tabelle 5.4) liegen zwischen -9,2 und -13,7 ‰ vs. PDB.

Tabelle 5.4: Tabelle M64/2 Isotopenverhältnisse von Wasserstoff und Methan

Station Nr.	Probe Nr.	Probenahme-technik	Quelle	Beschreibung	$\delta^{13}\text{C}$ [CH ₄] ‰ vs. PDB	$\delta^2\text{H}$ [H ₂] ‰ vs. SMOW	$\delta^2\text{H}$ [CH ₄] ‰ vs. SMOW
ROV 224	4	KIPS	Irina II	Test der Probenahme	-12,7		-122,7
ROV 232	3	KIPS	Irina II	Muschelbett	-11,5		
ROV 232	7	KIPS	Irina II	schimmerndes Wasser	-9,2		
ROV 249	7	KIPS	Anna-Luise	Raucher im Krater		-417,3	
ROV 249	9	KIPS	Irina I	Raucher mit Kamin	-12,5	-577,0	
ROV 257	2	Nis	Irina II	Muschelbett	-10,9		-108,0
ROV 257	8	KIPS	Site 'B'	Raucher mit Kamin	-13,7		-79,0
ROV 261	8	Nis	Irina I	Hintergrund	-10,9		
ROV 266	6	KIPS	Irina II	10cm unter Muschelbett	-9,6		
ROV 272	2	Nis	Irina II	westlich der Raucher			-112,0
ROV 277	4	Nis	Irina II	Muschelbett	-12,7		-120,1
ROV 281	5	KIPS	Quest	Raucher in Senke	-12,4		
ROV 283	5	KIPS	Irina II	Raucherkomplex	-11,8		
ROV 285	4	Nis	Quest	Muschelbett Randbereich	-12,5		

Das Isotopenverhältnis von H₂ wurde bei Irina I und Anna-Luise gemessen und beträgt -577 bzw. -417 ‰ vs. SMOW. Für Methan wird ein $\delta^2\text{H}$ zwischen -79 und -120 ‰ vs. SMOW bestimmt.

5.2.3 Die Ergebnisse der Hydrothermalfelder im Südatlantik II (M68/1)

Die Fluiddaten der Proben, die während der M68/1 Fahrt genommen wurden, sind in Tabelle 5.5 dargestellt. Auf Purge and Trap Messungen wurde bei diesen Proben verzichtet, da nicht ausreichend Fluid zur Verfügung stand. Die Gaskonzentrationen der Proben variierten stark und unterschieden sich deutlich, abhängig vom Hydrothermalgebiet. Durch Verbesserungen am Probenahmesystem KIPS konnte ein durchschnittlich höherer Fluidanteil in den Proben erreicht werden. Die Endmemberwerte von Turtle Pits zeigen, im Vergleich zu M64/1, etwas geringere Konzentrationen von H_2 (300 μmol) und CH_4 (17 μmol). Das Fluid des neu entdeckten Comfortless Cove Feldes hat einen Gasgehalt von 61 μmol H_2 und 13 μmol CH_4 . Besonders hohe Gaskonzentration hat die Drachenschlundprobe mit bis zu 16,5 mmol H_2 und 1,4 mmol CH_4 als Endmember. Im Lilliputgebiet werden, ebenso wie bei den M64/1 Proben, ein höherer Methan- als Wasserstoffgehalt gemessen. Die einzelnen Probenahmestellen unterscheiden sich aber in ihrem Endmembergasgehalt, der zwischen 30 und 4700 nmol Wasserstoff / L Fluid und zwischen 2050 nmol Methan / L Fluid und 221 μmol Methan / L Fluid liegt. Die H_2 zu CH_4 - Verhältnisse von den Turtle Pits Quellen liegen mit 16 nahe den Werten der M64/1 Fahrt von etwa 14. Der H_2 zu CH_4 - Quotient von Wideawake liegt mit 2,2 deutlich darunter (die zweite Probe für WA, 12ROV-10, ist zu gering konzentriert um aussagekräftig zu sein). Red Lion liegt mit Werten bei 11 etwas unter den Turtle Pits Werten und hat gegenüber der vorherigen Fahrt ein höheres H_2 zu CH_4 - Verhältnis. Beim Comfortless Cove Feld hat das Fluid des Smokers Sisterspeak einen H_2 zu CH_4 - Quotienten von 4,7, der denen der umliegenden diffusen Quellen (Foggy Corner und Golden Valley) von 4,1 - 1,6 ähnelt. Die H_2 zu CH_4 - Verhältnisse im Lilliputgebiet sind wie bei M64/2 alle kleiner 1 (0,17 - 0,01). Auch die neu beprobten Quellen Lustroc, Limtoc, Roman City und Candelabrum Meadow zeigen höhere Methan als Wasserstoffkonzentrationen. Beim Nibelungenhydrothermalfeld liegt das H_2 zu CH_4 - Verhältnis um 8, wobei für eine Einzelmessung auch ein Verhältnis von 15 erhalten wurde. Diese Unterschiede in den Proben können auch mit der schlechten Probenahmesituation am Drachenschlund zusammenhängen.

Tabelle 5.5: Tabelle Gasgehalte M68/1

Station Nr.	Probe Nr.	Probenahme-technik	Quelle	Beschreibung	Probe H ₂ [nmol/L] (PPD)	Probe CH ₄ [nmol/L] (FID)	Verhältnis Konz. H ₂ /CH ₄	End-member % (Mg)	Fluid H ₂ [μmol/L]	Fluid CH ₄ [μmol/L]
3ROV	4	KIPS	WA	Muschelbett	1.011	456	2,22	11	9,45	4,25
3ROV	5	Nis	WA	über Muschelbett	8	10	0,75	-		
7ROV	3	KIPS	RL	Raucher Mephisto	22.559	2.017	11,18	12	194,47	17,39
7ROV	9	KIPS	RL	Raucher Shrimpfarm	123	740	0,17	<10		
7ROV	13	Nis	RL	Raucher Tannenbaum	1.488	2.882	0,52	<10		
12ROV	7	KIPS	TP	Raucher M2	248.174	14.666	16,92	83	299,72	17,71
12ROV	10	Nis	WA	Muschelbett	7	42	0,16	-		
20ROV	4	KIPS	CC	Sisters Peak	23.119	4.877	4,74	38	61,16	12,90
20ROV	8	Nis	CC	Foggy Corner M7	8	2	3,44	-		
24ROV	4	Nis	CC	Golden Valley	31	8	3,75	-		
24ROV	2	KIPS	CC	Foggy Corner	21	72	0,30	4	0,57	1,95
24ROV	6	KIPS	CC	Golden Valley	117	70	1,68	4	2,66	1,58
39ROV	5	KIPS	Li	Limtoc Muschelfeld	26	3.371	0,01	8	0,34	44,35
41ROV	4	KIPS	Li	Lilliput schimmerndes Wasser	2	150	0,01	7	0,27	2,04
41ROV	7	KIPS	Li	Lustrog weisser Rauch	84	1.363	0,06	7	1,27	20,64
41ROV	11	KIPS	Li	Candelabrum schimmerndes Wasser	12	1.111	0,01	-		
62ROV	3	KIPS	Nb	Drachenschlund Rauch	669.833	81.583	8,21	11	6.319,17	769,65
62ROV	4	Nis	Nb	Drachenschlund Rauch	3.581.682	305.208	11,74	22	16.505,44	1.406,48
62ROV	9	KIPS	Nb	Drachenschlund Rauch	991.331	192.529	5,15	26	3.842,36	746,23
69ROV	4	Nis	Nb	Drachenschlund Rauch	280.204	227.231	1,23	-		
69ROV	5	Nis	Nb	Drachenschlund Rauch	25.729	71.324	0,36	-		
70ROV	3	KIPS	Li	Roman City rauchendes Loch	247	9.245	0,03	7	3,57	133,98
70ROV	7	KIPS	Li	Limtoc Muschelbett	302	14.206	0,02	6	4,72	221,97
70ROV	9	Nis	Li	Limtoc Muschelbett	138	828	0,17	-		
70ROV	10	Nis	Li	Limtoc Muschelbett	136	3.915	0,03	10	1,39	39,95

Die Isotopendaten werden in Tabelle 5.6 aufgeführt.

Tabelle 5.6: Tabelle M68/1 Isotopenverhältnisse von Wasserstoff und Methan

Station Nr.	Probe Nr.	Probenahme-technik	Quelle	Beschreibung	$\delta^{13}\text{C}$ [CH ₄] ‰vs. PDB	$\delta^2\text{H}$ [H ₂] ‰vs. SMOW	$\delta^2\text{H}$ [CH ₄] ‰vs. SMOW
3ROV	-4	KIPS	WA	Muschelbett	-26,2	-388	-284
7ROV	-3	KIPS	RL	Raucher Mephisto	-13,3		-127
7ROV	-9	KIPS	RL	Raucher Shrimpfarm	-13,8		-162
7ROV	-13	Nis	RL	Raucher Tannenbaum	-12,8		-123
12ROV	-7	KIPS	TP	Raucher M2	-3,9		-86
12ROV	-10	Nis	WA	Muschelbett			-281
20ROV	-4	KIPS	CC	Sisters Peak	-6,5		-140
24ROV	-6	KIPS	CC	Golden Valley	-13,5		-171
39ROV	-5	KIPS	Li	Limtoc Muschelfeld	-38,8		-310
39ROV	-8	Nis	Li	Limtoc Muschelfeld	-37,4		-298
41ROV	-4	KIPS	Li	Lilliput schimmerndes Wasser	-36,9		-316
41ROV	-7	KIPS	Li	Lustrog weisser Rauch	-39,5		-309
41ROV	-11	KIPS	Li	Candelabrum schimmerndes Wasser	-38,6		-323
62ROV	-3	KIPS	Nb	Drachenschlund Rauch	-13,7	-407	-106
62ROV	-4	Nis	Nb	Drachenschlund Rauch	-13,5		-76
62ROV	-9	KIPS	Nb	Drachenschlund Rauch	-15,6		-122
69ROV	-4	Nis	Nb	Drachenschlund Rauch	-12,3		-101
69ROV	-5	Nis	Nb	Drachenschlund Rauch	-14,0		-132
70ROV	-3	KIPS	Li	Roman City rauchendes Loch	-27,9		-235
70ROV	-7	KIPS	Li	Limtoc Muschelbett	-32,9		-222
70ROV	-9	Nis	Li	Limtoc Muschelbett			-223
70ROV	-10	Nis	Li	Limtoc Muschelbett	-37,9		-270

Im Turtle Pits Gebiet unterscheiden sich die Quellen deutlich. Die Gase von Two-Boat (Turtle Pits) enthalten das schwerste Methan mit einem $\delta^{13}\text{C}$ von -3,9 ‰vs. PDB und $\delta^2\text{H}$ von -86 ‰vs. SMOW. Etwas leichteres Methan findet man bei den Quellen von Red Lion und Comfortless Cove mit $\delta^{13}\text{C}$ um -13 ‰vs. PDB und $\delta^2\text{H}$ zwischen -120 und -160 ‰vs. SMOW. Die Muschelbetten und diffusen Quellen von Wideawake haben einen noch geringeren $\delta^{13}\text{C}$ Wert von -26 ‰vs. PDB. Ebenso wird im Lilliputgebiet ein vergleichsweise leichtes Methan gefunden mit einem $\delta^{13}\text{C}$ von -27 bis -39 ‰vs. PDB. Die $\delta^2\text{H}$ Werte von -222 bis -323 ‰vs. SMOW sind ebenfalls gering im Vergleich zu den anderen Proben. Die Drachenschlundquelle emittiert wiederum schweres Methan mit einem $\delta^{13}\text{C}$ von -13 ‰vs. PDB und $\delta^2\text{H}$ von ca. -100 ‰vs. SMOW.

6 Diskussion

Die bei den Untersuchungen der Quellen erhaltenen Daten werden im Folgenden zur Charakterisierung der Hydrothermalquellen verwendet und untereinander sowie mit Literaturdaten verglichen. Ursachen für die auftretenden Unterschiede werden diskutiert und mit den Eigenschaften der jeweiligen Quelle, insbesondere der Temperatur, korreliert. Aus den erhobenen Isotopendaten wird unter Anwendung der Gleichungen der Geothermometer eine isotopische Temperatur berechnet, die den Eigenschaften der Quellen gegenübergestellt wird. Das Zustandekommen der gemessenen Isotopenverhältnisse und die Aussagekraft der isotopischen Geothermometer werden anhand dieser Ergebnisse diskutiert und die Anwendbarkeit der isotopischen Geothermometer daraus modellhaft untersucht. Zum Schluß werden die Gemeinsamkeiten und Differenzen der Quellen und die Isotopenverhältnisse ihrer Gase untersucht und diskutiert.

6.1 Hydrothermale Fluide

Die Gaskonzentrationen der hydrothermalen Fluide sind eine wichtige Charakterisierungsgröße (siehe Kapitel 4). Um die Zuverlässigkeit der gewählten Methode zu überprüfen, werden speziell für das Logatchev Feld in Tab. 6.1 die gemessenen Endmember mit Literaturdaten verglichen. Dies ist allerdings nur für diese Daten möglich, da die anderen Felder im Rahmen dieser Arbeit neu entdeckt wurden und somit keine Literaturdaten zum Vergleich zur Verfügung stehen. Die quantifizierbaren Messfehler der Gaskonzentrationsmessungen liegen einem Bereich von 8 - 13%, abhängig von der Endmemberkonzentration der Probe (siehe Kapitel 6.1.1).

Bei Charlou et al. (2002) und Proskurowski et al. (2006) findet man Wasserstoff und Methan Endgehalte für Logatchev, die über den hier gemessenen Konzentrationen liegen (siehe Tabelle 6.1). Auch wenn die Hydrothermalquelle in ihrem Gasgehalt natürlichen Schwankungen unterliegt und eine Abnahme der Konzentration im Laufe der Zeit möglich ist, erscheint eine dermaßen starke Abnahme der Gaskonzentration,

Tabelle 6.1: Vergleich der Meßwerte aus dem Logatchevgebiet mit Literaturdaten

	diese Arbeit	Seifert et al. 2004 ^a	Charlou et al. 2002	Proskurowski et al. 2006
Konz. H ₂ [mmol / L]	1,7	19,04	12,0	19,03
$\delta^2\text{H H}_2$ [‰vs. SMOW]	-417	-375		-372
Konz. CH ₄ [mmol / L]	0,7	3,4	2,1	3,99
$\delta^{13}\text{C CH}_4$ [‰vs. PDB]	-11,8	-12,4	-13,6	
$\delta^2\text{H CH}_4$ [‰vs. SMOW]	-111,9			-109,3

^aDaten der Fahrt M60/3, 2004 (pers. Komm.)

z.B. Wasserstoff von 19 mmol / L als Literaturwert zu gemessenen 1,7 mmol / L, als äußerst unplausibel. Zudem fällt auf, dass, obwohl die Fluide von Logatchev als chemisch einheitlich beschrieben werden (siehe Kapitel 3.4), der Gasgehalt erheblich variiert. So werden z.B. einmal 1,6 mmol CH₄ / L für das Fluid von Irina I gemessen, ein anderes mal aber nur 0,5 mmol / L (siehe Tabelle 5.3). Dies ist im Wesentlichen auf die eingesetzte nicht gasdichte Probenahmetechnik zurückzuführen, die unter der Druckentlastung beim Aufstieg des ROV bei hoch gasangereicherten Fluiden Gas verliert (siehe 4.1). Der Vergleich mit den auf der vorhergehenden Fahrt M60/3 genommenen Proben, die durch ein einfacheres Probenahmesystem einen deutlich geringeren Anteil Fluid in der Probe hatten (max. 12,3 %), zeigt hingegen eine hohe Übereinstimmung mit den Literaturdaten (siehe Tabelle 6.1). Dies kann erklärt werden, da durch den geringeren Fluidanteil auch die absolute Gaskonzentration in der Probe geringer ist und daher weniger Gas durch Ausgasung beim Aufstieg des ROVs verloren geht. Aufgrund der Ungenauigkeit in der Gaskonzentration durch das unbestimmte Entgasen bei der Probenahme sind Vergleiche mit anderen in der Literatur berichteten Gasdaten wenig aussagekräftig. Jedoch stellen die gemessenen Konzentrationen Minimalwerte dar, die als unterer Grenzwert untereinander verglichen werden können.

Die Endmember - Gaskonzentrationen der untersuchten Hydrothermalfelder sind zunächst sehr heterogen und erstrecken sich über Größenordnungen, wie in Abbildung 6.1 zu sehen ist. So beträgt die Wasserstoffkonzentration einer Drachenschlundprobe 16 mmol / L, während im Lilliputfeld maximal 4,7 μmol / L gemessen werden (siehe auch Kapitel 5.5). Diese hohe Bandbreite von Gaskonzentrationen kann man durch Unterschiede der jeweiligen Quellen erklären.

So sind die Quellen mit der höchsten Gaskonzentration erwartungsgemäß in den Gebieten Nibelungenfeld und Logatchev zu finden, die einen hohen Anteil primären Mantelgesteins haben (siehe Kap. 3). Die Fluide der heißen, basaltischen Systeme Turtle Pits, Red Lion und Comfortless Cove enthalten weniger hydrothermales Gas.

6 Diskussion

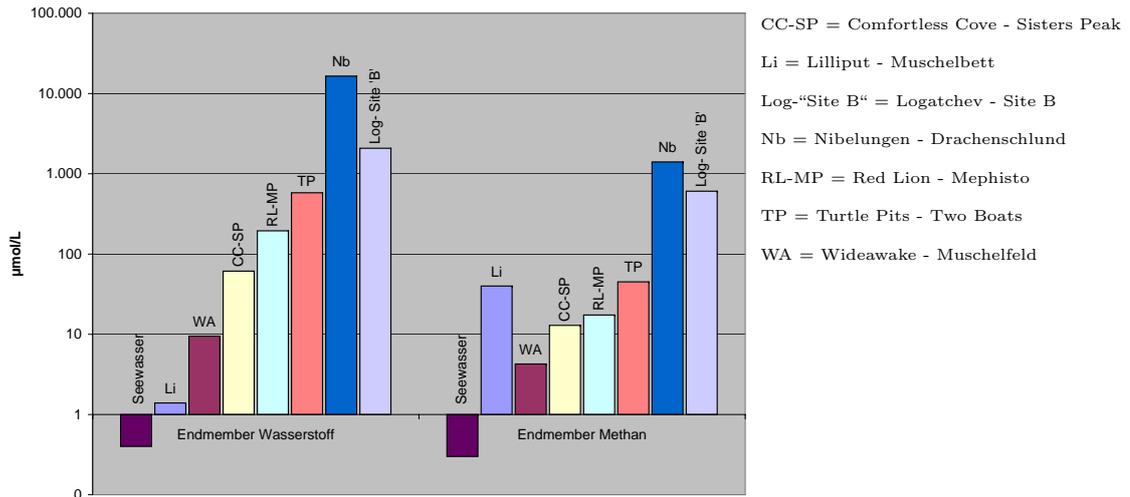


Abbildung 6.1: Vergleich der Gaskonzentrationen an verschiedenen Hydrothermalfeldern (siehe auch Tabellen 5.1, 5.3 und 5.5)

Diese Beobachtungen zeigen auch Laborexperimente von Berndt et al. (1996) und theoretische Berechnungen von Wetzell und Shock (2000), die eine höhere Wasserstoff- und Methankonzentration durch die Periodotit - Seewasser Reaktion nachweisen.

Auch wenn die gemessenen Wasserstoffkonzentrationen von Turtle Pits (660 µmol) wegen der Probleme bei den Probenahmen Minimalwerte sind, liegen sie doch über dem Durchschnitt für die Basalt basierten Hydrothermalsysteme, wie MARK-1 (190 µmol, Campbell et al. (1988)), TAG (480 µmol, Campbell et al. (1988)), Menez Gwen (48 µmol, Charlou et al. (2000)), Red Lion (190 µmol) und Comfortless Cove (60 µmol) (siehe Tabelle 6.2). Da die Basalte bei Turtle Pits olivinarm sind (Haase et al., 2007), kann dies nicht mit einer Serpentinisierung magmatischer Olivine zusammenhängen. Die überdurchschnittlich hohe H₂ Konzentration kann aber unter Annahme einer zeitnahen vulkanischen Aktivität durch eine Gesteinsreaktion einer abkühlenden basaltischen Magma erklärt werden. Bei diesem Prozess oxidiert Fe²⁺ → Fe³⁺ unter Wasserstoffbildung (Sansone et al., 1991). Dafür spricht auch die schon erwähnte tektonische Aktivität 2002 (siehe Kap. 3.1).

Im Gegensatz zu Turtle Pits sind die gemessenen Wasserstoffkonzentrationen von Comfortless Cove nicht besonders hoch. Der Unterschied zwischen diesen beiden Konzentrationen kann mit der oben beschriebenen Abkühlungsreaktion des basaltischen Magmas erklärt werden, da die Lavaschicht bei Sisterspeak älter als die bei Turtle Pits ist. Dafür sprechen die glasartigen Laven in der Nähe von Turtle Pits, die so nicht bei Sisterspeak gefunden wurden. Da die Laven bei Sisterspeak also älter sind, hat dort

ein Teil der reduzierten Eisenspezies schon reagiert und die Wasserstoffbildungsrate ist geringer.

Tabelle 6.2: Vergleich der Literaturwerte für Gaskonzentration der Fluide von hydrothermalen Feldern am MAR.

Breitengrad am MAR	Hydrothermalfeld	Wasserstoffgehalt [mmol/L]	Methangehalt [mmol/L]	Austritts-temperatur [°C]	Tiefe [m]
37°N	Menez Gwen ^a	0,02	1,35	284	850
37°N	Luckystrike ^a	0,02	0,50	364	1700
36°N	Rainbow ^b	16,00	2,50	365	2300
29°N	BrokenSpur ^c	1,03	0,13	364	3300
29°N	BrokenSpur ^d	1,59	0,11	364	3300
26°N	TAG ^e	0,15	0,12	321	3670
23°N	MARK ^f	0,19	0,02	350	3460
14°N	Logatschev ^b	12,00	2,10	352	3000
14°N	Logatschev ^d	19,03	3,99	352	3000

^aCharlou et al. (2000)

^bDouville et al. (2002)

^cLein et al. (2000)

^dProskurowski et al. (2006)

^eCharlou et al. (1996)

^fCampbell et al. (1988)

Eine weitere Korrelation erkennt man zwischen der Temperatur der Quellen und deren Gasgehalten. In hydrothermalen Gebieten, die auch heiße Quellen ($> 300^{\circ}\text{C}$) besitzen, enthalten die Fluide eine höhere Gaskonzentration als in Gebieten, in denen nur diffuse Fluidaustritte vorkommen, z.B. Lilliput oder Wideawake (siehe 5.2).

Die Gaskonzentration einzelner Quellen innerhalb dieser Felder kann ebenfalls unterschiedlich sein. So findet man häufig auch bei Hochtemperaturfeldern diffuse Austritte, die einen geringeren Endmember - Gasgehalt haben. Beim Comfortless Cove Feld z.B. hat die heiße Quelle Sisterspeak einen höheren Gasgehalt als die diffusen, kalten Quellen Golden Valley und Foggy Corner (siehe Tabelle 6.3). Dies kann ein Hinweis auf einen biologischen Abbau sein.

Da die diffusen Quellen kühleres Fluid abgeben, können die Gaskonzentrationen dort durch biologische Prozesse, wie z.B. der Methanzehrung oder der Methanogenese durch thermophile Bakterien und Archeen im Meeresboden, verändert werden. Weiterhin ist auffällig, dass sich das Wasserstoff / Methan - Verhältnis der diffusen Quellen im Lilliput - Gebiet, im Vergleich zu den heißen Quellen, die mehr Wasserstoff als Methan abgeben, stark verändert und die Fluide mehr Methan als Wasserstoff enthalten. Diese Tendenz zu geringeren Wasserstoff / Methan - Quotienten ist auch innerhalb des Logatchev Gebietes zu beobachten. Bei den heißen Quellen liegt das

Verhältnis zwischen 3 und 11. Die Proben der Muschelbetten haben ein Wasserstoff / Methan - Verhältnis von 0,1 - 2,1 und an einer Probe über einer Bakterienmatte wird 0,5 gemessen. Dies zeigt möglicherweise einen höheren Wasserstoffverbrauch durch Mikroorganismen bei diffusen Quellen an. In weiteren Experimenten der M64/2 Fahrt konnte erstmals der Verbrauch von Wasserstoff durch Bakterien, die symbiotisch in Kiemen der Tiefseemuschel *Bathymodiolus* leben, nachgewiesen werden.

Tabelle 6.3: Zusammenhang der Temperatur und der Gaskonzentration

	Endmember- konzentration H ₂ [$\mu\text{mol} / \text{L}$]	Endmember- konzentration CH ₄ [$\mu\text{mol} / \text{L}$]	Austritts- temperatur [°C]
Comfortless Cove - Foggy Corner	0,6	2,0	10
Comfortless Cove - Golden Valley	2,7	1,6	4
Comfortless Cove - Sisters Peak	61,2	12,9	400

Ebenso wäre eine zusätzliche Methanproduktion durch methanogene Mikroorganismen möglich, die mit Hilfe von Biomarkern auch an hydrothermalen Sulfiden inaktiver Smoker des Turtle Pits Feldes nachgewiesen wurden (Blumenberg et al., 2007). Dies würde die Methanendmemberkonzentration gegenüber den heißen, abiotischen Quellen erhöhen. Durch die starke Verdünnung der Fluide bei den diffusen Quellen ist jedoch die Endmemberbestimmung stark fehlerbelastet (siehe 6.1.1) und eine Veränderung gegenüber den heißen Quellen kann daher nicht belegt werden. Perner et al. (2007b) weisen jedoch am Lilliputfeld potentiell methanogene Bakterien nach, die durch Acetatreduzierung Methan erzeugen können. Auch die im Vergleich zu den heißen Quellen niedrigen $\delta^{13}\text{C}$ Werte können durch die biologische Fraktionierung erklärt werden.

Da auch unterhalb des Meeresbodens in Hydrothermalgebieten Bakterien nachgewiesen wurden (Baross et al., 1982; Jorgensen und Boetius, 2007; Gold, 1992; Deming und Baross, 1991), kann vermutet werden, dass in und unter den warmen Quellen, in denen das Fluid auch eine langsamere Flussgeschwindigkeit als in fokussierten Quellen hat, Bakterien die Gasgehalte der Fluide stark verändern können. Der biologische Einfluss auf die Gaszusammensetzung, insbesondere der Verzehr der reduzierten Gasspezies, hat auch Auswirkung auf die Isotopenverhältnisse der Gase (siehe Kapitel 2.2). Heiße Quellen dagegen schließen durch ihre hohe Temperatur biologische Prozesse in den Fluiden aus, da sie 121°C, die bisher höchste nachgewiesene Temperatur, bei der Mikroorganismen leben können (Kashefi und Lovley, 2003), übersteigen.

Die Temperatur der Fluide ist auch in Hinsicht auf mögliche Phasenverteilung relevant. Die Frage, ob ein Fluid phasensepariert ist oder nicht, hängt wesentlich von

der Temperatur ab, die das Fluid im Laufe seiner Genese erfahren hat. Ist diese hoch genug um bei dem herrschenden Druck zu einem Phasenübergang zu führen, dann können die Fluidphasen im Kluftsystem der hydrothermalen Quelle separiert werden.

Fluidchemische Daten zeigen an den Quellen Turtle Pits und Sisterspeak den Austritt von überhalb des kritischen Punktes phasenseparierten Fluiden an (Koschinsky et al., 2008). Dies beinhaltet eine Abnahme der Chloridkonzentration und eine Anreicherung von Übergangsmetallkonzentrationen (siehe auch Kapitel 3.1.1). Bei kochenden Systemen ist die Temperatur am Austritt hoch genug, um die Phasengrenze zu erreichen z.B. bei Turtle Pits. Hier konnten kurzzeitig auch Temperaturen (464°C) deutlich überhalb der kritischen Temperatur gemessen werden. Bei nicht kochenden Quellen heißt dies jedoch nicht zwangsläufig, dass das Fluid die zur Phasenseparation notwendige Temperatur nicht erreicht hat. Es ist zu beachten, dass die für die Phasentrennung relevanten Schichten unterhalb des Meeresbodens liegen und daher deren Temperatur nicht direkt gemessen werden kann. Aussagen über diese Temperaturen können jedoch mit Hilfe der Isotopengeothermometrie gemacht werden.

6.1.1 Fehlerrechnung Gaskonzentrationen

Ausgehend von der statistischen Abweichung vom Mittelwert (Standardabweichung) der Messungen der Gasstandards wird der Fehler durch die Berechnungen zur Endmemberkonzentration modifiziert. Dabei sind auch die Fehler bei den Volumenmessungen der Proben, der Fehler durch die nicht vollständige Entgasung und besonders der Fehler in der Endmemberberechnung zu berücksichtigen.

Der Messfehler bei den Standardmessungen des Wasserstoffs beträgt $0,089 \mu\text{mol} / \text{L}$ bei einer Standardkonzentration von $4,464 \mu\text{mol} / \text{L}$. Das entspricht einem relativen Fehler von 2%. Durch Fehler bei der Volumenmessung der Fluidproben (geschätzt 1 ml), der Gasproben (geschätzt 0,1 ml) und der Abweichung der Entgasung von 85% (geschätzt $\pm 5\%$) steigt der relative Fehler für die Gaskonzentration der Proben durch die Fehlerfortpflanzung auf 7,8%. Ein Fehler dieser Größe wird wegen der gleichen Messbedingungen auch für die Methanbestimmung mit der Vakuumentgasung/GC-PDD Methode angenommen.

Für die Methanmessungen mit der Purge and Trap Methode ergibt sich aus einer durch das Purgen praktisch vollständigen Entgasung und der Wiederfindung von 90% (siehe Kapitel 4.3.3) ein Fehler von bis zu -10 %. Da aus diesen Werten noch mit Hilfe der Magnesiumendmemberwerte die Konzentration im reinen Fluid bestimmt wird,

6 Diskussion

muss der Fehler in der Probenkonzentration noch mit dem Fehler in der Endmemberbestimmung verrechnet werden. Dieser relative Fehler ist aber antiproportional abhängig von dem Fluidgehalt der Probe selbst (d.h. hohe Endmember bedeuten einen geringen prozentualen Fehler, niedrige Endmember einen hohen Fehler; Proben unter 10% Endmember werden daher nicht umgerechnet (siehe Kapitel 5.2)). Für

$$Endmember = 100 \left(1 - \frac{[Mg]_{Probe}}{[Mg]_{seawater}} \right)$$

mit $[Mg]_{seawater} = 55 \text{ mmol /L}$ ergibt sich die in Abbildung 6.2 gezeigte Beziehung zwischen Magnesiumkonzentration und Endmember.

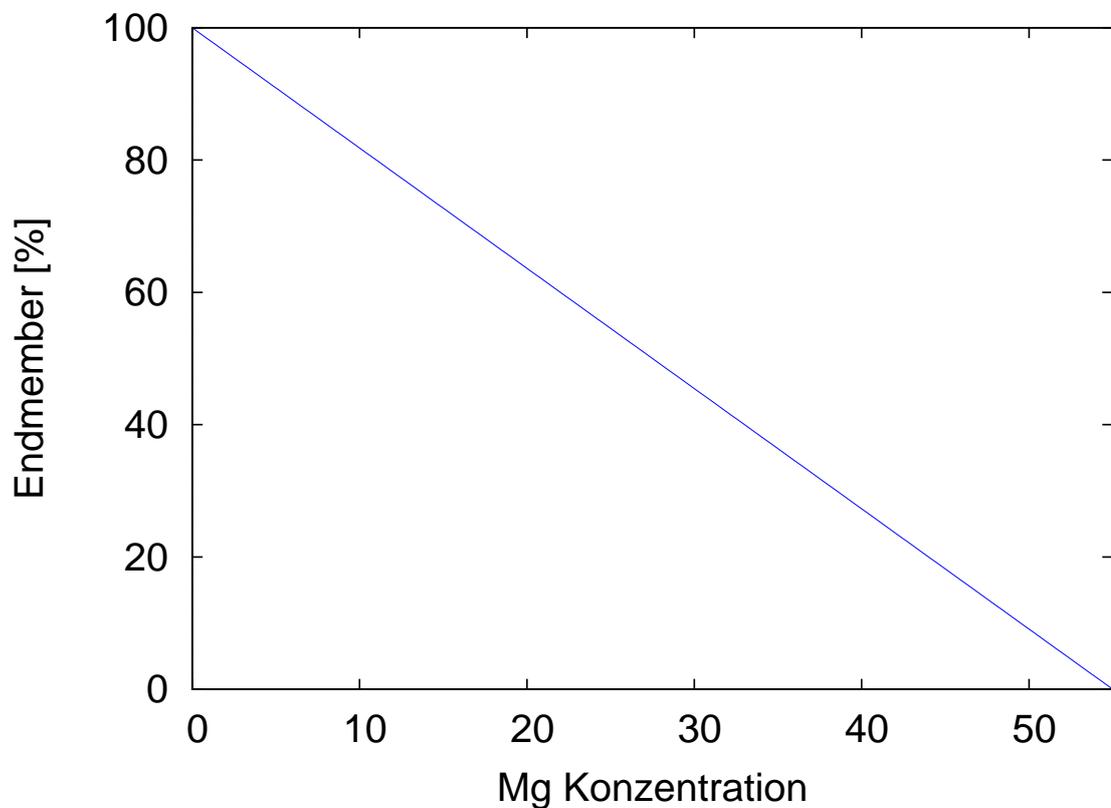


Abbildung 6.2: Diagramm des Endmembergehalts gegen die Magnesiumkonzentration

Unter Annahme eines Fehlers von $0,1 \text{ mmol / L}$ bei der Mg Bestimmung ergibt sich ein relativer Fehler zwischen 2% bei einer 10%igen Probe und $\leq 0,2\%$ bei einer Probe $\geq 95\%$ Endmember (siehe Abbildung 6.3).

Diese Fehler in den Endmemberfaktoren sind zu den 8 - 10% Fehler in der Konzen-

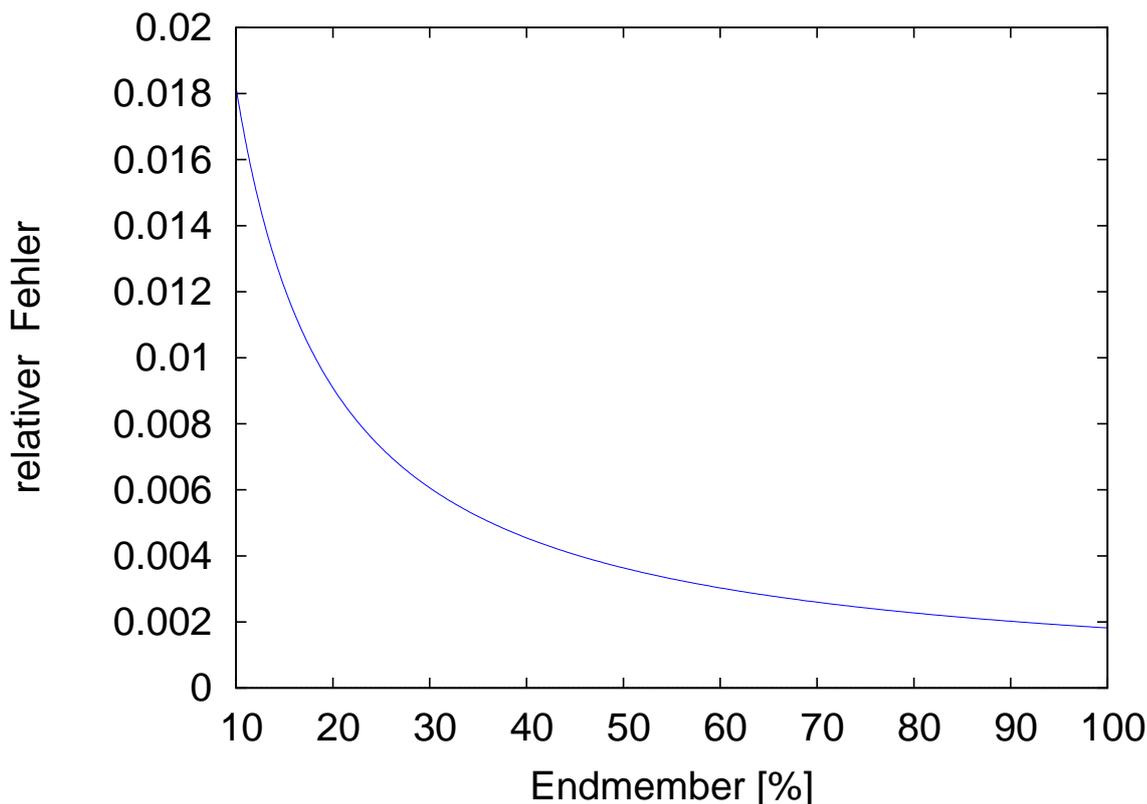


Abbildung 6.3: Diagramm des relativen Fehlers der Gaskonzentration gegen den Endmembergehalt

trationsmessung hinzuzufügen, so dass sich für heiße Fluide mit hohem Endmember ein relativer Fehler von ca. 8 - 10% und für diffuse Fluide mit geringem Endmember ein Fehler in der Größenordnung von 12 % ergibt. Diese kalkulierbaren Fehler sind jedoch klein gegenüber den Unsicherheiten, die, gerade bei hohen Gaskonzentrationen, durch das nicht gasdichte Probenahmesystem verursacht wurden (siehe Kapitel 6.1).

6.2 Die Isotopenverhältnisse und Geothermometrie

Die isotopischen Untersuchungen an den hydrothermalen Gasen zeigen ein komplexes und vielschichtiges Bild der Quellen. Da es bei den Probenahmen zu einer teilweise erheblichen Entgasung der Fluide gekommen ist, muss zunächst untersucht werden, ob dieses auch Auswirkung auf die Isotopenverhältnisse hat. Jedoch kann gezeigt werden, dass sich die Gase, die bei der Probenahme schon gasförmig in den KIPs - Behältern vorlagen, isotopisch fast nicht von denen aus der Entgasungsanlage un-

terscheiden (siehe 5.2, Probe 141ROV-2). Ein Vergleich der gemessenen Isotopenverhältnisse mit Literaturdaten zeigt eine im Rahmen der natürlichen Schwankungen liegende Übereinstimmung (siehe Tabelle 6.1). Daher kann geschlossen werden, dass die Isotopenverhältnisse nur geringer Veränderung durch die Entgasung unterliegen und eine Auswertung der Daten möglich ist.

Eine wesentliche Information, die aus dem Isotopenverhältnis abgeleitet werden kann, ist die Temperatur der Fluide. Die Grundlage dieser Berechnungen werden in Kapitel 2.3 erläutert. Jedoch zeigen die Geothermometer verschiedener Isotopen, z.B. Wasserstoff und Kohlenstoff, unterschiedliche Temperaturen an (Lyon und Hulston, 1984; Kelley und Früh-Green, 1999). In der Literatur wird der Unterschied mit der unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeit der Isotopen erklärt, ohne die Faktoren zu untersuchen, die diese beeinflussen. Diese Arbeit untersucht erstmalig den theoretischen Einfluß verschiedener, z.T. Hydrothermalismuss - spezifischer Parameter (wie die Auswirkung einer Phasenseparation oder der Flussgeschwindigkeit des Fluids) auf das isotopische Gleichgewicht und die Isotopentemperatur, mit dem Ziel die Anwendbarkeit und die Aussagekraft der isotopische Geothermometrie mit diesen Kriterien überprüfen zu können.

6.2.1 Wasserstoffisotope

Wasserstoffgas

In Tabelle 6.4 werden die gemessenen Isotopenverhältnisse des Wasserstoffs mit den daraus berechneten und den gemessenen Temperaturen gezeigt. Außerdem sind für Logatchev die in Proskurowski et al. (2006) angegebenen Daten eingefügt.

Die Isotopenverhältnisse sind nicht einheitlich, sondern schwanken von -354 bis -577 ‰ vs. SMOW. Diese Schwankungen können durch eine Vielzahl von Faktoren verursacht werden. Die Herkunft des Wasserstoffes aus der hydrothermalen Reaktionszone oder aus dem Mantel kann isotopisch jedoch nicht differenziert werden, da der Wasserstoff anschließend mit anderen, Wasserstoffatome enthaltenden Verbindungen wie Wasser, Methan oder Schwefelwasserstoff, im isotopischen Austausch steht. Wichtig ist hierbei vor allen Dingen das isotopische Gleichgewicht mit Wasser, da dieses in höchster Konzentration vorhanden ist. Der isotopische Fraktionierungsfaktor α bestimmt den Quotienten der isotopischen Verhältnisse R_{H_2} , $R_{\text{H}_2\text{O}}$ und ist temperaturabhängig (siehe Kapitel 6.3). Für das Meerwasser wurde ein Wasserstoff - Isotopenverhältnis

Tabelle 6.4: Vergleich der Isotopenverhältnisse des Wasserstoffs und der berechneten und gemessenen Temperaturen verschiedener Quellen.

Quelle	$\delta \text{ } ^2\text{H}$ [‰ vs. SMOW]	Fahrt	T_{Isotop}^a [°C]	T_{gemessen} [°C]
”Logatchev”	-372	Prokurowski et al.	344	350
Irina I	-372	M60/3	344	-
Irina II	-375	M60/3	340	-
Anna Luise	-417	M64/2	287	205
Irina 1	-577	M64/2	136	123 kleine Öffnung 188 große Öffnung
Turtle Pits	-354	M64/1	370	409
Wideawake	-388	M68/1	323	19
Nibelungen	-407	M68/1	299	175

^aberechnet nach Horibe, siehe Kapitel 2.3

von 0 ‰ vs. SMOW angenommen, Messungen an einzelnen Proben (Peters et al., pers. Komm.) zeigten hiervon keine relevante Abweichungen. Wenn das isotopische Gleichgewicht erreicht wird, hängt das Isotopenverhältnis des Wasserstoffgases also unabhängig von seiner Herkunft weitgehend von der Temperatur des hydrothermalen Fluides ab. Ob das isotopische Gleichgewicht erreicht wird, ist eine Frage der Reaktionsgeschwindigkeit, also der Gleichgewichtskinetik. Für das Wasserstoff / Wasser Thermometer werden 200 °C als minimale Temperatur angegeben, bei der die Austauschreaktion noch schnell genug stattfindet um das System im Gleichgewicht zu halten (Horibe und Craig, 1995).

Wenn es zu einer Phasenseparation des Fluides in eine Dampf- und eine Solephase kommt, so stehen innerhalb dieser getrennten Phasen die Komponenten Wasser und Wasserstoff wieder in einem isotopischen Gleichgewicht. Bei der schockartigen Abkühlung der heißen Fluide durch die Vermischung mit kaltem Seewasser wird die Reaktionsgeschwindigkeit des isotopischen Austausches so stark vermindert, dass sich das zuletzt erreichte Isotopenverhältnis nicht mehr ändert (Lyon und Hulston, 1984; Prokurowski et al., 2006). Bedingt durch die relativ hohe Reaktionsgeschwindigkeit des Wasserstoffisotopaustausches wird daher im Wesentlichen die Austrittstemperatur der Quellen durch dieses Geothermometer bestimmt. Jedoch kann bei diffusen warmen Quellen, bei denen die Vermischung unter dem Meeresboden stattfindet, noch Wasserstoff durch biologischen Verbrauch fraktioniert werden. Außerdem kann durch das Vorkommen von Hydrolasen die Austauschreaktionen katalysiert werden. Dieses kann die Minimaltemperatur für das Wasserstoff / Wasser Geothermometer auf ca.

60°C reduzieren (Proskurowski et al., 2006).

Dass die Fluidtemperaturen in einem Hydrothermalfeld, aber auch an einem Smoker variieren können geht aus Tabelle 6.4 hervor. Die von Proskurowski et al. (2006) berichteten -372 ‰ vs. SMOW im Logatchev Feld, die gut mit der Austrittstemperatur übereinstimmen, konnten auf der M60/3 Fahrt an den Smokern Irina I und II bestätigt werden. Jedoch zeigen die Raucher auf der M64/2 Fahrt ein niedrigeres Isotopenverhältnis, das auch mit einer niedrigeren Austrittstemperatur korreliert. An dem Irina I Raucher kann auch gezeigt werden, dass die Austrittstemperatur an einem Raucher an verschiedenen Austrittsstellen unterschiedlich sein kann. Dort hat die größere Austrittsstelle die höhere Temperatur. Dies kann mit der dadurch ebenfalls höheren Austrittsgeschwindigkeit zusammenhängen, da dem Fluid so weniger Zeit zum Abkühlen in der Smokerstruktur bleibt.

Die großen Abweichungen zwischen der Isotopentemperatur und der Austrittstemperatur beim Wideawake Feld zeigt, dass die erste Durchmischung mit kaltem Seewasser hier nicht am Austritt liegt. Wideawake ist eine diffuse Hydrothermalquelle und die erste massive Durchmischung scheint hier unterhalb des Meeresbodens zu liegen. Dabei ähnelt das Isotopenverhältnis und die isotopische Temperatur den Fluiden der nahe gelegenen Turtle Pits Quelle. Dies zeigt möglicherweise ein frühes Stadium der Hydrothermalfeldentwicklung im Wideawakefeld an, vergleichbar mit der Beobachtung einer hydrothermalen Quelle am EPR (9°), wo direkt nach einer Eruption ein diffuses Feld entstanden ist, das sich innerhalb der folgenden Jahre zu einer fokussierten Quelle entwickelte (Haase et al., 2005; Von Damm, 2000).

Ein Sonderfall stellt die Temperaturmessung im Nibelungenfeld dar. Hier ist es wegen den schwierigen Bedingungen nicht möglich die Temperatur am Austritt direkt zu messen. Eine Temperaturbestimmung gelang nur mit einigem Abstand zum rauchenden Krater Drachenschlund. Die mit dem Wasserstoffisotop - Geothermometer bestimmte Temperatur von 299 °C ist daher eine gute Möglichkeit die Temperaturbedingungen am Austritt zu charakterisieren.

Methan

Auch das in den Fluiden gelöste Methan enthält Wasserstoff, der mit anderen wasserstoffhaltigen Molekülen im isotopischen Gleichgewicht steht. Da jedoch der Fraktionierungsfaktor α beim Methan / Wasser Gleichgewicht nur sehr gering auf Temperaturänderungen reagiert (Horibe und Craig, 1995), verursacht die Messungenauigkeit

6.2 Die Isotopenverhältnisse und Geothermometrie

im Isotopenverhältnis von Methan und Wasser einen zu hohen Fehler in der Temperatur. Für das Methan / Wasserstoff Thermometer gilt dies jedoch nicht. So lässt sich ebenso wie für den Wasserstoff / Wasser Austausch die Gleichgewichtstemperatur bestimmen.

Tabelle 6.5 zeigt die gemessenen Isotopenverhältnisse von Wasserstoff und Methan, sowie die daraus berechnete isotopische Temperatur und die gemessene Austrittstemperatur.

Tabelle 6.5: Vergleich der Isotopenverhältnisse des Wasserstoffs und des Wasserstoffs von Methan und den berechneten und gemessenen Temperaturen verschiedener Quellen.

Quelle	$\delta \text{ } ^2\text{H}_{(\text{CH}_4)}$ [‰ vs. SMOW]	$\delta \text{ } ^2\text{H}_{(\text{H}_2)}$ [‰ vs. SMOW]	Fahrt	T_{Isotop}^a ($\text{CH}_4 - \text{H}_2$) [°C]	T_{gemessen} [°C]	T_{Isotop}^a ($\text{H}_2 - \text{H}_2\text{O}$) [°C]
Irina 1	-124	-577	M64/2	123	123 kleine Öffnung 188 große Öffnung	136
Anna Luise	-122	-417	M64/2	277	205	287
Turtle Pits	-132	-354	M64/1	370	405	370
Wideawake	-284	-388	M68/1	550	19	323
Nibelungen	-132	-407	M68/1	297	175	299

^aberechnet nach Horibe, siehe Kapitel 2.3

Die berechneten Temperaturen stimmen im selben Maße mit den gemessenen Austrittstemperaturen überein, wie die des Wasserstoff / Wasser Geothermometers. Die überdurchschnittliche Abweichung zwischen gemessener und berechneter Temperatur im Wideawake Muschelfeld muss besonders betrachtet werden. Zwar kann auch im Wasserstoff / Wasser Thermometer mit 323 °C eine höhere Temperatur als die Austrittstemperatur von 19 °C berechnet werden (s.o.), die unwahrscheinlich hohe Temperatur von 550°C muss aber auf das sehr niedrige Isotopenverhältnis vom Wasserstoff des Methans zurückgeführt werden. Dies kann ein Hinweis auf eine zusätzliche Methanquelle, etwa methanogene Mikroorganismen, sein, die das $\delta \text{ } ^2\text{H}_{(\text{CH}_4)}$ prägt. Auch der niedrigere $\delta \text{ } ^{13}\text{C}$ - Wert des Methans der Wideawakeproben ist ein Indiz dafür (siehe Tabelle 5.6).

Die Temperatur am Nibelungensmoker Drachenschlund gleicht der des Wasserstoff / Wasser Thermometers und ist eine bessere Temperaturbestimmung als die Sensormessung, die nur mit großem Abstand zur Austrittsstelle durchgeführt werden kann und deshalb einen für die Austrittstemperatur zu geringen Wert liefert.

6.2.2 Kohlenstoffisotope

Abbildung 6.4 zeigt die isotopische Signatur von verschiedenen natürlichen Methanquellen nach Whiticar (1999).

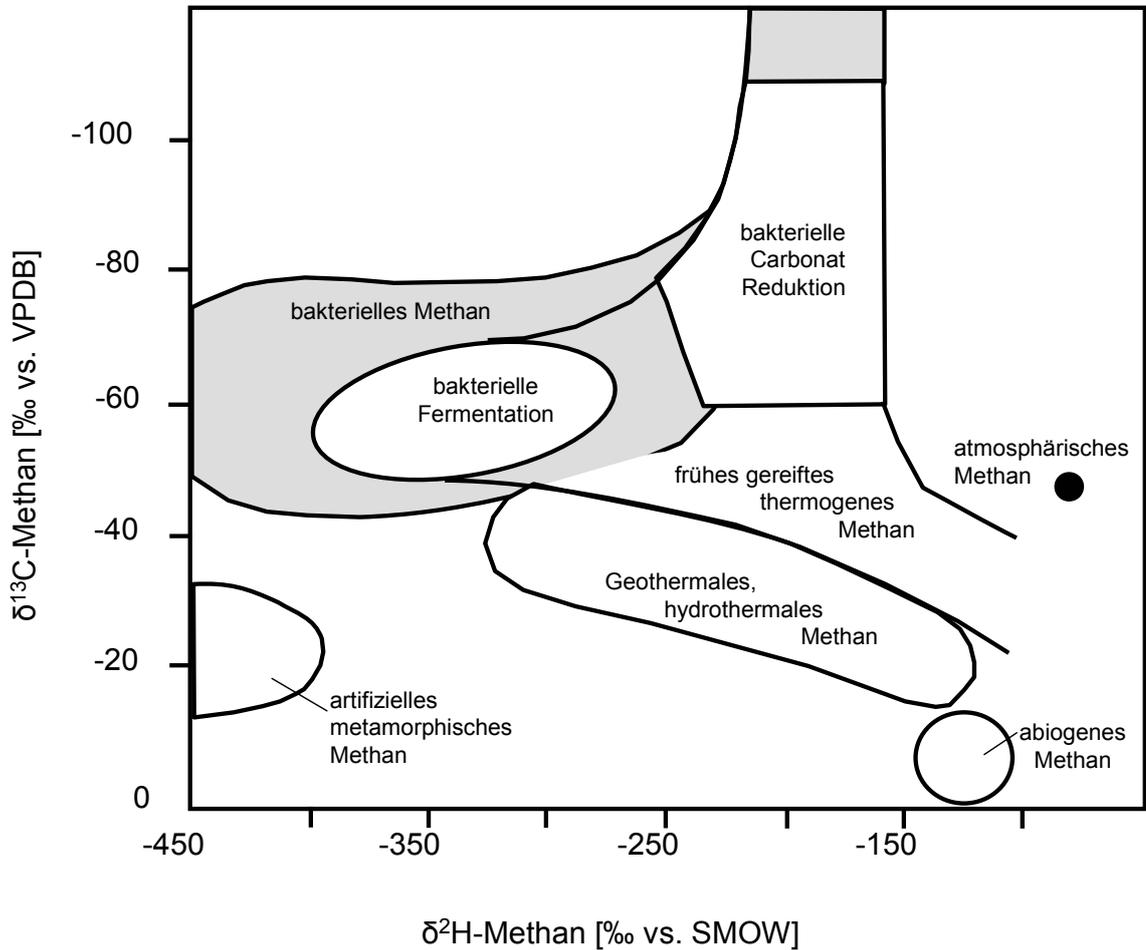


Abbildung 6.4: Isotopische Signatur bekannter Methanquellen, nach Whiticar 1999.

Das isotopische Verhältnis $\delta^{13}\text{C}$ erstreckt sich von -120 bis circa 0 ‰ vs. PDB. Dabei weist biogenes Methan ein geringeres Verhältnis (kleiner -45 ‰) auf als thermogenes Methan, $\delta^{13}\text{C}$ über -55 ‰. Whiticar beschreibt hydrothermales Methan von -45 bis -15 ‰ und abiogenes Methan von -15 bis 0 ‰. Die in dieser Untersuchung ermittelten Isotopenverhältnisse reichen von -39,5 bis -3,4 ‰. Jedoch ist die Verteilung der gemessenen Werte nicht homogen, sondern korreliert stark mit der Art der Quelle.

In Tabelle 6.6 sind Bereiche der $\delta^{13}\text{C}$ - Werte aufgeführt und die Quellen in denen diese Werte gemessen werden.

Tabelle 6.6: Vergleich der gemessenen Isotopenverhältnisse des Methankohlenstoffes verschiedener Quellen.

13C-Bereich [‰vs. PDB]	Quellen	Typ der Quelle
-3,4 bis -3,9	TurtlePits M1 + M2	heiß, kochend, Raucher
-6,9 bis -6,5	Comfortless Cove Sister- speak, TurtlePits One Boat	heiß, kochend, Raucher
-9,2 bis -13,7	Logatschev, Red Lion, Nibelungen	heiß, Raucher
-13,5	Comfortless Cove Golden Valley	warm, diffus, Muschelbett
-27,9 bis -39,5	Lilliput	warm, diffus, Muschelbett, schimmerndes Wasser

Man sieht, dass die niedrigen δ Werte des Methankohlenstoffs bei warmen Quellen dominieren. Sehr heiße und kochende Systeme, die phasensepariert sind, zeigen sehr schweres Methan mit Isotopenverhältnissen bis zu -3 ‰. Für das einzige Gebiet, bei dem Literaturdaten zur Verfügung stehen, Logatschev, zeigt Tabelle 6.1, dass sich die hier gemessenen $\delta^{13}\text{C}$ Werte nur wenig verändern. Die Isotopenwerte der Quellen liegen zwischen -9,2 und -13,7 ‰ vs. PDB gemessen werden. In diesem Bereich liegt auch der von Charlou et al. (2002) angegebene Wert (-13,7 ‰ vs. PDB).

Im Allgemeinen gilt, wie auch beim Wasserstoff, dass sich der Kohlenstoff im isotopischen Gleichgewicht mit den Komponenten befindet, mit denen das Methan in einem chemischen Gleichgewicht steht. Da das Methan durch eine Reaktion vom Fischer - Tropsch Typ aus Kohlendioxid entsteht und dieses in höchster Konzentration aller kohlenstoffhaltiger Komponenten im hydrothermalen Fluid vorhanden ist, kann, unter Annahme eines Gleichgewichtes, wiederum eine Temperatur aus dem Fraktionierungskoeffizienten CH_4/CO_2 berechnet werden. Jedoch ist die Reaktionsgeschwindigkeit auch bei Temperaturen um 400°C bedeutend langsamer als die des Wasserstoff / Wasser - Austausches und daher repräsentiert die isotopische Kohlenstoff Temperatur nicht die Austrittstemperatur der Quelle, sondern die einer früheren Periode der Gasentstehung. In einem offenen System, in dem das Fluid durch einen Wärmegradienten (z.B. 1200°C, geschätzte Temperatur einer Magmaintrusion, bis 400°C, Austrittstemperatur (Jupp und Schultz, 2000)) fließt, entsteht Methan zunächst bei einer hohen Temperatur. Dabei stellt sich das Isotopenverhältnis R_{CH_4} ein, das durch den temperaturabhängigen Fraktionierungsfaktor ϵ_T im Verhältnis zum Isotopenver-

hältnis des Kohlendioxids R_{CO_2} gegeben ist. Mit dem Aufsteigen des Fluides nimmt seine Temperatur ab. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Fischer - Tropsch Reaktion korreliert mit der Temperatur und nimmt daher ebenfalls ab. So lange die Reaktionsgeschwindigkeit hoch genug ist, um das isotopische Gleichgewicht herzustellen, ist R_{CH_4} abhängig von der Temperatur.

Die Frage bis zu welcher Temperatur die Reaktionsgeschwindigkeit schnell genug ist, hängt zum einen von der Verweildauer des Fluides bei der entsprechenden Temperatur, und somit von der Fließgeschwindigkeit durch den Temperaturgradienten, und zum anderen vom Ausmaß und der Effektivität einer stattfindenden Katalyse der Fischer - Tropsch Reaktion ab. Die Katalyse der Reaktion an z.B. Ni-Fe oder Cr haltigen Mineraloberflächen, hat einen großen Einfluss auf die Kinetik und ermöglicht erst eine signifikante Fischer - Tropsch Synthese des Methans (Horita, 2001; Foustoukos und Seyfried, 2004).

Über die Gesamtverweildauer der Fluide berichten Kadko et al. (2007), am Beispiel von Quellen auf der Reykjanes Halbinsel und vom Juan de Fuca Ridge (Kadko und Butterfield, 1998), mit Hilfe von ^{228}Ra zu ^{226}Ra Isotopenverhältnis. ^{228}Ra ist ein Radioisotop, das mit einer Halbwertszeit von 5,7 a zerfällt, während ^{226}Ra stabiler ist und eine Halbwertszeit von 1622 a hat. Aus dem Verhältnis der Isotope im Basalt und in den Fluiden läßt sich die Verweildauer des Fluids vom Zeitpunkt der ersten Wasser / Gesteinsreaktion bis zum Austritt berechnen. In den untersuchten Hydrothermalsystemen auf der isländischen Halbinsel beträgt die Verweildauer des Fluids weniger als 5 a und am Juan de Fuca Rücken weniger als 3 a. Hussain et al. (1995) berechnen auf Basis von ^{210}Po und ^{210}Pb eine geringere Verweildauer von nicht mehr als 30 Tagen für Hydrothermalsysteme am Juan de Fuca Rücken. Numerische Simulationen von Coumou et al. (2008) zeigen jedoch eine Residenzzeit der hydrothermalen Fluide von ca. 3 a.

In dieser Zeitspanne ist das Erreichen des isotopischen Gleichgewichtes möglich. Nach Giggenbach (1997) erreicht ein System mit Kohlendioxid und Methan sein chemisches Gleichgewicht 400-mal schneller als sein isotopisches Gleichgewicht. Für das chemisch Gleichgewicht kann man, basierend auf der Aktivierungsenergie von 85kJ/mol (Zimmerman und Bukur, 1990) für eine Reaktion, die mit Eisenphasen katalysiert wird, eine Reaktionshalbwertszeit von $2 * 10^{-4}$ a bei 1200°C berechnen. Dies ist eine konservative Abschätzung, die eine bessere Katalyse durch freie Übergangsmetalle nicht berücksichtigt. Die geschätzte Halbwertszeit für das isotopische Gleichgewicht

wäre demnach 0,08 a bei 1200°C. Für die Austrittstemperatur von ca. 400°C ergibt sich jedoch eine Halbwertszeit von 320 a. Dies zeigt, dass die isotopische Kohlenstoffaustauschtemperatur nicht die Austrittstemperatur reflektieren kann.

Die Flussgeschwindigkeit der Fluide hängt von der natürlichen und daher charakteristischen Gegebenheiten des Hydrothermalfeldes ab (Insbesondere von der Gestalt des Kluftsystemes). Dabei wird eine Geschwindigkeitsdifferenz zwischen absteigendem Fluid, das sich aufgeheizt, und aufsteigendem Fluid, welches sich dabei abkühlt, erwartet (Jupp und Schultz, 2000). Da der Fluss beider gleich sein muss, korreliert die Flussgeschwindigkeit mit der Fläche der Wassersäule in der das Fluid ab bzw. aufsteigt. Über das absteigende Fluid ist wenig bekannt, aber es wird vermutet (Kadko et al., 2007), dass die Fläche größer ist als die eines fokussiert aufsteigenden Fluides einer heißen Quelle. Daher ist die Flussgeschwindigkeit absteigender Fluide geringer und die Aufenthaltszeit beim Aufheizen höher als bei einem aufsteigenden und sich dabei abkühlenden Fluid. Dessen Austrittsgeschwindigkeit wurde von Ramondenc et al. (2006) an schwarzen Rauchern am EPR gemessen und betrug 0,1 bis 0,3 m/s. Rona und Trivett (1992) geben für fokussierte Quellen an einem axialen Vulkan am Juan de Fuca Ridge 0,2 bis 0,9 m/s an.

Unter Annahme vergleichbarer Werte würden die Fluide von Turtle Pits z.B. 3 - 25 min für den Aufstieg aus der hydrothermalen Reaktionszone brauchen. Nimmt man weiter an, dass der Austritt fokussiert stattfindet, d.h. dass die aufsteigende Wassersäule einen größeren Durchmesser als die Austrittsstelle hat, steigen diese Werte entsprechend an. Große Änderungen sind jedoch nicht zu erwarten, da die Größe der Klüfte begrenzt ist.

Bei heißen fokussierten Quellen führt also der schnelle Aufstieg des Fluids zu einer relativ schnellen Temperaturänderung und dies zusammen mit einer gegenüber der Reaktionszone verringerten Oberfläche, die potentiell katalytisch aktiv ist, zu einer signifikanten Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit.

Unter der Bedingung, dass die Reaktionsgeschwindigkeit zu gering wird, um einen Gleichgewichtszustand zu erreichen, kann das neu entstehende Methan kinetisch fraktionieren (McCollom und Seewald, 2006). Gleichzeitig kann schon vorhandenes und unter anderen Bedingungen entstandenes Methan nicht mehr das isotopische Gleichgewicht erreichen. Dies führt dazu, dass die isotopische Temperatur des Kohlenstoffaustausches im Temperaturgradienten nicht mit der Umgebungstemperatur übereinstimmt. Die isotopische Temperatur ist daher nicht nur vom Temperaturfeld abhängig,

sondern ebenso von der Verteilung und der Fläche des Katalysators und von der Fließgeschwindigkeit im Temperaturgradienten.

Die Temperaturberechnung ist jedoch nur anwendbar, wenn es außer der CO_2 / CH_4 - Reaktion keine Veränderung des Isotopenwertes von Methan oder Kohlendioxid mehr gibt. Zusätzliche Methanproduktion oder Methanverbrauch durch Mikroorganismen (siehe Diskussion 6.1) oder sonstiger Fraktionierung der Isotopenverhältnisse von Methan oder Kohlendioxid verfälscht die Temperaturberechnung.

Neben der biologischen Fraktionierung der hydrothermalen Gase wird hier auch die Möglichkeit einer physikalischen Fraktionierung bei einer Phasenseparation hinsichtlich der Auswirkung auf die isotopische Temperaturbestimmung untersucht. Hydrothermale Fluide können charakteristische Merkmale aufweisen, die durch eine Phasenseparation erklärt werden können (Butterfield et al., 1990). Diese tritt auf, wenn das Fluid über den Siede- oder den kritischen Punkt hinaus erhitzt wird und sich die Komponenten des Fluids in verschiedenen Stoffmengenanteilen in der Flüssig- und in der Gasphase verteilen. Analoges gilt für den Phasenübergang vom überkritischen Fluid zur kondensierten Brinephase, der oberhalb des kritischen Punktes stattfindet. Werden diese gemeinsam am Siedepunkt vorliegenden Phasen in einem offenen System getrennt, spricht man von einer Phasenseparation. Wenn sich die hydrothermalen Gase während des Prozesses vollständig in eine Phase begeben, kann es zu keiner Fraktionierung kommen. Nur bei einer Verteilung auf beide Phasen treten Fraktionierungen auf.

Entstehen durch die Phasenseparation aus einem Fluid eine Dampf- und eine Flüssigphase, so hat letztere eine höhere Salinität, da Salz einen höheren Siedepunkt als Wasser hat. Die Gaslöslichkeit dieser Sole ist reduziert. Da die Gase einen niedrigeren Siedepunkt als Wasser haben, gehen diese bevorzugt in die Dampfphase. Eine gleichmäßige Verteilung auf die beiden Phasen findet also nicht statt, was die Möglichkeit einer Fraktionierung stark einschränkt.

Auswirkungen auf die Fraktionierung der ^{13}C - Werte zwischen Kohlendioxid und Methan kann die Phasenseparation auch nur haben, wenn die Verteilung der hydrothermalen Gase auf die entstehenden Phasen unterhalb der Temperatur stattfindet, bei der sich ein isotopisches Gleichgewicht einstellt. Oberhalb dieser Temperatur bestimmt diese wieder das isotopische Gleichgewicht in der separierten Phase.

Um einen möglichen Einfluss auf die isotopische ^{13}C - Temperatur für den Fall zu untersuchen, dass der Gasgehalt der abgetrennten Brinephase nicht Null ist und sich

das isotopische Gleichgewicht in der aufsteigenden Vaporphase z.B. wegen einer zu hohen Flussgeschwindigkeit nicht wieder einstellt (siehe oben), muss man die Fraktionierungen ϵ von CO_2 und CH_4 beim Phasenübergang betrachten.

Generell sollten die schwerere Isotopenspezies eine höhere Löslichkeit haben, da in Lösung ein zusätzlicher energetischer Freiheitsgrad existiert (die Schwingung des Gesamtmoleküls). Allerdings kann die Bindungsenergie der leichteren Isotopenspezies größer sein als die der schweren Isotopenspezies. Dies kann dann zur Umkehrung der „normalen“ Fraktionierung führen. Für gasförmiges und in Wasser gelöstes CO_2 wurde diese Umkehrung der Fraktionierung von Vogel et al. (1970) für niedrige Temperaturen gezeigt. Für steigende Temperaturen nimmt ϵ_{CO_2} jedoch zu. Für CH_4 gilt die „normale“ Fraktionierung. $^{13}\text{CH}_4$ ist besser wasserlöslich als $^{12}\text{CH}_4$ (Fuex, 1980). Hier wird ϵ_{CH_4} mit steigender Temperatur kleiner und geht gegen null.

Für die isotopische ^{13}C - Temperaturbestimmung ist der Fraktionierungsfaktor $\alpha = \frac{R_{\text{CO}_2}}{R_{\text{CH}_4}}$ wichtig, also betrachtet man für den Phasenübergang:

$$\alpha' = \frac{\alpha_{\text{gas}}}{\alpha_{\text{flüssig}}} = \frac{\epsilon_{\text{CO}_2} + 1}{\epsilon_{\text{CH}_4} + 1}$$

Für niedrige Temperaturen (bis mindestens 60°C) des Phasenübergangs ist ϵ_{CO_2} negativ (Vogel et al., 1970) und ϵ_{CH_4} positiv (Fuex, 1980), daraus folgt ein $\alpha' < 1$, d.h. die isotopische Temperatur würde durch die Phasentrennung sinken. Mit steigender Temperatur am Ort der Phasentrennung geht ϵ für beide Moleküle gegen Null und α' gegen 1. Dies bedeutet, dass die Phasentrennung, unter Annahme einer Gleichgewichtsfractionierung beim Phasenübergang, keine relevante Veränderung der isotopischen Temperatur bewirkt, da sie bei relativ hohen Temperaturen stattfindet.

Die Möglichkeit einer kinetischen Fraktionierung, die bei hohen Flussgeschwindigkeiten und langsamer Reaktionsgeschwindigkeit auftreten könnte, und die die Fraktionierung ϵ der Gase verkleinert, da sich die leichtere Spezies aufgrund der höheren Stoßfrequenz schneller in Wasser löst als die schwere Spezies (die Stoßfrequenz ist antiproportional zu $\sqrt{\text{Masse}}$), muss wegen der hohen Temperatur als unwahrscheinlich erachtet werden (Fuex, 1980).

Die obigen Überlegungen zusammenfassend kann man den Schluß ziehen, dass die Phasenseparation für die Funktionalität des Geothermometers keinen oder einen nur sehr geringen Einfluss hat. Insgesamt ist die Verwendung des Kohlenstoffisotopenaustausch - Geothermometers nur bei Hochtemperatursystemen sinnvoll, da nur dort das

isotopisch Gleichgewicht in der Residenzzeit des Fluides erreicht wird. Gleichzeitig verhindert die hohe Temperatur eine biologische Fraktionierung, während die Fraktionierung durch eine mögliche Phasentrennung sehr gering ist. Da die Aufstiegs- geschwindigkeit bei heißen Quellen hoch ist, zeigt das Geothermometer die Temperatur in der Reaktionszone unmittelbar vor dem Aufstieg des Fluides an. Informationen über das „ursprüngliche“ Isotopenverhältnis, i.e. bei der Entstehung, des Methans gehen aber durch den Kohlenstoffisotopenaustausch verloren. Bei warmen Hydrother- malsystemen wird, wenn auch in der Reaktionszone die Temperatur zu gering ist, das isotopische Gleichgewicht nicht erreicht. Außerdem können Mikroorganismen die Iso- topenverhältnisse stark verändern. Daher ist eine Anwendung des Geothermometers nicht sinnvoll. Dafür kann aber das Isotopenverhältnis Hinweise auf die Entstehung des Methans geben.

6.2.3 Fehlerrechnung Geothermometer

Die Berechnung der Temperatur basiert auf den gemessenen Isotopenverhältnissen. Diese sind als Messwerte mit einem Fehler behaftet. Dieser pflanzt sich fort und er- zeugt unterschiedlich große Fehler in der Temperatur. Aus der Gleichung (2.14) für die Temperaturabhängigkeit des Fraktionierungsfaktors von Kohlenstoff zwischen Me- than und Kohlendioxid (siehe Kapitel 2.3)

$$1000 \log(\alpha) = \frac{15250}{T} + \frac{2432000}{T^2} - 9.56$$

ergibt sich, mit $\alpha = \frac{R_{CO_2}}{R_{CH_4}}$ und einem mittleren $\delta_{CO_2} = 2 \text{ ‰}$ vs. PDB folgende Beziehung zwischen δ_{CH_4} und der Temperatur:

Der Fehler, der sich aus dem Messfehler von $\pm 1 \text{ ‰}$ für δ_{CH_4} und δ_{CO_2} aus der Fehlerfortpflanzung ergibt, wird in Abbildung 6.6 dargestellt. Der relative Fehler, siehe Abbildung 6.7, ist nicht konstant und nimmt mit steigendem $\delta^{13}C$ oder steigender Temperatur zu. Für hohe Temperaturen ergibt sich somit ein relativer Fehler von bis zu 11,5%.

Für die Temperaturbestimmung mit dem Wasserstoff - Wasser oder dem Wasserstoff - Methan Thermometer sind die Fehler, die auf einer Messungenauigkeit von 5 ‰ vs. SMOW für die Wasserstoffisotopenverhältnisse beruhen, in der Größenordnung von 4,5 - 6,5 %.

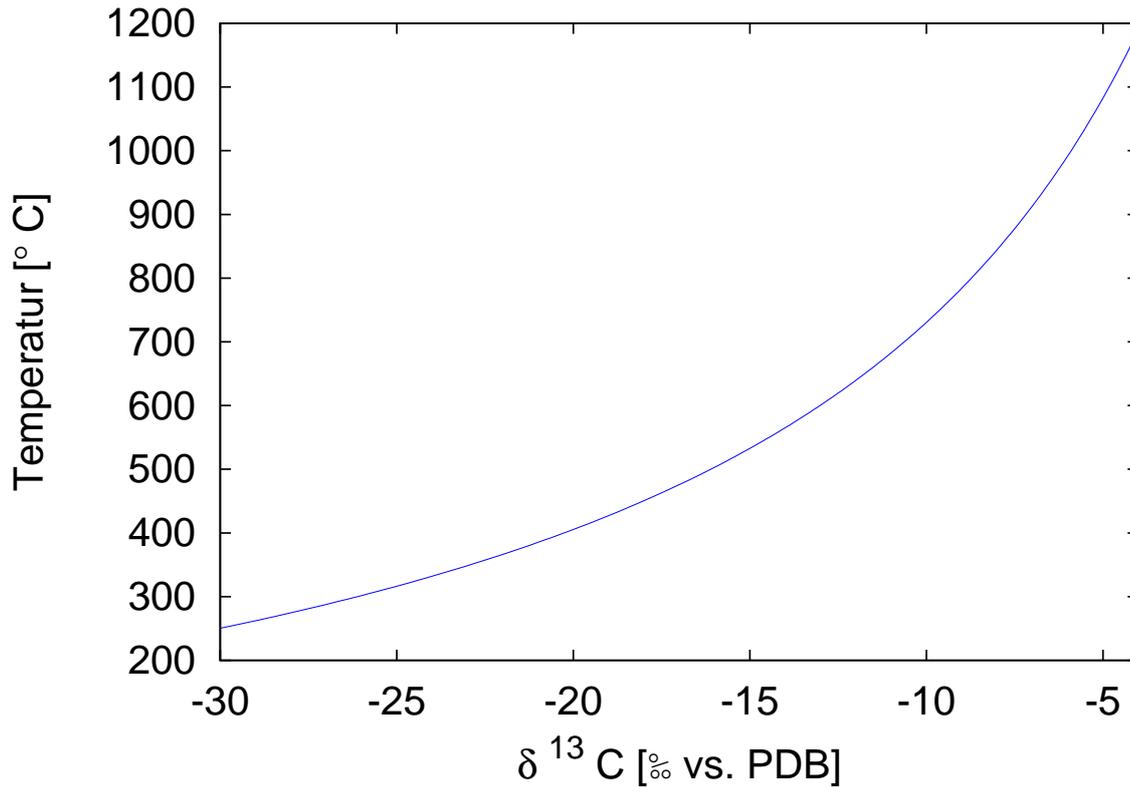


Abbildung 6.5: Diagramm der Temperatur gegen $\delta^{13}\text{C}_{\text{Methan}}$, mit $\delta^{13}\text{C}_{\text{Kohlendioxid}} = 2$ ‰ vs. PDB

6.3 Vergleich der untersuchten Hydrothermalfelder

Tabelle 6.7 zeigt die ermittelten ^{13}C - Temperaturen der in dieser Arbeit untersuchten Quellen.

Der Messfehler der Kohlenstoffisotopenverhältnisse beträgt ± 1 ‰. Der sich daraus ergebende relative Fehler in der Temperatur hängt von der Höhe der Isotopenverhältnisse selber ab und schwankt zwischen 4 und 11,5 % (siehe Kapitel 6.2.3).

Für das Logatchev Feld lässt sich eine relative Einheitlichkeit der verschiedenen Quellen in Bezug auf die isotopische Temperatur feststellen. Die Isotopenwerte entsprechen mit guter Übereinstimmung den Daten von Charlou et al. (2002). Zu beobachten ist, dass sich die isotopische Temperatur zwischen dem Irina II Smoker (751°C) und dem Irina II Muschelbett (692°C) unterscheidet. Dies kann ein Anzeichen für eine Veränderung der Isotopenverhältnisse durch biologische Fraktionierung sein.

Die höchsten Temperaturen wurden an den Fluiden von Turtle Pits und Sisters-

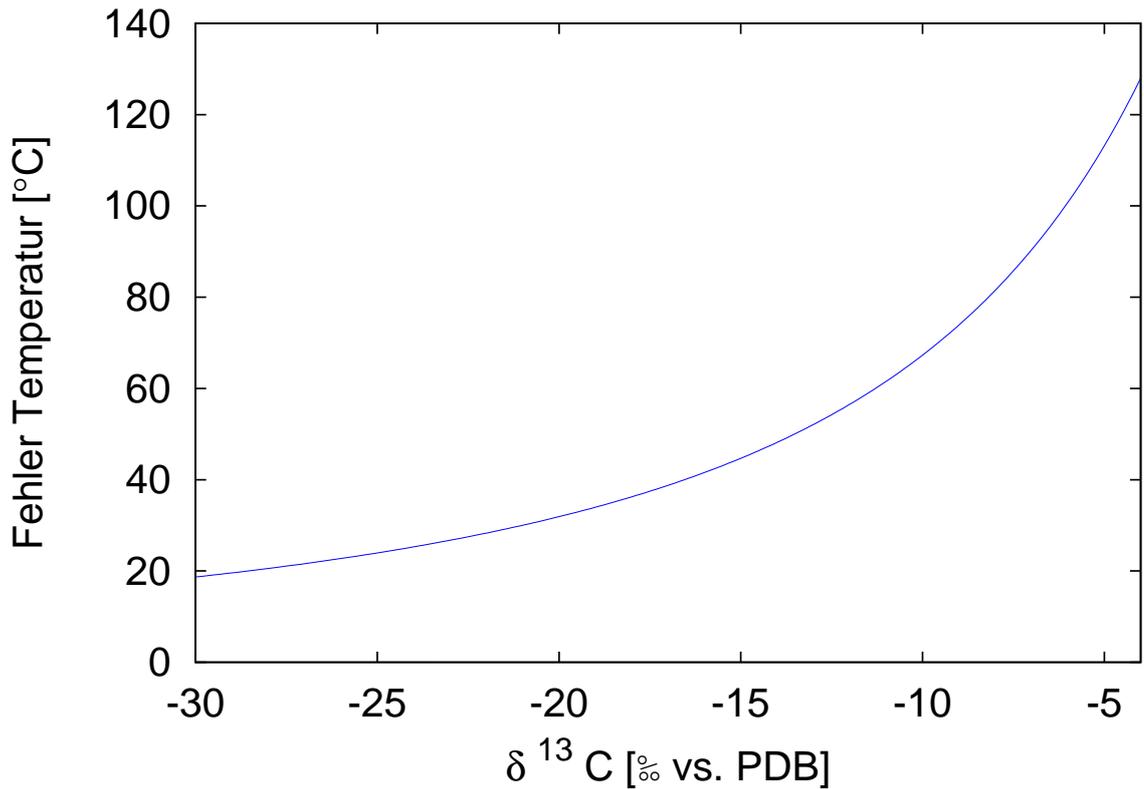


Abbildung 6.6: Diagramm des absoluten Fehlers des isotopischen Kohlendioxid / Methan Thermometers gegen $\delta^{13}\text{C}$

peak gemessen, die bei der Beprobung am Smoker Blasenbildung zeigten, vermutlich durch das Vermischen überkritischer Phasen (Koschinsky et al., 2008). Die hohen isotopischen Temperaturen weisen darauf hin, dass sich der isotopische Zustand trotz der Abkühlung auf 400 °C nicht stark verändert hat gegenüber der deutlich höheren Temperatur in der hydrothermalen Reaktionszone. Verantwortlich dafür kann eine hohe Flussgeschwindigkeit des aufsteigenden Fluides sein (siehe Kapitel 6.2.2). Dies ist plausibel, da die vermutete Fläche des Einzugsgebietes größer ist als die Fläche der aufsteigenden Fluide (Jupp und Schultz, 2000). Daraus resultiert eine hohe Aufenthaltsdauer beim Aufheizen und bei den hohen Temperaturen in der hydrothermalen Reaktionszone. Eine Durchmischung mit Seewasser unter dem Meeresboden scheint wegen der hohen Austrittstemperatur nicht stattzufinden. Dies kann dadurch erklärt werden, dass Zuflüsse von Seewasser zum aufsteigenden Fluid eine Präzipitation von Mineralen zur Folge hätten, die den Zufluss zusetzen und somit unterbinden würden. Auch die fluidchemischen Untersuchungen zeigen keine Seewassereinmischung. Somit

6.3 Vergleich der untersuchten Hydrothermalefelder

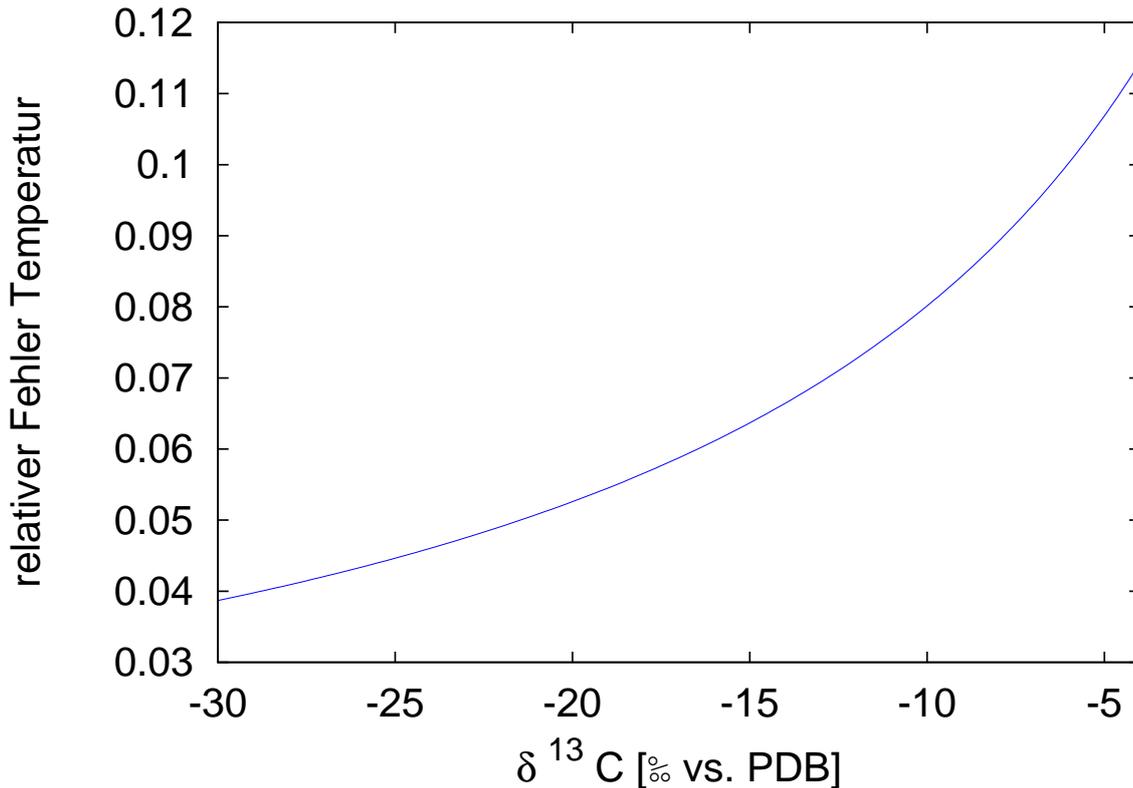


Abbildung 6.7: Diagramm des relativen Fehlers des isotopischen Kohlendioxid / Methan Thermometers gegen $\delta^{13}\text{C}$

stellt die isotopische Temperatur des ^{13}C Austausches eine gute Näherung für die Temperatur der hydrothermalen Reaktionszone dar. Die Turtle Pits- und die Sisterspeakquelle sind gute Beispiele für den Fall eines schnell aufsteigenden Fluides, dass isotopisch noch den thermischen Zustand in der Reaktionszone widerspiegelt (siehe Kapitel 6.2.2).

Die diffuse Golden Valley - Quelle, die sich in unmittelbarer Nähe zum Sisterspeak Smoker befindetet, zeigt eine deutlich tiefere Temperatur (652°C). Eine Erklärung dafür ist neben einer möglichen Mikroorganismenaktivität unter dem Meeresboden, dass das Fluid langsamer aufsteigt, und somit mehr Zeit zum „isotopischen Abkühlen“ bleibt. Zum Einen kann das Fluid bevor es mit Meereswasser vermischt wird durch die geringere Flussgeschwindigkeit einer diffusen Quelle stärker induktiv abkühlen. Zum Andern kann sich das isotopische Gleichgewicht auf die abnehmende Temperatur in einem größeren Maße einstellen, da das Fluid langsamer aufsteigt. Des Weiteren wird die Gleichgewichtseinstellung dadurch begünstigt, dass es in diffusen Systemen eine

6 Diskussion

Tabelle 6.7: $\delta^{13}\text{C}$ - Werte und Temperaturen der untersuchten Hydrothermalsysteme.

Quelle	$\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$	T_{Isotop}^b
	[‰ vs. PDB]	(Endmember) ^a [‰ vs. PDB]	[°C]
Charlou et al. 2002			
”Logatchev”	-13,6	-4,3	668
Logatchev M64-2			
Annaluise	-9,9	-0,87 ^c	610 ^c
Irina I	-12,5	-2,2 ^c	627 ^c
Irina II	-11,5	-3,9	751
Irina II - Muschelbett	-12,7	-3,9	692
Site B	-13,7	-3,4	720
Quest	-12,4	-4,9	760
Südatlantik M68-1			
Turtle Pits - TwoBoats	-3,9	-2,0	1203
Comfortless Cove - Sisters Peak	-6,5	-3,8	1112
Comfortless Cove - Golden Valley	-13,5	-3,8	652
Red Lion - Tannenbaum	-13,8	0,2 ^c	531 ^c
Nibelungen - Drachenschlund	-14,0	-1,13	537
Wideawake	-26,2	0,8 ^c	264 ^c
Lilliput	-36,9	0,7 ^c	162 ^c
Lustrock	-38,8	0,7 ^c	149 ^c
Limtoc	-27,9	0,4 ^c	248 ^c

^aberechnet auf Grundlage der Daten von M.Peters und H.Strauss (Universität Münster)

^bberechnet nach Richet, siehe Kapitel 2.3

^ckeine Endmemberberechnung möglich

größere Oberfläche im Kluftsystem gibt, an der die isotopische Austauschreaktion katalysiert stattfinden kann. Nach den in Kapitel 6.2.2 vorgestellten Überlegungen führt das zu einem Absinken der isotopischen Temperatur gegenüber der in der hydrothermalen Reaktionszone.

Der Tannenbaum Raucher im Red Lion - Feld hat eine isotopische Temperatur von 531 °C. Diese basiert aber auf nicht korrigierten CO₂ Daten. Jedoch entspricht die gegenüber Turtle Pits und Sisterspeak niedrigere Temperatur einer ebenfalls niedrigeren Austrittstemperatur. Außerdem zeigt die chemische Analyse der Fluide, dass es zu keiner Phasenseparation gekommen ist. Dies bestätigt die Annahme einer vergleichsweise niedrig temperierten Reaktionszone.

Die isotopische Kohlenstoff Temperatur der Drachenschlund Quelle ist im Vergleich zu den meisten anderen fokussierten Quellen relativ niedrig (537°C). Schmidt et al. (2008) gibt eine noch niedrigere Temperatur von 407°C für die Fluide an. Die ebenfalls periodotitisch geprägten Quellen im Logatchevfeld zeigen höhere Temperaturen (692-760°C). Die Flussgeschwindigkeit des austretenden Fluids wird von Melchert et al. (2008) mit 0,2 m/s für einen Krater mit 0,5 m Durchmesser angegeben. Da sich der Krater möglicherweise nach unten hin verjüngt wäre die Fluidgeschwindigkeit im

6.3 Vergleich der untersuchten Hydrothermalfelder

Kluftsystem höher. Keir et al. (2008) schätzen die Flussgeschwindigkeit auf 1 m/s. Die geringe Silizium Konzentration (8 $\mu\text{mol} / \text{L}$) verweist auf eine hydrothermale Reaktionszone, die nicht tief liegt (zum Vergleich Turtle Pits: 11 $\mu\text{mol} / \text{L}$, ca. 150m tiefe Reaktionszone). Dieses und die hohe Flußgeschwindigkeit lassen nach den in Kapitel 6.2.2 gemachten Überlegungen vermuten, dass die isotopische Temperatur etwa die der Reaktionszone entspricht. Die eher niedrige Temperatur von 537°C wird auch durch geologische und tektonische Gegebenheiten gestützt, die eine „Restwärme“ einer früher aktiven Zone östlich von Drachenschlund als Energiequelle hinweisen (Melchert et al., 2008). So zeigt die geringe ^3He - Konzentration keine aktuelle magmatische Aktivität an und der geringe Wärmeausstoß des Nibelungenfeldes stimmt mit der Theorie einer entfernten, möglicherweise versiegenden Wärmequelle gut überein.

Das Wideawake Muschelfeld zeigt eine deutlich kühlere isotopische Temperatur als die benachbarte Turtle Pits Quelle. Dies kann wie bei anderen diffusen Feldern sowohl an der geringeren Aufstiegs geschwindigkeit der Fluide, als auch an der vorkommenden Biosphäre liegen. Zudem muss der berechnete Wert als kritisch betrachtet werden, da aufgrund des geringen Endmembergehaltes der Probe keine Korrektur für das CO_2 Isotopenverhältnis berechnet werden konnte.

Die Lilliput Quellen ähneln isotopisch dem Wideawake Muschelfeld. Auch hier kann wegen der Besiedlung mit Muscheln und Bakterienmatten ein biologischer Einfluss auf den $\delta^{13}\text{C}$ - Wert des Methans vermutet werden. Dafür sprechen die niedrigen Isotopenverhältnisse zwischen -27,9 und -38,8 ‰ vs. PDB und die daraus berechneten niedrigen Temperaturen (162 - 248°C). Diese basieren aber auf nicht Endmember korrigierten $\delta^{13}\text{C}$ - Werten des Kohlendioxids und sind daher nur schwer zu vergleichen. Neben den schon genannten Effekten des mikrobiellen Umsatzes und der langsameren Flussgeschwindigkeit in diffusen Hydrothermalsystemen, kann hier noch die besonders dicke Erdkruste im A3 - Segment die niedrigen Isotopentemperaturen erklären. Die zwischen 11 und 10 km dicke Kruste (Bruguier et al., 2003; Minshull et al., 1998) könnte eine Magmalinse enthalten, die nach Modellen tiefer als 5 km liegt (Chen, 2003), und die von eindringendem Seewasser nicht erreicht wird. Die Aufheizung der Fluide im Lilliput Gebiet wird sehr wahrscheinlich von einem vulkanischem Dike geleistet (Haase et al., 2008). Die thermische Energie dieses Dikes reicht jedoch nicht um eine heiße Hydrothermalquelle (>350°C) zu ermöglichen. Dies wird durch die in dieser Arbeit berechnete relativ niedrige Fluid-Temperatur bestätigt.

7 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde untersucht, welche Parameter die Anwendbarkeit der Geothermometer für Wasserstoff, im System Wasserstoff / Methan / Wasser, und Kohlenstoff, im System Methan / Kohlendioxid, bestimmen. Dazu wurden die Hydrothermalsysteme Turtle Pits, Red Lion, Comfortless Cove, Wideawake, Lilliput, Nibelungen und Logatchev untersucht. Analysen der Wassersäule zeigten hydrothermale Prägung, wie erhöhte Konzentration von Wasserstoff und Methan, sowie eine erhöhte Trübe des Seewassers bei schwarzen Rauchern. Diese Untersuchungen führten auch zur Entdeckung des südlichsten bekannten Hydrothermalfeldes im Atlantik, dem Lilliputfeld. Es wurden Messungen der Konzentration und der Isotopensignatur von Wasserstoff und Methan durchgeführt.

Die Hydrothermalsysteme wurden zusätzlich mit Hilfe von weiteren fluidchemischen Daten und geologischen Eigenschaften der Quellen charakterisiert. Aus den Isotopendaten konnte mit Hilfe der Gleichung für die isotopische Gleichgewichtsfraktionierung eine apparente Isotopentemperatur berechnet werden. Es wurde untersucht inwieweit diese apparente Temperatur den realen Temperaturen in den Hydrothermalsystemen entspricht. Beim Wasserstoffthermometer konnte eine gute Vereinbarkeit mit der Austrittstemperatur fokussierter Quellen festgestellt werden. Für diffuse Quellen gilt dies jedoch nicht, da bei diesen häufig eine Vermischung mit Seewasser unterhalb des Meeresbodens stattfindet. Für das Kohlenstoffthermometer kann gezeigt werden, dass die apparente Temperatur nicht der Austrittstemperatur entspricht. Die Ursache dafür ist die deutlich langsamere Reaktionsgeschwindigkeit des Isotopenaustausches im Vergleich zum Wasserstoffthermometer, die ein schnelles Erreichen des isotopischen Gleichgewichtes verhindert. Zusätzlich muss auch noch berücksichtigt werden, unter welchen Bedingungen das isotopische Gleichgewicht erreicht werden kann (Temperatur, Residenzzeit des Fluides) und welchen Einfluss die Dynamik der hydrothermalen Zirkulation hat. Die Ergebnisse der Arbeit zeigen, dass das isotopische Gleichgewicht zwischen Methan und Kohlendioxid bei hohen Temperaturen erreicht wird und dass

der Aufstieg des Fluids schnell gegenüber der isotopischen Austauschreaktion ist. Für Hydrothermalsysteme mit Phasenseparation konnte nachgewiesen werden, dass dieser Prozess keine relevanten Auswirkungen auf die Anwendbarkeit des Kohlenstoffthermometers hat. Daher zeigt das Kohlenstoffthermometer bei heißen Systemen in guter Näherung die letzte erreichte Temperatur in der hydrothermalen Reaktionszone an. Für diffuse Systeme gilt dies jedoch nicht, da das Isotopenverhältnis des Methans durch Methanogenese oder Methanotrophie verändert werden kann.

Mit den obengenannten Ergebnissen konnten die Isotopenverhältnisse des Methans an den verschiedenen Hydrothermalsystemen erklärt werden. Für das Logatchevfeld kann das gemessene Isotopenverhältnis durch eine Gleichgewichtsfraktionierung bei Temperaturen zwischen 720 und 760°C erklärt werden. Abweichungen beim Irina Muschelbett weisen auf zusätzliche biologische Fraktionierung hin. Beim Turtle Pits Raucher Two Boats zeigt das Kohlenstoffthermometer eine ungewöhnlich hohe Temperatur von 1203°C. Auch mit dem für hohe Temperaturen einhergehenden Fehler von ca. ±11 % liegt diese Temperatur in der Größenordnung einer Magmaintrusion, die bei Turtle Pits auch als Wärmequelle vermutet wird.

Ähnlich ist die Situation beim Comfortless Cove Smoker Sisters Peak, bei dem eine Kohlenstoffisotopentemperatur von 1112 °C errechnet wird. In der benachbarten diffusen Golden Valley - Quelle wird eine deutlich geringere apparente Temperatur von 652 °C gemessen. Diese scheint jedoch von der biologischen Fraktionierung beeinflusst zu sein und ist daher nicht repräsentativ für das Hydrothermalsystem. Der Red Lion Smoker Tannenbaum ist mit einer Temperatur von ca. 531 °C, ebenso wie der Nibelungen Smoker Drachenschlund mit 537 °C, deutlich kühler als Turtle Pits.

Das diffuse Wideawakefeld und die Lilliputquellen zeigen ein niedrigeres Kohlenstoffisotopenverhältnis des Methans als die heißen Quellen. Dem entspricht auch eine niedrigere apparente Temperatur (162 - 248°C). Eine Zuordnung der isotopischen Temperatur ist nach den Ergebnissen dieser Arbeit bei diesen Quellen nicht möglich, da es zweifelhaft ist, ob sich dort ein thermodynamisches Isotopengleichgewicht einstellen kann, und ob nicht mikrobiologische Prozesse das Isotopenverhältnis des Methans prägen können. Daher sollten sich die Isotopenverhältnisse gegenüber denen bei der Methanogenese nicht, oder nur wenig verändert haben. Jedoch lassen die Isotopenwerte sowohl die Möglichkeit von biogen- als auch die von abiogen - gebildetem Methan zu. Diese Fragestellung konnte im Rahmen der Untersuchungen dieser Arbeit nicht geklärt werden. Weitere Untersuchungen sind hierzu noch erforderlich, beispielsweise

7 Zusammenfassung

Untersuchungen hinsichtlich der Populationsdichte von methanogenen Mikroorganismen im Meeresboden.

Die Geothermometrie ist eine einzigartige Methode zur Bestimmung von Temperaturen, die nicht in situ zu messen sind. Dies betrifft zum einen die Temperaturen nicht oder nur schwer zugänglicher Orte, wie die hier untersuchten Hydrothermalsysteme und ihre Reaktionszentren. Weitere Beispiele für einen Einsatz von Geothermometern sind vulkanische Systeme oder auch Grundwasseruntersuchungen. Außerdem können durch isotopische Geothermometer Paläotemperaturen rekonstruiert werden, die z.B. für Klimamodellierungen von hohem Wert sind.

Die Wahl eines geeigneten isotopischen Thermometers für eine bestimmte Fragestellung bedingt ein umfängliches Wissen über die stattfindenden isotopischen Prozesse und ihre Kinetik. Erst dieses Wissen ermöglicht die richtige Interpretation der isotopischen Daten und eine Zuordnung der apparenten Temperatur.

Literaturverzeichnis

- Anderson R.N. und Langseth M.G. (1977) Mechanisms of Heat-Transfer through Floor of Indian-Ocean. *Journal of Geophysical Research*, **82**(23), 3391–3409.
- Bardo R.D. und Wolfsberg M. (1976) Theoretical Calculation of Equilibrium-Constant for Isotopic Exchange-Reaction between H₂O and HD. *Journal of Physical Chemistry*, **80**(10), 1068–1071.
- Baross J.A., Lilley M.D. und Gordon L.I. (1982) Is the CH₄, H₂ and CO Venting from Submarine Hydrothermal Systems Produced by Thermophilic Bacteria. *Nature*, **298**(5872), 366–368.
- Berndt M.E., Allen D.E. und Seyfried W.E. (1996) Reduction of CO₂ during serpentinization of olivine at 300 degrees C and 500 bar. *Geology*, **24**(4), 351–354.
- Bischoff J.L. und Dickson F.W. (1975) Seawater-basalt interaction at 200°C and 500 bars: Implications for origin of sea-floor heavy-metal deposits and regulation of seawater chemistry. *Earth and Planetary Science Letters*, **25**(3), 385–397.
- Blumenberg M., Seifert R., Petersen S. und Michaelis W. (2007) Biosignatures present in a hydrothermal massive sulfide from the Mid-Atlantic Ridge. *Geobiology*, **5**(4), 435–450.
- Bogdanov Y.A., Sagalevich A.M., Chernyaev E.S., Ashadze A.M., Gurvich E.G., Lukashin V.N., Ivanov G.V. und Peresyphkin V.I. (1995) Hydrothermal Field 14-Degrees-45'n of Mid-Atlantic Ridge. *Doklady Akademii Nauk*, **343**(3), 353–357.
- Brand W.A. (1996) High precision isotope ratio monitoring techniques in mass spectrometry. *J. Mass Spectrom.*, **31**, 225–235.
- Bruguier N.J., Minshull T.A. und Brozena J.M. (2003) Morphology and tectonics of the Mid-Atlantic Ridge, 7 degrees-12 degrees S. *Journal of Geophysical Research-Solid Earth*, **108**(B2).

- Butterfield D.A., Massoth G.J., McDuff R.E., Lupton J.E. und Lilley M.D. (1990) Geochemistry of Hydrothermal Fluids from Axial Seamount Hydrothermal Emissions Study Vent Field, Juan-De-Fuca Ridge - Subseafloor Boiling and Subsequent Fluid-Rock Interaction. *Journal of Geophysical Research-Solid Earth and Planets*, **95**(B8), 12895–12921.
- Campbell A.C., Palmer M.R., Klinkhammer G.P., Bowers T.S., Edmond J.M., Lawrence J.R., Casey J.F., Thompson G., Humphris S., Rona P. und Karson J.A. (1988) Chemistry of Hot Springs on the Mid-Atlantic Ridge. *Nature*, **335**(6190), 514–519.
- Chadwick W.W. und Embley R.W. (1998) Graben formation associated with recent dike intrusions and volcanic eruptions on the mid-ocean ridge. *Journal of Geophysical Research-Solid Earth*, **103**(B5), 9807–9825.
- Charlou J.L., Donval J.P., Douville E., Jean-Baptiste P., Radford-Knoery J., Fouquet Y., Dapoigny A. und Stievenard M. (2000) Compared geochemical signatures and the evolution of Menez Gwen (37 degrees 50 ' N) and Lucky Strike (37 degrees 17 ' N) hydrothermal fluids, south of the Azores Triple Junction on the Mid-Atlantic Ridge. *Chemical Geology*, **171**(1-2), 49–75.
- Charlou J.L., Donval J.P., Fouquet Y., Jean-Baptiste P. und Holm N. (2002) Geochemistry of high H₂ and CH₄ vent fluids issuing from ultramafic rocks at the Rainbow hydrothermal field (36 degrees 14 ' N, MAR). *Chemical Geology*, **191**(4), 345–359.
- Charlou J.L., Donval J.P., JeanBaptiste P. und Dapoigny A. (1996) Gases and helium isotopes in high temperature solutions sampled before and after ODP Leg 158 drilling at TAG hydrothermal field (26 degrees N, MAR). *Geophysical Research Letters*, **23**(23), 3491–3494.
- Charlou J.L., Fouquet Y., Bougault H., Donval J.P., Etoubleau J., Jean-Baptiste P., Dapoigny A., Appriou P. und Rona P.A. (1998) Intense CH₄ plumes generated by serpentinization of ultramafic rocks at the intersection of the 15 degrees 20 ' N fracture zone and the Mid-Atlantic Ridge. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, **62**(13), 2323–2333.

- Charlou J.L., Rona P. und Bougault H. (1987) Methane Anomalies over Tag Hydrothermal Field on Mid Atlantic Ridge. *Journal of Marine Research*, **45**(2), 461–472.
- Chen Y.J. (2003) Influence of the Iceland mantle plume on crustal accretion at the inflated Reykjanes Ridge: Magma lens and low hydrothermal activity? *Journal of Geophysical Research-Solid Earth*, **108**(B11), 12.
- Christie D.M., Carmichael I.S.E. und Langmuir C.H. (1986) Oxidation-States of Mid-ocean Ridge Basalt Glasses. *Earth and Planetary Science Letters*, **79**(3-4), 397–411.
- Corliss J.B., Dymond J., Gordon L.I., Edmond J.M., Herzen R.P.V., Ballard R.D., Green K., Williams D., Bainbridge A., Crane K. und Vanandel T.H. (1979) Submarine Thermal Springs on the Galapagos Rift. *Science*, **203**(4385), 1073–1083.
- Coumou D., Driesner T. und Heinrich C.A. (2008) The structure and dynamics of mid-ocean ridge hydrothermal systems. *Science*, **321**(5897), 1825–1828.
- Craig H. (1953) The Geochemistry of the Stable Carbon Isotopes. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, **3**(2-3), 53–92.
- Craig H. und Lupton J.E. (1976) Primordial Neon, Helium, and Hydrogen in Oceanic Basalts. *Earth and Planetary Science Letters*, **31**(3), 369–385.
- Deming J.W. und Baross J.A. (1991) Deep-Sea Smokers - Windows to a Subsurface Biosphere. In *Symp on Survivability of Organic Matter at High Temperatures : Implications for Life, at the 1991 Annual Meeting of the Geological Soc of America*. Pergamon-Elsevier Science Ltd, San Diego, Ca, S. 3219–3230.
- Devey C.W., Lackschewitz K.S. und Baker E. (2005) Hydrothermal and volcanic activity found on the southern Mid-Atlantic Ridge. *EOS*, **86**, 209, 212.
- Distel D.L., Lane D.J., Olsen G.J., Giovannoni S.J., Pace B., Pace N.R., Stahl D.A. und Felbeck H. (1988) Sulfur-Oxidizing Bacterial Endosymbionts - Analysis of Phylogeny and Specificity by 16s Ribosomal-Rna Sequences. *Journal of Bacteriology*, **170**(6), 2506–2510.
- Douville E., Charlou J.L., Oelkers E.H., Bienvenu P., Colon C.F.J., Donval J.P., Fouquet Y., Prieur D. und Appriou P. (2002) The rainbow vent fluids (36 degrees 14 ' N, MAR): the influence of ultramafic rocks and phase separation on trace metal

- content in Mid-Atlantic Ridge hydrothermal fluids. *Chemical Geology*, **184**(1-2), 37–48.
- Foustoukos D.I. und Seyfried J.W.E. (2007) Quartz solubility in the two-phase and critical region of the NaCl-KCl-H₂O system: Implications for submarine hydrothermal vent systems at 9°50'N East Pacific Rise. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **71**(1), 186–201.
- Foustoukos D.I. und Seyfried W.E. (2004) Hydrocarbons in hydrothermal vent fluids: The role of chromium-bearing catalysts. *Science*, **304**(5673), 1002–1005.
- Fuex A.N. (1980) Experimental evidence against an appreciable isotopic fractionation of methane during migration. *Physics and Chemistry of The Earth*, **12**, 725–732.
- Garbe-Schönberg D., Koschinsky A., Ratmeyer V., Jähmlich H. und Westernströer U. (2006) A new Multiport Valve-based all-Teflon Fluid Sampling System for ROVs. In *EGU General Assembly, Vienna, April 2006*.
- Gebbruk A.V., Chevaldonne P., Shank T., Lutz R.A. und Vrijenhoek R.C. (2000) Deep-sea hydrothermal vent communities of the Logatchev area (14 degrees 45 ' N, Mid-Atlantic Ridge): diverse biotopes and high biomass. *Journal of the Marine Biological Association of the United Kingdom*, **80**(3), 383–393.
- Giggenbach W.F. (1980) Geothermal Gas Equilibria. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, **44**(12), 2021–2032.
- Giggenbach W.F. (1997) Relative importance of thermodynamic and kinetic processes in governing the chemical and isotopic composition of carbon gases in high-heatflow sedimentary basins. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, **61**(17), 3763–3785.
- Gold T. (1992) The Deep, Hot Biosphere. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, **89**(13), 6045–6049.
- Haase K., Flies C., Fretzdorff S., Giere O., Houk A., Klar S., Koschinsky A., Küver J., Marbler H., Mason P., Nowald N., Ostertag-Henning C., Paulick H., Perner M., Petersen S., Ratmeyer V., Schmidt W., Schott T., Schröder M., Seifert R., Seiter C., Stecher J., Strauss H., Süling J., Unverricht D., Warmuth M., Weber S. und Westernströer U. (2005) MARSÜD 2. Technischer Report Cruise No. 64, Leg 1, Leitstelle Meteor, Institut für Meereskunde der Universität Hamburg.

- Haase K.M., Koschinsky A., Devey C.W., Fretzdorff S., German C., Lackschewitz K., Melchert B., Petersen S., Seifert R., Stecher J., Giere O., Paulick H., Yoerger D. und the M64/1 and M68/1 Scientific Parties (2008) Diking, young volcanism and diffuse hydrothermal activity on the southern Mid-Atlantic Ridge: the Lilliput field at 9°33'S. Submitted to *Geochemistry Geophysics Geosystems*.
- Haase K.M., Petersen S., Koschinsky A., Seifert R., Devey C.W., Keir R., Lackschewitz K.S., Melchert B., Perner M., Schmale O., Suling J., Dubilier N., Zielinski F., Fretzdorff S., Garbe-Schonberg D., Westernstroer U., German C.R., Shank T.M., Yoerger D., Giere O., Kuever J., Marbler H., Mawick J., Mertens C., Stober U., Ostertag-Henning C., Paulick H., Peters M., Strauss H., Sander S., Stecher J., Warmuth M. und Weber S. (2007) Young volcanism and related hydrothermal activity at 5 degrees S on the slow-spreading southern Mid-Atlantic Ridge. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, **8**.
- Haymon R.M. und Kastner M. (1981) Hot-Spring Deposits on the East Pacific Rise at 21-Degrees-N - Preliminary Description of Mineralogy and Genesis. *Earth and Planetary Science Letters*, **53**(3), 363–381.
- Hein J., Baker E., Cowen J., German C., Holzbecher E., Koski R., Mottl M., Pimenov N., Scott S. und Thurnherr A. (2003) How important are the material and energy fluxes from hydrothermal circulation to the ocean? In P.H. et al. eds., Ed., *Energy and mass transfer in marine hydrothermal systems: Dahlem Workshop Report 89*. Berlin Dahlem University Press, Berlin, Germany, S. 337–355.
- Herzig P.M. und Hannington M.D. (2000) Input from the Deep: Hot Vents and Cold Seeps, 397–416.
- Horibe Y. und Craig H. (1995) D/H fractionation in the system methane-hydrogen-water. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, **59**(24), 5209–5217.
- Horita J. (2001) Carbon isotope exchange in the system CO₂-CH₄ at elevated temperatures. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, **65**(12), 1907–1919.
- Horita J. und Berndt M.E. (1999) Abiogenic methane formation and isotopic fractionation under hydrothermal conditions. *Science*, **285**(5430), 1055–1057.

- Horita J. und Wesolowski D.J. (1994) Liquid-Vapor Fractionation of Oxygen and Hydrogen Isotopes of Water from the Freezing to the Critical-Temperature. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, **58**(16), 3425–3437.
- Hussain N., Church T.M., Luther G.W. und Moore W.S. (1995) Po-210 and Pb-210 Disequilibrium in the Hydrothermal Vent Fluids and Chimney Deposits from Juan-De-Fuca Ridge. *Geophysical Research Letters*, **22**(23), 3175–3178.
- Janecky D.R. und Seyfried W.E. (1986) Hydrothermal Serpentinization of Peridotite within the Oceanic-Crust - Experimental Investigations of Mineralogy and Major Element Chemistry. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, **50**(7), 1357–1378.
- Jannasch H.W. und Mottl M.J. (1985) Geomicrobiology of Deep-Sea Hydrothermal Vents. *Science*, **229**(4715), 717–725.
- Jannasch H.W. und Wirsén C.O. (1979) Chemo-Synthetic Primary Production at East Pacific Sea-Floor Spreading Centers. *Bioscience*, **29**(10), 592–598.
- Jean-Baptiste P., Fourre E., Charlou J.L., German C.R. und Radford-Knoery J. (2004) Helium isotopes at the Rainbow hydrothermal site (Mid-Atlantic Ridge, 36 degrees 14 ' N). *Earth and Planetary Science Letters*, **221**(1-4), 325–335.
- Jørgensen B.B. und Boetius A. (2007) Feast and famine - microbial life in the deep-sea bed. *Nature Reviews Microbiology*, **5**(10), 770–781.
- Jupp T. und Schultz A. (2000) A thermodynamic explanation for black smoker temperatures. *Nature*, **403**(6772), 880–883.
- Kadko D. und Butterfield D.A. (1998) The relationship of hydrothermal fluid composition and crustal residence time to maturity of vent fields on the Juan de Fuca Ridge. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, **62**(9), 1521–1533.
- Kadko D., Gronvold K. und Butterfield D. (2007) Application of radium isotopes to determine crustal residence times of hydrothermal fluids from two sites on the Reykjanes Peninsula, Iceland. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, **71**(24), 6019–6029.
- Kashefi K. und Lovley D.R. (2003) Extending the upper temperature limit for life. *Science*, **301**(5635), 934–934.

- Keir R.S., Schmale O., Walter M., Silltenfuss J., Seifert R. und Rhein M. (2008) Flux and dispersion of gases from the "Drachenschlund" hydrothermal vent at 8 degrees 18'S, 13 degrees 30'W on the Mid-Atlantic Ridge. *Earth and Planetary Science Letters*, **270**(3-4), 338–348.
- Kelley D.S. und Früh-Green G.L. (1999) Abiogenic methane in deep-seated mid-ocean ridge environments: Insights from stable isotope analyses. *Journal of Geophysical Research-Solid Earth*, **104**(B5), 10439–10460.
- Kelley D.S., Karson J.A., Früh-Green G.L., Yoerger D.R., Shank T.M., Butterfield D.A., Hayes J.M., Schrenk M.O., Olson E.J., Proskurowski G., Jakuba M., Bradley A., Larson B., Ludwig K., Glickson D., Buckman K., Bradley A.S., Brazelton W.J., Roe K., Elend M.J., Delacour A., Bernasconi S.M., Lilley M.D., Baross J.A., Summons R.T. und Sylva S.P. (2005) A serpentinite-hosted ecosystem: The lost city hydrothermal field. *Science*, **307**(5714), 1428–1434.
- Klinkhammer G., Elderfield H., Greaves M., Rona P. und Nelsen T. (1986) Manganese Geochemistry near High-Temperature Vents in the Mid-Atlantic Ridge Rift-Valley. *Earth and Planetary Science Letters*, **80**(3-4), 230–240.
- Koschinsky A., Billings A., Devey C., Dubilier N., Duester A., Edge D., Garbe-Schönberg D., German C., Giere O., Keir R., Lackschewitz K., Mai H., Marbler H., Mawick J., Melchert B., Mertens C., Ochsenhirt W.T., Peters M., Sander S., Schmale O., Schmidt W., Seifert R., Seiter C., Stöber U., Suck I., Walter M., Weber S., Yoerger D., Zarrouk M. und Zielinski F. (2006) Fluid geochemistry, biology and geological setting of hydrothermal systems at the southern MAR (4°S - 10°S) (MAR-SÜD III). Technischer Report Cruise No. 68, Leg 1, Leitstelle Meteor, Institut für Meereskunde der Universität Hamburg.
- Koschinsky A., Garbe-Schonberg D., Sander S., Schmidt K., Gennerich H.H. und Strauss H. (2008) Hydrothermal venting at pressure-temperature conditions above the critical point of seawater, 5 degrees S on the Mid-Atlantic Ridge. *Geology*, **36**(8), 615–618.
- Krasnov S., Cherkashev G., Stepanova T., Batuyev B., Krotov A., Malin B., Maslov M., Markov V., Poroshina I., Samovarov M.A., Lazereva L. und Ermolayev I. (1995) Detailed geological studies of hydrothermal fields in the North Atlantic. *Geol. Soc. Spec. Publ.*, **87**, 43–64.

- Kuhn T., Ratmeyer V., Petersen S., Hekinian R., Koschinsky-Fritsche A., Seifert R., Borowski C., Imhoff J., Türkyay M., Herzig et al. P. und Andere (2004) The Logatchev hydrothermal field - revisited: new findings of the R/V Meteor cruise Hydromar (M60/3). *InterRidge News*, **13**, 1–4.
- Ladage S., Seifert R., Rupp H., Halbach P., Makris J. und Michaelis W. (1991) Hydrothermal gas generation in a back-arc basin. *Naturwissenschaften*, **78**(2), 64–66.
- Lancet M.S. und Anders E. (1970) Carbon Isotope Fractionation in Fischer-Tropsch Synthesis and in Meteorites. *Science*, **170**(3961), 980–982.
- Lein A.Y., Grichuk D.V., Gurvich E.G. und Bogdanov Y.A. (2000) A new type of hydrogen- and methane-rich hydrothermal solutions in the rift zone of the Mid-Atlantic Ridge. *Doklady Earth Sciences*, **375**(9), 1391–1394.
- Lollar B.S., Frapé S.K., Weise S.M., Fritz P., Macko S.A. und Welhan J.A. (1993) Abiogenic Methanogenesis in Crystalline Rocks. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, **57**(23-24), 5087–5097.
- Lonsdale P. (1977) Clustering of Suspension-Feeding Macrobenthos near Abyssal Hydrothermal Vents at Oceanic Spreading Centers. *Deep-Sea Research*, **24**(9), 857–863.
- Lupton J.E. und Craig H. (1981) A Major He-3 Source at 15-Degrees-S on the East Pacific Rise. *Science*, **214**(4516), 13–18.
- Lyon G.L. und Hulston J.R. (1984) Carbon and Hydrogen Isotopic Compositions of New-Zealand Geothermal Gases. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, **48**(6), 1161–1171.
- Martin B. und Fyfe W.S. (1970) Some Experimental and Theoretical Observations on Kinetics of Hydration Reactions with Particular Reference to Serpentinization. *Chemical Geology*, **6**(3), 185–202.
- McCollom T.M. und Seewald J.S. (2001) A reassessment of the potential for reduction of dissolved CO₂ to hydrocarbons during serpentinization of olivine. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, **65**(21), 3769–3778.

- McCollom T.M. und Seewald J.S. (2006) Carbon isotope composition of organic compounds produced by abiotic synthesis under hydrothermal conditions. *Earth and Planetary Science Letters*, **243**(1-2), 74–84.
- McCollom T.M. und Shock E.L. (1997) Geochemical constraints on chemolithoautotrophic metabolism by microorganisms in seafloor hydrothermal systems. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, **61**(20), 4375–4391.
- Melchert B., Devey C.W., German C.R., Lackschewitz K.S., Seifert R., Walter M., Mertens C., Yoerger D.R., Paulick H. und Nakamura K. (2008) First evidence for high-temperature off-axis venting of deep crustal heat: The Nibelungen Hydrothermal Field, Southern MAR. Submitted to *Journal of Geophysical Research-Solid Earth*.
- Minshull T.A., Bruguier N.J. und Brozena J.M. (1998) Ridge-plume interactions or mantle heterogeneity near Ascension Island? *Geology*, **26**(2), 115–118.
- Mottl M.J. und Holland H.D. (1978) Chemical Exchange During Hydrothermal Alteration of Basalt by Seawater .1. Experimental Results for Major and Minor Components of Seawater. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, **42**(8), 1103–1115.
- Murton B.J., Klinkhammer G., Becker K., Briais A., Edge D., Hayward N., Millard N., Mitchell I., Rouse I., Rudnicki M., Sayanagi K., Sloan H. und Parson L. (1994) Direct Evidence for the Distribution and Occurrence of Hydrothermal Activity between 27-Degrees-N-30-Degrees-N on the Mid-Atlantic Ridge. *Earth and Planetary Science Letters*, **125**(1-4), 119–128.
- Perner M., Kuever J., Seifert R., Pape T., Koschinsky A., Schmidt K., Strauss H. und Imhoff J.F. (2007a) The influence of ultramafic rocks on microbial communities at the Logatchev hydrothermal field, located 15 degrees N on the Mid-Atlantic Ridge. *Fems Microbiology Ecology*, **61**(1), 97–109.
- Perner M., Seifert R., Weber S., Koschinsky A., Schmidt K., Strauss H., Peters M., Haase K. und Imhoff J.F. (2007b) Microbial CO₂ fixation and sulfur cycling associated with low-temperature emissions at the Lilliput hydrothermal field, southern Mid-Atlantic Ridge (9.S). *Environmental Microbiology*, **9**(5), 1186–1201.
- Pokrovski G.S., Roux J. und Harrichoury J.C. (2005) Fluid density control on vapor-liquid partitioning of metals in hydrothermal systems. *Geology*, **33**(8), 657–660.

- Proskurowski G., Lilley M.D., Kelley D.S. und Olson E.J. (2006) Low temperature volatile production at the Lost City Hydrothermal Field, evidence from a hydrogen stable isotope geothermometer. *Chemical Geology*, **229**(4), 331–343.
- Radford-Knoery J., Charlou J.L., Donval J.P., Aballea M., Fouquet Y. und Ondreas H. (1998) Distribution of dissolved sulfide, methane, and manganese near the seafloor at the Lucky Strike (37 degrees 17 ' N) and Menez Gwen (37 degrees 50 ' N) hydrothermal vent sites on the mid-Atlantic Ridge. *Deep-Sea Research Part I-Oceanographic Research Papers*, **45**(2-3), 367–386.
- Ramondenc P., Leonid N.G.A., Von Damm K.L. und Lowell R.P. (2006) The first measurements of hydrothermal heat output at 9 degrees 50 ' N, East Pacific Rise. *Earth and Planetary Science Letters*, **245**(3-4), 487–497.
- Richet P., Bottinga Y. und Javoy M. (1977) Review of Hydrogen, Carbon, Nitrogen, Oxygen, Sulfur, and Chlorine Stable Isotope Fractionation among Gaseous Molecules. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, **5**, 65–110.
- Rona P.A., Bougault H., Charlou J.L., Appriou P., Nelsen T.A., Trefry J.H., Eberhart G.L., Barone A. und Needham H.D. (1992) Hydrothermal Circulation, Serpentinization, and Degassing at a Rift-Valley Fracture-Zone Intersection - Mid-Atlantic Ridge near 15-Degrees-N, 45-Degrees-W. *Geology*, **20**(9), 783–786.
- Rona P.A. und Trivett D.A. (1992) Discrete and Diffuse Heat-Transfer at Ashes Vent Field, Axial Volcano, Juan-De-Fuca-Ridge. *Earth and Planetary Science Letters*, **109**(1-2), 57–71.
- Rona P.A., Widenfalk L. und Bostrom K. (1987) Serpentinized Ultramafics and Hydrothermal Activity at the Mid-Atlantic Ridge Crest near 15-Degrees-N. *Journal of Geophysical Research-Solid Earth and Planets*, **92**(B2), 1417–1427.
- Ruth C., Well R. und Roether W. (2000) Primordial He-3 in South Atlantic deep waters from sources on the Mid-Atlantic Ridge. *Deep-Sea Research Part I-Oceanographic Research Papers*, **47**(6), 1059–1075.
- Sansone F.J., Resing J.A., Tribble G.W., Sedwick P.N., Kelly K.M. und Hon K. (1991) Lava-Seawater Interactions at Shallow-Water Submarine Lava Flows. *Geophysical Research Letters*, **18**(9), 1731–1734.

- Schmidt K., Koschinsky A., Garbe-Schönberg D., Strauss H., Seifert R. und Keir R. (2008) Comparison of vent fluid chemistry in ultramafic and mafic host rock settings: Towards an ultramafic fingerprint of hydrothermal systems at the Mid-Atlantic Ridge (Rainbow, Logatchev, and Nibelungen). Submitted to *Chemical Geology*.
- Schmidt K., Koschinsky A., Garbe-Schonberg D., de Carvalho L.M. und Seifert R. (2007) Geochemistry of hydrothermal fluids from the ultramafic-hosted Logatchev hydrothermal field, 15 degrees N on the Mid-Atlantic Ridge: Temporal and spatial investigation. *Chemical Geology*, **242**(1-2), 1–21.
- Schroeder T., John B. und Frost B.R. (2002) Geologic implications of seawater circulation through peridotite exposed at slow-spreading mid-ocean ridges. *Geology*, **30**(4), 367–370.
- Seyfried W.E. und Mottl M.J. (1982) Hydrothermal alteration of basalt by seawater under seawater-dominated conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **46**(6), 985–1002.
- Tsunogai U., Ishibashi J., Wakita H., Gamo T., Masuzawa T., Nakatsuka T., Nojiri Y. und Nakamura T. (1996) Fresh water seepage and pore water recycling on the seafloor: Sagami Trough subduction zone, Japan. *Earth and Planetary Science Letters*, **138**(1-4), 157–168.
- Urey H.C. (1947) The Thermodynamic Properties of Isotopic Substances. *Journal of the Chemical Society*, (MAY), 562–581.
- Urey H.C., Lowenstam H.A., Epstein S. und McKinney C.R. (1951) Measurement of Paleotemperatures and Temperatures of the Upper Cretaceous of England, Denmark, and the Southeastern United-States. *Geological Society of America Bulletin*, **62**(4), 399.
- Vogel J.C., Grootes P.M. und Mook W.G. (1970) Isotopic Fractionation between Gaseous and Dissolved Carbon Dioxide. *Zeitschrift Fur Physik*, **230**(3), 225–238.
- Von Damm K.L. (1990) Seafloor Hydrothermal Activity - Black Smoker Chemistry and Chimneys. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, **18**, 173–204.

- Von Damm K.L. (2000) Chemistry of hydrothermal vent fluids from 9 degrees-10 degrees N, East Pacific Rise: "Time zero,"the immediate post-eruptive period. *Journal of Geophysical Research-Solid Earth*, **105**(B5), 11203–11222.
- Walter M., Mertens C., Stöber U., Sültenfuß J. und Rhein M. (2008) Mixing, internal waves, and plume dispersal at the Nibelungen site, southern MAR. Submitted to *Earth and Planetary Science Letters*.
- Weiss B.P., Yung Y.L. und Neelson K.H. (2000) Atmospheric energy for subsurface life on Mars? *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, **97**(4), 1395–1399.
- Wetzel L.R. und Shock E.L. (2000) Distinguishing ultramafic- from basalt-hosted submarine hydrothermal systems by comparing calculated vent fluid compositions. *Journal of Geophysical Research-Solid Earth*, **105**(B4), 8319–8340.
- Wheat C.G. und Mottl M.J. (1994) Hydrothermal Circulation, Juan-De-Fuca Ridge Eastern Flank - Factors Controlling Basement Water Composition. *Journal of Geophysical Research-Solid Earth*, **99**(B2), 3067–3080.
- Whiticar M.J. (1999) Carbon and hydrogen isotope systematics of bacterial formation and oxidation of methane. *Chemical Geology*, **161**(1-3), 291–314.
- Zimmerman W.H. und Bukur D.B. (1990) Reaction-Kinetics over Iron Catalysts Used for the Fischer-Tropsch Synthesis. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, **68**(2), 292–301.