

Geochemie

Unter Wasser rauchen – oder nicht

Hydrothermale Quellen auf dem Meeresboden speien heißes Wasser, das Substanzen wie Kupfer-, Eisen- oder Mangansalze enthält. Wo diese auf kaltes Seewasser treffen, türmen sich meterhohe Mineralienberge auf – ein Paradies für Geochemiker und Kristallographen.

uf 3700 Meter Tiefe ist es stockdunkel, und das Thermometer zeigt 2°C an. Der Scheinwerfer des Unterwasserfahrzeugs leuchtet auf flaches graues Sediment, viel mehr gibt es nicht zu sehen. Wenige Meter weiter ragen dutzende Kalktürme empor, zwischen 12 und 25 Meter hoch. Aus unzähligen Öffnungen strömt 290°C heißes Wasser. Es wimmelt nur so von Leben: Muscheln, Krab-Seeanemonen, Würmer, Schnecken und sogar ein paar Fische. Überall wachsen weiße, orangefarbene und blaue Bakterienteppiche. Das ist das hydrothermale Quellgebiet Auka (Foto S. 52) im Pescadero-Becken im Golf von Kalifornien, etwa 150 Kilometer von La Paz in Mexiko entfernt. US-Forscher vom Monterey Bay Aquarium

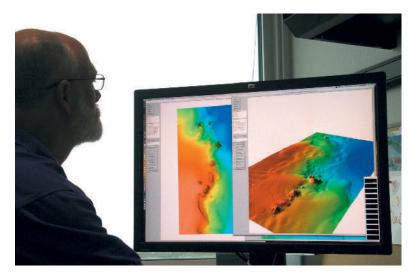
Research Institute (MBARI) im kalifornischen Moss Landing hatten es im Jahr 2015 entdeckt.¹⁾ Im November 2018 kehrten sie mit Wissenschaftskollegen anderer US-Forschungseinrichtungen dorthin zurück

Hydrothermale Quellen in der Tiefsee beschäftigen Chemiker, Geologen und Biologen, seit sie im Februar 1977 entdeckt wurden. Der Geologe Robert Ballard vom Woods Hole Oceanographic Institution und etwa dreißig weitere Wissenschaftler – vor allem Geochemiker und Geophysiker – untersuchten damals zum ersten Mal eine Quelle in der Nähe der Galapagosinseln, mit Kameras und Messgeräten von einem Forschungsschiff aus.²⁾ Mittlerweile sind über 285 hydrothermale Quellgebiete bekannt und

Hunderte weitere vorhergesagt, gelistet in der Datenbank Interridge Vents.³⁾

Ursprung: Vulkanismus

Heiße Unterwasserquellen entstehen, wo tektonische Platten kollidieren oder wo aus anderen Gründen Vulkanismus auftritt. Kaltes Meerwasser dringt durch Risse in den Untergrund, erhitzt sich an Magma und reagiert mit der ozeanischen Erdkruste. Danach strömt das Wasser mit Geschwindigkeiten von einigen Metern pro Sekunde wieder aus dem Meeresboden aus, auf bis zu 400°C erwärmt und angereichert mit gelösten Mineralien, Metallen, Schwefelwasserstoff, Methan und anderen Kohlenwasser-



Dave Caress vom MBARI mit einer von ihm erstellten topografischen Karte des Auka-Quellgebiets. Der Ingenieur ist darauf spezialisiert, Unterwasserkarten mit Unterwasserrobotern zu erstellen. Alle Fotos: Rainer Dückerhoff

stoffen. An der Austrittstelle setzen sich einige Verbindungen ab und türmen sich über Jahre und Jahrhunderte zu Hügeln, Schornsteine genannt.

Im Golf von Kalifornien, zwischen der Halbinsel Baja California und dem Hauptteil Mexikos, treffen die Pazifische, die Nordamerikanische und die Cocosplatte aufeinander. 75 Kilometer vom Quellgebiet Auka im Pescadero-Becken entfernt liegen weitere Heißwasserquellen in Alarcon Rise, einer Unterwassererhebung im nördlichen Teil des Ostpazifischen Rückens, an dem sich fünf tektonische Platten begegnen.

Wissenschaftler von MBARI. vom Schmidt Ocean Institute und aus anderen Forschungsinstitutionen untersuchten im Jahr 2018 Quellen in Pescadero und in Alarcon Rise vom Forschungsschiff Falcor aus. Ein Remotely Operated Vehicle (ROV) schwamm diese Tiefseegebiete Meter für Meter ab, kartierte die Gegenden und zeichnete hochaufgelöste Videos auf. Das ROV ist über ein Kabel mit dem Forschungsschiff verbunden. Über diese Verbindung steuert ein Pilot das Fahrzeug, und die Wissenschaftler empfangen Daten und Videos in Echtzeit. Mit einem ferngesteuerten Greifarm sammelte das

Fahrzeug zudem Steine und Lebewesen an den Kaminen und brachte sie für Analysen nach oben.⁴⁾ Es nahm zudem austretende Flüssigkeit auf – teils in gasdichten Behältern, sodass die Wissenschaftler die Zusammensetzung untersuchen konnten.

Schwarze, weiße und graue Raucher

Geologen unterscheiden drei Arten von hydrothermalen Quellen je nach deren Gesteinsuntergrund: Basalt, Sediment oder Peridotit, ein Gestein aus mindestens 40 Prozent Olivin $(A_2^{2+}[SiO_4] \text{ mit } A = Pb, Ca, Co,$ Fe, Mg, Mn, Ni).

Bei basaltbasierten Quellen wie denen in Alarcon Rise hat die aus dem Untergrund austretende Flüssigkeit eine Temperatur von etwa 400°C und einen pH-Wert um 3. Sie enthält gelöstes Eisen und Metalle wie Kupfer, Mangan und Zink. "Wenn die Flüssigkeit bei Kontakt mit dem Meerwasser abkühlt, fällt das gelöste Eisen als Eisensulfid aus", erläutert Robert Zierenberg, Geologe an der University of California in Davis. Er leitete einen Teil der Expedition im November 2018. Die schwarzen Eisensulfidpartikel werden vom ausströmenden Wasser mitgerissen. Das sieht aus wie Rauch, daher der Name "schwarzer Raucher". Die Schornsteine selbst bestehen aus polymetallischen Eisen-, Kupferund Zinksulfiden.

Bei sedimentbasierten Quellen wie denen in Pescadero reagiert die hydrothermale Flüssigkeit vor dem Austreten mit dem Gestein, und Metalle wie Eisen und Kupfer setzen sich ab. Die aus dem Meeresboden strömende Flüssigkeit ist 290°C warm, hat einen pH-Wert zwischen 6,0 und 6,5 und enthält hauptsächlich Alkali- und Erdalkalimetalle sowie Zink, Silicium und Kohlendioxid. Die Flüssigkeit strömt langsamer als bei schwarzen Rauchern, da sedimentbasierte Quellen schmale Gänge haben, die ineinander münden und mit der Zeit versiegen. Das Wasser strömt daher hier eher horizontal statt gerade nach oben.5) An der Austrittsstelle bilden sich Zinksulfide und oft Calciumcarbonat, sodass weiße Schornsteine aus Kalk entstehen. Sedimentbasierte Quellen sind entweder weiße Raucher - es bilden sich also weiße Partikel, hauptsächlich aus Calciumsulfat, genauer Anhydrit - oder Nichtraucher. Dann tritt nur klare Flüssigkeit aus.

Peridotitbasierte Quellen stoßen eine Flüssigkeit aus, die alkalischer als Seewasser ist, nur wenig Metalle und Sulfide enthält und mit unter 100°C vergleichsweise kühl ist. Ihre Schornsteine bestehen aus Calciumcarbonat in den Modifikationen Calcit, Aragonit oder beidem oder aus Magnesiumhydroxid in Form von Brucit. Diese Art Schornsteine ist relativ selten, sie kommt etwa im Quellgebiet Lost City vor, einem untermeerischen Gebirge im mittleren Atlantik.

Wie Zierenberg anmerkt, ist die Unterscheidung von Quellen in schwarze und weiße Raucher ein künstliches Konstrukt. Denn es gibt auch Mischformen, quasi graue Raucher.

Sulfidhaufen mit Edelmetallen

Im MBARI in Moss Landing öffnet der Geologe David Clague eine Tür zu einem fensterlosen Flur und zeigt auf ein paar Dutzend weiße Eimer, mit schwarzem Filzstift beschriftet und scheinbar achtlos aufeinander gestapelt. Sie sind bis oben gefüllt mit grauen Gesteinsbrocken, einzeln in Plastiktüten verpackt. "Meine Gesteinssammlung", sagt Clague stolz.

Der Geologe hat Proben von 22 aktiven und inaktiven Schornsteinen in Alarcon Rise analysiert.⁴⁾ Er fand Schwefelanteile zwischen 19 und 52 Gewichtsprozent und Eisenanteile zwischen 3 und 51 Prozent. Vorherrschende Mineralien waren die Eisensulfide Pyrrhotin, Pyrit, Markasit, das Zinksulfid Sphalerit, die gemischten Kupfer-Eisensulfide Chalkopyrit und Isocubanit sowie Anhydrit (CaSO₄). Einige Proben enthielten zudem Baryt (BaSO₄).

Inaktive Schornsteine sind reich an Zink, was darauf hinweist, dass sich in der späten Phase einer Quelle bei niedrigeren Temperaturen vor allem Zinksulfide bilden. In dieser Phase lagern sich auch vermehrt Silber und Gold ab. Inaktive basaltbasierte schwarze Raucher enthalten oft auch Cadmium, Gallium, Germanium und Zinn.

Oben Calcit, unten Anhydrid

Im Auka-Quellgebiet in Pescadero fanden die Forscher fünf aktive Schornsteine, alle im wesentlichen Nichtraucher. Sie nannten sie C, P, Z, Diannes Quelle und Matterhorn. Letztgenanntes ist zwar nur 6,5 Meter hoch, aber von weißen Bakterienteppichen überzogen, die an Schnee erinnern.

Die Schornsteine bestehen aus Calciumcarbonat, genauer Calcit. Die ausströmende Flüssigkeit enthält vor allem Calcium, Alkalimetalle, Bor, Silicium sowie Kohlendioxid und Methan. Verglichen mit anderen hydrothermalen Quellen sind zudem viele höhere Kohlen-



Eine Probe aus dem Auka-Quellgebiet: unten (weiß): Calcit, oben (grau): Anhydrit.

wasserstoffe wie Ethan, Propen, Propan und Butan enthalten, Zeichen für eine erhöhte thermische Zersetzung organischen Materials. Wie eine Kohlenstoffisotopenanalyse ergab, sind etwa 36 Prozent des ausströmenden CO₂ organischen Ursprungs.⁴⁾

Die Gesteinsproben der Kalkschornsteine lagert Clague in Kartons und Plastiktüten. Vergnügt hält er ein etwa 20 Zentimeter breites, flaches Exemplar hoch: Es ist teils leuchtend weiß, teils graubräunlich (Fotos oben und unten). "Der untere Teil besteht komplett aus Calcit, das sich aus der hydrothermalen Flüssigkeit abgeschieden hat", erklärt Clague. "Das graue Zeug und die Kruste darüber sind aus Anhydrit. Das bildet sich aus dem Sulfat im Meerwasser und dem Calcium aus der hydrotherma-

len Flüssigkeit." Die untere Seite war also mit der heißen Flüssigkeit in Kontakt, die obere mit dem kalten Meerwasser. Dazwischen, an der Grenzzone, haben sich grünliche magnesiumreiche Kleien abgesetzt sowie vereinzelte Baryt- und Calcitkristalle.

"Die Kristalle hier sind sehr langsam gewachsen", sagt Clague und zeigt auf den Calcit-Anhydritblock in seiner Hand. "Die Kalkablagerungen in Pescadero sind wahrscheinlich zehntausende Jahre alt. So lange wachsen sie schon. Und sie wachsen noch immer."

In den Schornsteinen finden sich auch vereinzelte Sulfide, vor allem Pyrrhotin. Der Schwefelgehalt liegt bei den meisten Proben allerdings bei weniger als 2,5 Gewichtsprozent.





Forscher beobachten vom Schiff aus, auf was der Tauchroboter auf 3700 Meter Tiefe stößt. Ein Pilot steuert den Roboter und kann ihn sogar Proben nehmen lassen, wie hier von einer bakterienhaltigen Schicht auf dem Meeresboden. Fotos: Schmidt Ocean Institute / Monika Naranjo Gonzalez

"Ein besonderer Ort"

Die Heißwasserquellen im Pescadero-Becken liegen in 3700 Meter Tiefe und damit tiefer als viele andere hydrothermale Quellen dieser Art, erläutert Shannon Johnson, Meeresbiologin am MBARI. Der hohe Druck wirkt sich auf die Konsistenz der Kristalle aus: "Als wir mit dem Unterwasserroboter Steine aufhoben, bemerkten wir, wie bröcklig sie waren. In dieser Tiefe lösen sich die Kristalle schon beinahe wieder auf."

Das passiert überall dort, wo die Ablagerungen mit kaltem Meerwasser in Berührung kommen, ergänzt Clague. "Sobald die Calcit-Kristalle nicht mehr mit der heißen Flüssigkeit in Kontakt ist, beginnen sie sich aufzulösen. Calcit ist auf Tiefen von mehr als ein paar Kilometern untersättigt."

Die außergewöhnliche Geochemie dieses Orts hat die Entwicklung einer besonderen Artengemeinschaft vorangetrieben, sagt Johnson. In Pescadero sammelten die Biologen Proben von 26 Tierarten, 17 davon leben nur dort oder waren bisher sogar komplett unbekannt.6) "Wir waren erstaunt, warum Alarcon Rise und Pescadero so unterschiedlich sind, wo sie doch nah beieinander liegen und leicht Arten austauschen könnten", sagt Johnson. Wie sich zeigte, fördert die unterschiedliche Geochemie unterschiedliche Bakterienarten. "Diese Mikroorganismen bilden die Grundlage der Nahrungskette. Das treibt wohl die Entwicklung verschiedener Tierarten an. Pescadero ist wirklich ein besonderer Ort."

AUF EINEN BLICK

Hydrothermale Quellen werden nach ihrem Gesteinsuntergrund eingeteilt (basalt-, sediment- und peridotitbasiert) oder danach, welche Flüssigkeit sie ausstoßen.

Die Temperaturen der austretenden Flüssigkeiten betragen zwischen 400°C und 100°C, der pH-Wert liegt zwischen 3 und über 7.

Wegen der unterschiedlichen Mineralien in der Nähe der verschiedenen Quellen leben dort unterschiedliche Bakterienarten. Manche von ihnen kommen nur an den Quellen vor.

Chemosynthese

Bakterien sind der Grund, warum es überhaupt Leben so tief unten im Meer gibt. Chemolithotrophe Bakterien, etwa der Gattungen *Thio*- microspira, Halothiobacillus, Epsilonproteobacteria und Beggiatoa, oxidieren Schwefelwasserstoff zu Sulfat. Sauerstoff im Meerwasser dient als Elektronenakzeptor. Mit der dabei entstehenden Energie bauen die Bakterien komplexere organische Moleküle aus einfachen wie Kohlendioxid auf.

Einige Tiere, die an hydrothermalen Quellen leben, haben symbiotische schwefeloxidierende Bakterien in ihrem Körper aufgenommen. Dazu gehören Muscheln (Archivesica diagonalis) und Bartwürmer (Oasisia alvinae), sesshafte blutrote Würmer, die in Röhren leben, nur wenig breiter als sie selbst. "Die Bartwürmer haben nicht mal einen Mund oder ein Verdauungssystem", erklärt Geologe Zierenberg. "Stattdessen nehmen sie Schwefelwasserstoff und Sauerstoff mit ihren roten gefiederten Tentakeln aus dem Wasser auf und füttern sie in einen Bakteriensack in ihrem Körper."

Paradies in Gefahr

Viele hydrothermale Quellen enthalten begehrte Rohstoffe, etwa Cobalt, Kupfer und Seltenerdmetalle. Unternehmen sind auf diese Ressourcen aufmerksam geworden. Japan unternahm im Jahr 2017 erstmals Tiefseebergbau im großen Stil von einem Schiff aus und baute Mineralien an erloschenen Unterwasserquellen im Ostchinesischen Meer ab, um daraus Zink, Gold, Blei und Kupfer zu gewinnen. Ein Bagger grub dabei Gestein in 1600 Meter Tiefe ab. Eine Art Fließband beförderte das Gestein an die Wasseroberfläche, wo die gewünschten Mineralien direkt auf einem Schiff extrahiert wurden. Alles Unerwünschte wurde zurück ins Meer geworfen.

Meeresbiologen und andere Forscher warnen davor, mit dieser

Art von Tiefseebergbau fortzufahren – schon allein deshalb, weil dabei riesige Staubwolken entstehen. Das schade nicht nur den Tieren in der Tiefsee, sondern allen Lebewesen in der gesamten Wassersäule. Zumindest das Auka-Quellgebiet in Pescadero scheint aber vorerst sicher, meint Clague: "Da gibt es nur Calcit und Anhydrit, niemand hat Interesse, das abzubauen."

Die promovierte Chemikerin **Brigitte Osterath** arbeitet als freie Wissenschaftsjournalistin nicht nur in Deutschland. www.writingscience.de

- J.B. Paduan, D. Clague, D. Caress, "Seafloor Hydrothermal Activity in the Southern Gulf of California", American Geophysical Union, Fall Meeting 2015, http://adsabs. harvard.edu/abs/2015AGUFMOS22C..03P
- 2) R.D. Ballard. Oceanus 1977, 20, 35
- 3) http://vents-data.interridge.org/
- 4) J. B. Paduan, R. A. Zierenberg, D. A. Clague et al., Geochem. Geophy. Geosy. 2018, 19, 4788
- M.K. Tivey, Encyclopedia of Marine Geosciences 2014, doi 10.1007/978–94–007–6644–0 5–1
- 6) S.K. Goffredi, S. Johnson, V. Tunnicliffe et al., Proc. R. Soc. B 2017, 284, 20170817

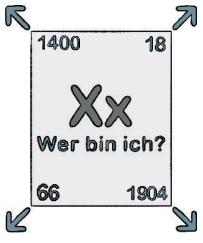
Zum Weiterschauen:

www.youtube.com/watch?v=o5NHL3BXcRl www.youtube.com/watch?v=KH01iFozb2q

ELEMENTERÄTSEL

Bis zu 1400 Fläschchen eines Stärkungsmittels mit mir trank ein US-amerikanischer Millionär, bis auch ihm klar wurde, dass ich ungesund bin, und er im Jahr 1932 starb.

Meine Ordnungszahl kommt gelegentlich mit dem Gesetz in Konflikt



Am 18. März 1927 verklagte Grace Fryer ihren Arbeitgeber wegen mir auf Schadenersatz. Dieser und folgende Prozesse führten dazu, dass in den USA Arbeitsschutzregeln erlassen wurden.

Auf der Erde gehöre ich zu den seltensten Elementen.

Im Jahr 1904 wurde im Bergischen Land ein Industriebetrieb gegründet, der heute noch so heißt wie ich, aber schon immer ein ganz anderes Element verarbeitet hat.

Auf 66 Grad und 39 Minuten südlicher Breite befindet sich eine unbewohnte Insel, die nach meinen Entdeckern benannt ist.

Welches Element ist gesucht? Senden Sie Ihre Antwort bis zum 20. Dezember an nachrichten@gdch.de; unter den richtigen Einsendungen losen wir eine siegreiche aus und beantworten sie. Gewinne sind ein GDCh-Periodensystem als DIN-A0-Poster oder Mousepad oder die GDCh-Tasse mit dem Erlenmeyerchen. Das Erlenmeyerchen gibt's auch ohne Tasse in Plüsch. Die Auflösung steht im Januarheft.

Illustration: Maike Hettinger