

Die Auswirkungen des CO_2 -Gehaltes der Archaischen Atmosphäre auf die Bildung von Siderit in Superior type Banded Iron Formations



Fabian Matthias Gäb



Die Auswirkungen des CO_2 -Gehaltes der Archaischen Atmosphäre auf die Bildung von Siderit in Superior type Banded Iron Formations

Inauguraldissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer. nat.)
der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität zu Bonn

Vorgelegt von

Fabian Matthias Gäb
aus Sankt Augustin

Bonn, 27.05.2019

Angefertigt mit Genehmigung der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn.

Erster	Gutachter:	Prof. Dr. Christian G. Ballhaus
Zweiter	Gutachter:	Prof. Dr. Thorsten Geisler-Wierwille

Erscheinungsjahr: 2019

Datum der mündlichen Prüfung: 25.10.2019

„Aber dem nachspürenden Geist genügen diese wenigen Spuren, durch die du selber das übrige erkennen kannst.“

“Verum animo satis haec vestigia parva sagaci sunt, per quae possis cognoscere caetera tute.”

Immanuel Kant: Untersuchung über die Deutlichkeit der Grundsätze der natürlichen Theologie und der Moral. 1763

I. Vorwort

Als Gregor Samsa eines Morgens aus unruhigen Träumen erwachte, fand er sich in seinem Bett zu einem ungeheueren Ungeziefer verwandelt. Er lag auf seinem panzerartig harten Rücken und sah, wenn er den Kopf ein wenig hob, seinen gewölbten, braunen, von bogenförmigen Versteifungen geteilten Bauch, auf dessen Höhe sich die Bettdecke, zum gänzlichen Niedergleiten bereit, kaum noch erhalten konnte. Seine vielen, im Vergleich zu seinem sonstigen Umfang kläglich dünnen Beine flimmerten ihm hilflos vor den Augen.

Franz Kafka „Die Verwandlung“, 1924

Die grundsätzliche Herausforderung, die die Erdgeschichte für denjenigen bereit hält, der sie studieren will, ist die zwingende Notwendigkeit eines fundamentalen Perspektivwechsels. Schon der zeitliche Rahmen des gewohnten, menschlichen Begreifens wird verlassen, und zwingt den Betrachter zu einem hohen Maß an Abstraktion. Weiterhin ist es notwendig, die Konstanz der eigenen Umwelt grundsätzlich in Frage zu stellen. Die Erde verändert sich, mit der Ausnahme des anthropogenen Einflusses, in einer für den Menschen nicht beobachtbaren Geschwindigkeit. Daher wird die prinzipielle Gleichförmigkeit von Kontinenten, Atmosphärenzusammensetzung, Sonneneinstrahlung und weiteren natürlichen Gegebenheiten vom ungeschulten Betrachter als unveränderlich eingeschätzt. Die Geowissenschaften betrachten aber genau diese Konstanz nur als Momentaufnahme in einem Kontinuum der Veränderung. Die wenigen Prozesse, die das Aussehen der Erde in einem für Menschen erfassbaren Zeitraum verändern: Vulkanausbrüche, Erdbeben, Impakte, Bergstürze und weitere verhältnismäßig schnelle Prozesse erfahren daher auch ein besonderes Maß an Aufmerksamkeit seitens des Laienpublikums.

Für die Erforschung des Archaikums, als dem zweitältesten Erdzeitalter nach dem Hadaikum, gilt das in verstärkter Weise. Selbst die grundlegenden Konstanten der uns bekannten Umgebung müssen hier in Frage gestellt werden: Die Tatsache, dass wir die Luft der Atmosphäre atmen können ist ebenso in Zweifel zu ziehen, wie die Strahlung

der Sonne als konstante Wärmequelle der Oberfläche. Wie in dieser Arbeit gezeigt wird, ist beides für das Archaikum keine realistische Abschätzung der Bedingungen. Somit muss der Perspektivwechsel für die Erforschung der Frühzeit unseres Planeten noch fundamentaler erfolgen als für die Geowissenschaften allgemein bereits notwendig.

In den Geowissenschaften wird zur Vereinfachung der notwendigen Abstraktion häufig auf das Axiom des Aktualismus zurückgegriffen. Diese Hypothese besagt, vereinfacht ausgedrückt, dass geologische Prozesse in der Erdgeschichte schon auf die gleiche Art abgelaufen sind, wie sie in der Gegenwart ablaufen. Damit lässt sich aus der Beobachtung von rezenten, natürlichen Prozessen auf die Prozesse rückschließen, die zur Bildung geologischer Phänomene in der erdgeschichtlichen Vergangenheit geführt haben. Für die Erforschung des Archaikums gilt dieses Aktualismusprinzip nur in sehr eingeschränkter Form, da die herrschenden Bedingungen zu verschieden von den heutigen sind. Als Beispiel sei die große Schwierigkeit genannt, die Zusammensetzung des Meerwassers abzuleiten. In einer Welt, in der es keine Organismen gab, die dem Meerwasser permanent Carbonat durch den Aufbau von Kalkschalen entziehen, in der es keinen Sauerstoff in der Atmosphäre gab, der zu einer vollständigen Oxidation des Tiefenwassers führt, in der der Einfluss von Mittelozeanischen Rücken möglicherweise potenziert gegenüber heute war und in der die globale Durchschnitttemperatur bis zu 15°C über der heutigen gelegen hat ist es nicht möglich ohne direkte Beprobung eine genaue Zusammensetzung des Meerwassers zu ermitteln. Die Möglichkeiten der Kombination aus den vielfachen Variablen sind schlicht zu zahlreich.

Die Möglichkeit, die dem Wissenschaftler verbleibt ist es sich an das zu halten, was schon dem Namen nach „konstant“ ist in dieser Welt: Die Physik und die Chemie der Prozesse, die erforscht werden sollen. Die theoretische Physik liefert gute Argumente, um anzunehmen, dass die *Naturkonstanten* wirklich solche sind und auch über längste geologische Zeiträume *konstant* geblieben sind. Damit sind aktualistische Experimente über chemische Reaktionen und thermodynamische Zusammenhänge weiterhin eine Möglichkeit die uns so fremde erdgeschichtliche Epoche des Archaikums zu fassen und sogar Aussagen treffen zu können, wie diese Zeit ausgesehen haben kann. Im Sinne des Popper'schen Kritischen Rationalismus sind auch alle Aussagen in dieser Arbeit als Hypothesen zu sehen, die weiterhin ihrer möglichen Falsifizierung harren.

Die unvermeidliche Frage nach dem Sinn und der Anwendbarkeit von solcher Forschung lässt sich auf eine zweifache Art beantworten. Die erste Antwort besteht in dem Hinweis auf die erschreckende Aktualität der Frage nach den Auswirkungen von Veränderungen in der atmosphärischen Zusammensetzung. Die Tatsache, dass die wichtigste Atmosphärenkomponente, die in dieser Arbeit behandelt wird, das Kohlenstoffdioxid ist, verdeutlicht, dass die Erforschung der Geschichte von atmosphärischen Veränderungen große Bedeutung für unsere eigene Zukunft als Spezies haben könnte. Die Erhöhung des Kohlenstoffdioxidanteils in der Atmosphäre ist dabei ironischerweise eine der vorher genannten Veränderungen der Erde, die durch anthropogenen Einfluss so schnell voranschreitet, dass sie für den ungeschulten menschlichen Verstand erfassbar bleibt. Damit wird eine Verbindung zwischen den eben aufgezeigten, allgemein zugänglichen Prozessen und den hoch abstrakten Prozessen, die Ziel der geowissenschaftlichen Forschung sind, aber selten der allgemeinen Öffentlichkeit bekannt werden, hergestellt.

Die zweite Antwort besteht im Verweis auf die Grundlagen der Naturwissenschaft, die in den Werken und Erkenntnissen der Naturphilosophen der Antike liegen. Aristoteles schreibt als ersten Satz seiner Metaphysik: *"Πάντες ἄνθρωποι τοῦ εἰδέναι ὀρέγονται φύσει. – Alle Menschen streben von Natur aus nach Wissen."* Es ist also eine dem Menschen innewohnende Eigenschaft die Natur mit den Kräften seines Verstandes zu durchdringen und sein Wissen über die Prozesse, die ihn umgeben, zu vermehren. Somit ist letztlich die Naturwissenschaft ein Ausdruck ihres eigenen Forschungsgegenstandes: der Natur selbst.

Fabian M. Gäb, 17.05.2019

Danksagung

Eine Dissertation entsteht nur sehr selten im luftleeren Raum ohne das Mitwirken zahlreicher Helfer und Freunde. Ich möchte an dieser Stelle diesen Helfern für ihren Beitrag danken.

An erster Stelle gilt mein Dank meinem Doktorvater Prof. Dr. Christian Ballhaus. Diese Arbeit ist das Ergebnis einer langjährigen, äußerst fruchtbaren Zusammenarbeit zwischen uns. Ich möchte ihm für seine Unterstützung, seine Geduld und das jederzeit kollegiale Verhältnis danken. Eine Kooperation von Doktorand und Doktorvater frei von hierarchischer Komponente und auf höchstem fachlichen Niveau ist eine wertvolle Erfahrung. Ich bin dankbar, dass Chris mich an seiner langjährigen Erfahrung freimütig teilhaben ließ und mir jederzeit mit Unterstützung und Rat beiseite gestanden hat.

Weiterhin möchte ich mich bei Prof. Dr. Thorsten Geisler-Wierwille bedanken, der es auf sich nimmt, der zweite Gutachter meiner Arbeit zu sein. Ihm möchte ich für langjährige Unterstützung bei allen Dingen, die mit Ramanspektroskopie zu tun haben danken und für viele höchst interessante Diskussion in allen thematischen Bereichen, nicht nur, aber hauptsächlich im geowissenschaftlichen Kontext.

Ohne die Mithilfe des technischen Stabes des Instituts für Geowissenschaften und Meteorologie wäre auch diese Arbeit nahezu unmöglich gewesen. Daher gilt mein besonderer Dank Thomas Schulz, Henrik Blanchard, Bruno Barbier, Dorothee Pahsmann und dem Team der feinmechanischen Werkstatt des Instituts.

Ein besonderer Dank gebührt auch Daniela Bungartz und Dagmar Hambach dafür, dass sie Dinge möglich machen, von denen ich wirklich keine Ahnung habe.

Meinen Bürokollegen, die mich in der Zeit der Dissertation begleitet haben, sei ebenfalls an dieser Stelle gedankt. Die letzten Jahren wären ohne euch weniger erfreulich verlaufen. Vielen Dank an Michael Sulzbach (auch für Hilfe mit dem Raman-Gerät), Kathrin Schneider, Moritz Lissner, Philipp Hermann und Anna Kral.

Als letztes möchte ich meiner Familie danken. Zuallererst gilt hier mein Dank meiner Frau Miriam. Ohne ihre Unterstützung in den letzten 14 Jahren wäre es niemals zum Abschluss dieser Dissertation gekommen. Der Rückhalt, den sie mir in den letzten Jahren gegeben hat, trotz wenig Zeit und eigener Arbeit, hat mir erst ermöglicht diese

Dissertation zu verfassen. Ich entschuldige mich für wenig Zeit und chronisch schlechte Laune in den letzten Monaten und gelobe Besserung.

Eine Entschuldigung verdienen auch meine drei Töchter Sophia, Hanna und Luisa, die nicht wissen, was eine Dissertation ist. Euch Dreien verspreche ich: Papa hat demnächst wieder mehr Zeit für euch.

II. Abstract

Siderite bands in mid to late Archaean Superior type Banded Iron Formations have been suggested as an indicator for the CO_2 -content of the Archaean atmosphere. Based on thermodynamical modelling it was calculated, that these $FeCO_3$ minerals suggest a CO_2 partial pressure of around 35.000 ppmV in the atmosphere (Ohmoto et al. 2004). A significantly increased CO_2 -content in the Archaean is often advocated as a compensator for the so called “Faint young sun effect”. This effect describes the decreased solar luminosity in the earlier years of Earth’s history. Due to the lower radiation heat transmitted to earth by the sun, the surface temperatures should have been lower than today. Oxygen isotopes however show a rather increased surface temperature in the Archaean. To solve this paradox a massive “Greenhouse Effect” has been suggested. Massively increased CO_2 -contents would impose a warmer climate and thus compensate the lower solar luminosity.

However aside from the theoretical constraints on the CO_2 -content of the Archaean atmosphere actual evidence from proxies remain rare. Therefore siderite would be an important indicator for CO_2 . Implicit in this proposition is the premise that these siderites in Archaean Banded Iron Formations are primary precipitates of an ocean water that has been in chemical equilibrium with the atmosphere at the time of their formation. This assumption has not been tested experimentally yet.

In this thesis novel experiments are described, that test the possibility of siderite being precipitated from a Fe-enriched, reduced seawater proxy in equilibrium with a reduced, high CO_2 atmosphere. To achieve this a seawater proxy was made from MilliQ®-water, NaCl and sodium-bicarbonate ($NaHCO_3$) and enriched in Iron and Manganese. The proxy was flushed with $N_2-CH_4-H_2$ atmospheres with varying CO_2 -content (0,1000 and 5000 ppmV). It was tried to precipitate siderite via oversaturating the proxy in terms of iron-carbonate.

It was found that under no tested set of conditions the proxy actually precipitated siderite. Instead an amorphous iron-carbonate-hydroxy phase was generated, that is described in the literature as “green rust”. However the addition of Manganese to the proxy induced the precipitation of Rhodochrosite (crystalline $MnCO_3$). The latter is especially

important, since siderite bands in Banded Iron Formations are nearly Mn-free. Because no obvious reasons can be found for the Archaean seawater to be Mn-free, whilst being enriched in hydrothermal Fe, the precipitation of Rhodochrosite points against this Method of generation for the siderite beds. Together with the absence of crystalline siderite, this results leads to the conclusion, that siderite beds in Archaean Banded Iron Formation should not be used as a CO_2 -proxy for the Archaean atmosphere.

III. Inhaltsverzeichnis

<u>I. VORWORT</u>	4
<u>II. ABSTRACT</u>	9
<u>III. INHALTSVERZEICHNIS</u>	11
<u>IV. ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS</u>	14
<u>V. VERZEICHNIS DER VERWENDETEN GLEICHUNGEN</u>	15
<u>VI. TABELLENVERZEICHNIS</u>	17
<u>VII. ABBILDUNGSVERZEICHNIS</u>	18
<u>1. EINLEITUNG</u>	21
1.1. BANDED IRON FORMATIONS	21
1.2. SIDERITE IN BIFS	27
1.3. DIE FRAGESTELLUNG	28
1.4. SIDERIT, RHODOCHROSIT, CALCIT UND ARAGONIT	29
<u>2. CARBONATSYSTEM DES MODERNEN MEERWASSER-ATMOSPÄREN-SYSTEMS</u>	30
<u>3. CARBONATSYSTEM IM ARCHAISCHEN MEERWASSER</u>	34
3.1. ATMOSPÄRE UND MEERWASSER IM ARCHAIKUM	34
3.2. DAS CARBONATSYSTEM IM ARCHAISCHEN OZEAN	40
<u>4. METHODEN</u>	43
4.1. VERSUCHSAUFBAU	43
4.2. MEERWASSER ATMOSPÄREN EXPERIMENTE	44
4.3. REDOX-EXPERIMENTE	45

4.4. ANALYTIK	49
PH- UND EH-MONITORING	49
BESTIMMUNG DER ALKALINITÄT	50
DIC-ANALYTIK	50
ICP-MS	51
RAMAN-SPEKTROSKOPIE	52
RÖNTGENDIFFRAKTOMETRIE	53
<u>5. ERGEBNISSE</u>	<u>54</u>
5.1. PH- UND EH-WERTE BEI EXPERIMENTEN MIT REDUZIERTER ATMOSPHÄRE	54
PH/EH-WERTENTWICKLUNG BEI ZUGABE VON EISEN	54
5.2. ERGEBNISSE DER TITRATION	59
5.3. ERGEBNISSE DER ICP-MS-ANALYSEN	62
5.4. CHARAKTERISIERUNG DER FESTEN PHASEN	65
PHASENIDENTIFIKATION MITTELS MASSENBILANZIERUNG	66
PHASENIDENTIFIKATION MITTELS RAMAN-SPEKTROSKOPIE	68
<u>6. DISKUSSION</u>	<u>71</u>
6.1. STABILISIERUNG VON CARBONATPHASEN DURCH HOHE PCO_2	71
6.2. SIDERIT ALS PRIMÄRE AUSFÄLLUNG AUS MEERWASSER?	72
6.3. SELEKTIVE MANGANFRAKTIONIERUNG AUS DEM MEERWASSER	76
6.4. ALTERNATIVE BILDUNGSMÖGLICHKEITEN FÜR SIDERIT	78
<u>7. AMMONIAK ALS POTENTIELLER WEITERER PUFFER DES ARCHAISCHEN MEERWASSER PHS</u>	<u>80</u>
7.1. EINLEITUNG	80
7.2. EXPERIMENTE	82
METHODEN	82
ERGEBNISSE	83
7.3. DISKUSSION	84
<u>8. CONCLUSION</u>	<u>89</u>
8.1. BILDUNG VON SIDERIT	89
8.2. SIDERIT ALS CO_2 INDIKATOR FÜR DAS ARCHAIKUM	90

<u>9. AUSBLICK - BESTIMMUNG DES SAUERSTOFFGEHALTES IN DER ARCHAISCHEN ATMOSPHERE</u>	95
9.1. DER SAUERSTOFFGEHALT IN DER ARCHAISCHEN ATMOSPHERE	95
9.2. ANWENDUNG DER EISEN-MANGAN-FRAKTIONIERUNG ALS SAUERSTOFFPROXY	99
9.3. METHODEN	101
9.4. ERGEBNISSE	103
9.5. DISKUSSION	107
9.6. AUSBLICK AUF ZUKUNFTIGE EXPERIMENTE	108
<u>10. FAZIT</u>	110
<u>VIII. ANHANG</u>	113
A. EXPERIMENTE (TABELLARISCHE ÜBERSICHT)	113
B. EXEMPLAR DER VERÖFFENTLICHUNG DIESER ARBEIT	118
<u>IX. LITERATURVERZEICHNIS</u>	135

IV. Abkürzungsverzeichnis

BIF	Banded Iron Formations (hier: Superior type)
Ga	Milliarden Jahre (vor heute)
Ma	Millionen Jahre (vor heute)
T	Temperatur
S	Salinität (in Prozent)
ppm	Parts per million (Masse) $\mu\text{g/g}$
ppt	Parts per trillion (Masse) ng/g
ppmV	Parts per million (Volumen) $\mu\text{L/L}$
A_c	Carbonat-Alkalinität
TA	Total Alkalinity (Gesamtalkalinität)
PAL	Present atmospheric level
DIC	Dissolved inorganic carbon
pCO_2	Partialdruck von CO_2 in der Atmosphäre
GOE	Great Oxidation Event
MIF-S	Mass independent fractionation of Sulfur isotopes

V. Verzeichnis der verwendeten Gleichungen

$CO_3^{2-} + 2H_3O^+ \rightleftharpoons CO_2 + 3H_2O$	Eq. 1	24
$HCO_3^- + H_3O^+ \rightleftharpoons CO_2 + 2H_2O$	Eq. 2	24
$CO_{2atm} \rightleftharpoons CO_{2aq}$	Eq. 3	30
$k_H = [CO_{2aq}] / CO_{2atm}$	Eq. 4	30
$CO_{2aq} + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3$	Eq. 5	30
$k^* = [H_2CO_3] / [CO_{2aq}]$	Eq. 6	30
$H_2CO_3 + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + H_3O^+$	Eq. 7	30
$k_1 = [HCO_3^-] \cdot [10^{-pH}] / [H_2CO_3]$	Eq. 8	30
$HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons CO_3^{2-} + H_3O^+$	Eq. 9	31
$k_2 = [CO_3^{2-}] \cdot [10^{-pH}] / [HCO_3^-]$	Eq. 10	31
$CO_3^{2-} + CO_{2aq} + H_2O \rightleftharpoons 2HCO_3^-$	Eq. 11	32
$AC = 2[HCO_3^-] + 2 \cdot [CO_3^{2-}]$	Eq. 12	32
$\Omega_{Arg, Cc} = Ca_2 + [CO_3^{2-}] \cdot K_{SP, Arg, Cc}$	Eq. 13	32
$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$	Eq. 14	40
$CA = [HCO_3^-] + 2 \cdot [CO_3^{2-}] - [H_3O^+]$	Eq. 15	40
$pH = pK_s + \log[A^-] / [HA]$	Eq. 16	41
$Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + e^-$	Eq. 17	56
$\Omega_{MII, CO_3} = M_2 + [CO_3^{2-}] \cdot K_{SP, MII, CO_3}$	Eq. 18	63
$AC = [HCO_3^-] + 2 \cdot [CO_3^{2-}] - [H^+]$	Eq. 19	66
$4Fe^{2+} + 3O_2 \rightleftharpoons 2Fe_2O_3$	Eq. 20	69
$CaAl_2Si_2O_8 + 2H_2O + CO_2 \rightleftharpoons (Al_2Si_2O_8)^{2-} + Ca^{2+} + 2HCO_3^- + 2H^+$	Eq. 21	74
$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$	Eq. 22	77
$Mn^{3+} + e^- \rightleftharpoons Mn^{2+}$	Eq. 23	77
$2Fe(OH)_3 + 2CH_2O \rightleftharpoons 2FeCO_3 + H_2O + 3H_2$	Eq. 24	79
$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$	Eq. 25	80
$CO_{2atm} + H_2O + CO_3^{2-} \rightleftharpoons 2HCO_3^-$	Eq. 26	85
$CO_{2atm} + NH_3 \rightleftharpoons HCO_3^- + NH_4^+$	Eq. 27	85
$NH_3 + HCO_3^- \rightleftharpoons CO_3^{2-} + NH_4^+$	Eq. 28	85
$\Omega_{Arg} = Ca_2 + [CO_3^{2-}] \cdot K_{SP}(Arg)$	Eq. 29	86
$AC = [HCO_3^-] + 2 \cdot [CO_3^{2-}]$	Eq. 30	92
$\Omega_{Siderit} = [Fe^{2+}] \cdot [CO_3^{2-}] \cdot K_{SP, Siderit}$	Eq. 31	92
$6CO_2 + 6H_2O \rightleftharpoons C_6H_{12}O_6 + 6O_2$	Eq. 32	97
$E_h = E_{h0} - 0,059n \cdot \log[\text{reduzierte Spezies}] / [\text{oxidierte Spezies}]$	Eq. 33	99
$2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^- \quad E^0 = 1,229 V$	Eq. 34	100
$E_h = 1,229 + 0,0594 \cdot \log PO_2 \cdot [H^+]^4 / [H_2O]^2$	Eq. 35	100
$E_h = 1,229 + 0,0148 \cdot \log PO_2 - 0,059 \cdot pH$	Eq. 36	100

$PO_2 = 1067,567 \cdot Eh + 3,98 \cdot pH - 83,03$	Eq. 37	100
$K_{HCO_2} = 3,2 \cdot 10^{-2}$	Eq. 38	100
$Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + e^-$	Eq. 39.....	107

VI. Tabellenverzeichnis

TABELLE 3.1 AUFLISTUNG DER MÖGLICHEN CO_2 -GEHALTE DER ARCHAISCHEN ATMOSPHERE IN DER DER LITERATUR. DIE CO_2 -KONZENTRATION IST IN PPMV ANGEGBEN.	36
TABELLE 5.1 AUFSTELLUNG DER KOMBINATION DER VERSCHIEDENEN VARIABLEN IN DEN EXPERIMENTEN (CO_2 -, Fe^{2+} - UND Mn^{2+} -GEHALT). ES IST FÜR JEDE MÖGLICHE KOMBINATION ANGEGBEN, WELCHE RESULTATE DAS EXPERIMENT HATTE (PH, ENTZOGENER METALLGEHALT UND ENTZOGENE TA). DIE UNTEN STEHEN ABBILDUNGEN BASIEREN IN IHREN DATEN AUF DIESER AUFSTELLUNG. QUELLE: GÄB ET AL. 2017	65
TABELLE 5.2 MASSENBILANZ DER EXTRAKTION VON EISEN DURCH CARBONAT AUSFÄLLUNG. ZU BEACHTEN IST, DASS DAS MOLARE VERHÄLTNIS VON EISEN ZU EXTRAHIERTEM CARBONAT GEHALT DEUTLICH ÜBER DEM FÜR DIE BILDUNG VON SIDERIT BENÖTIGTEN VERHÄLTNIS VON 0,5 LIEGT. (GÄB ET AL. 2017)	67
TABELLE 5.3 MASSENBILANZ DER EXTRAKTION VON MANGAN DURCH CARBONAT AUSFÄLLUNG. HIER IST AUFFÄLLIG, DASS BEI 50 BZW. 100 PPM MANGAN IN DER LÖSUNG DAS Mn/CA -VERHÄLTNIS DER EXTRAKTION BEI DEM WERT 0,5 LIEGT, DER FÜR DIE AUSFÄLLUNG VON RHODOCHROSIT ZU ERWARTEN WÄRE. (GÄB ET AL. 2017).....	68
TABELLE 9.1 BESTIMMUNG DER EISEN- UND MANGANGEHALTE DER REFERENZMATERIALEN ZUR VERIFIZIERUNG DER ANWENDBARKEIT DER GEWÄHLTEN MESSPARAMETER.	103
TABELLE VIII.1: TABELLARISCHE AUFLISTUNG ALLER FÜR DIESE ARBEIT DURCHGEFÜHRTE EXPERIMENTE. ANGEGBEN SIND DIE FORTLAUFENDE PROBENUMMER, DIE ART DER LÖSUNG (OB KÜNSTLICHES MEERWASSER/PROXY (KMW) ODER NATÜRLICHES MEERWASSER (MW), DIE GRUNDLEGENDE ART DER ATMOSPHERE (REDUZIEREND, DAS HEIßT MIT WASSERSTOFF UND METHAN, WIE IM TEXT BESCHRIEBEN (RED) ODER OXIDIEREND MIT SAUERSTOFF (OX.)). DER CO_2 -PARTIALDRUCK IST IN PPMV ANGEGBEN. PH WIRD ANGEGBEN SOWEIT GEMESSEN UND DER METALLGEHALT DER LÖSUNGEN. UNTER DEM PUNKT ANALYSE STEHT DER GRUNDLEGENDE ZWECK DES EXPERIMENTS.....	113

VII. Abbildungsverzeichnis

ABBILDUNG 1.1 BEISPIELBILD EINES STÜCKS BANDED IRON FORMATION AUS DER HAMERSLEY FORMATION IN WESTAUSTRALIEN. DIE WECHSELLAGERUNG IST HIER SEHR DEUTLICH ZU SEHEN. DIE ROTEN BÄNDER SIND EISENREICHER UND DIE HELLEREN BÄNDER SILIKATREICHER. ZU BEACHTEN IST DIE SEHR STRIKTE TRENNUNG ZWISCHEN DEN BÄNDER UND DIE KONTINUIERLICHE ABLAGERUNG. DIE MÄCHTIGKEIT DER BÄNDER IST SEHR VARIABEL (SIEHE NÄCHSTEN ABSCHNITT ÜBER DIE SKALA DER BÄNDERUNG) QUELLE: EIGENE ABBILDUNG, PROBE AUS DEM BESITZ VON C. BALLHAUS.....	21
ABBILDUNG 1.2 LINKS IST DAS MAKROLAYERING IN BANDED IRON FORMATIONS ZU SEHEN. DIE BÄNDERUNG IST IM MAßSTAB VON DEKAMETERN ZU SEHEN UND PRÄGT DAS AUSSEHEN DER GESTEINE IM GELÄNDE. DAS RECHTE BILD ZEIGT DIE BÄNDERUNG AUF DER MESOSKALA VON DEZIMETERN. IN ABBILDUNG 7.1 IST AN DEN DÜNNEN BÄNDERN IM OBEREN DRITTEL DER PROBE DAS MIKROLAYERING IM MILLIMETERMAßSTAB ZU SEHEN. QUELLE: GELÄNDEBILDER VON C. BALLHAUS.	22
ABBILDUNG 1.3 ZEITLICHE VERTEILUNG DER ENTSTEHUNG VON BANDED IRON FORMATIONS. VOR 3 GA ENTSTANDEN AUSSCHLIEßLICH ALGOMA TYPE BIFs, DEREN VOLUMEN ABER NICHT VERGLEICHBAR IST MIT DEN GROßEN SUPERIOR TYPE BIFs DIE AB CA. 2,8 GA ENTSTANDEN SIND. QUELLE: ISLEY UND ABBOTT 1999.....	22
ABBILDUNG 1.4 POURBAIX-DIAGRAMM DER UNTERSCHIEDLICHEN EISENSPEZIES IN WASSER BEI 25°C UND 5 PPM EISEN IM WASSER GELÖST. DARGESTELLT IST ZUDEM DIE STABILITÄT VON SIDERIT BEI 400 PPMV CO ₂ IN DER ATMOSPHERE. BESONDERS ZU BEACHTEN IST DER ÜBERGANG VON FESTEM EISEN(III) IN FORM VON Fe(OH) ₃ IN GELÖSTES EISEN(II). QUELLE: MODIFIZIERT NACH GÄB ET AL. 2017.....	25
ABBILDUNG 1.5 ZUSAMMENSETZUNG DER ATMOSPHERE DER MODERNEN ERDE. DER CO ₂ -GEHALT ENTSPRICHT DEM VON NOAA-ESRL ERMITTELTEN WERT FÜR 10/2017 (GERUNDET, EXAKTER WERT AM 05.10.2017: 403 PPMV).....	26
ABBILDUNG 2.1 ABHÄNGIGKEIT DER RELATIVEN KONZENTRATION DER VERSCHIEDENEN CARBONAT SPEZIES VOM PH-WERT DER UMGEBENDEN LÖSUNG. DER MAXIMALE GEHALT BETRÄGT 0,001 MOL/L. HIERBEI IST ZU BEACHTEN, DASS DER PH-WERT AUF DER X-ACHSE SYNONYM ZUM CO ₂ -GEHALT DER ATMOSPHERE VERSTANDEN WERDEN KANN, DA DER PH-WERT WIE OBEN GEZEIGT IM MEERWASSER STARK VON DIESEM ABHÄNGT.	32
ABBILDUNG 3.1 SCHEMA DER FUNKTIONSWEISE EINES HYDROTHERMALEN SYSTEMS. ZU BEACHTEN IST HIER VOR ALLEN DINGEN, DASS DAS SULFAT AUS DEM MEERWASSER IM HYDROTHERMALEN KREISLAUF ZU SULFID REDUZIERT WIRD. DIESES SULFID FÜHRT ZUR AUSFÄLLUNG VON EISEN IN DER NÄHE DES BLACK SMOKERS. DAS FEHLEN VON EISEN IM ARCHAISCHEN MEERWASSER WÜRDIE AUSFÄLLUNG DES EISENS MASSIV GEHEMMT HABEN UND ZU EINER ANREICHERUNG VON EISEN IN LÖSUNG GEFÜHRT HABEN. AUFFÄLLIG IST ZUDEM DIE ERWÄHNUNG VON MANGAN ALS AUSTRITTSPRODUKT IN HYDROTHERMALEN FLUIDEN QUELLE: HTTP://OCEANEXPLORER.NOAA.GOV/EXPLORATIONS/02FIRE/BACKGROUND/HIREZ/CHEMISTRY-HIRES.JPG	38
ABBILDUNG 4.1 EXPERIMENTELLE ERGEBNISSE DER PH-EXPERIMENTE IN MODERNEM MEERWASSER. DIE LÄNGE DER SCHWARZEN SYMBOLE ENTSPRICHT DEM FEHLER DER MESSUNGEN. DIE GRAUE GESTRICHELTE LINIE ENTSPRICHT DEN THEORETISCHEN VORHERSAGEN, DIE MITTELS THERMODYNAMISCHER MODELLIERUNGEN MIT DEM PROGRAMM PHREEQC (PARKURST 1995) ERSTELLT WURDEN. QUELLE: MODIFIZIERT NACH GÄB ET AL. 2017	45
ABBILDUNG 5.1 PH-VERLAUF EINES EXEMPLARISCHEN EXPERIMENTS MIT ARCHAISCHEM MEERWASSERPROXY UNTER REAKTION MIT EINER REDUZIERTEN N ₂ – CH ₄ – H ₂ ATMOSPHERE MIT 5000 PPMV CO ₂ - ₂ GEHALT UNTER ZUGABE VON 200 PPM Fe ₂ +. DIE RELEVANTEN PUNKTE SIND MIT 1 – 7 MARKIERT UND WERDEN IM TEXT ERLÄUTERT. QUELLE: MODIFIZIERT NACH GÄB ET AL. 2017	55

ABBILDUNG 5.2 EH-VERLAUF EINES EXEMPLARISCHEN EXPERIMENTS MIT ARCHAISCHEM MEERWASSERPROXY UNTER REAKTION MIT EINER REDUZIERTEN ATMOSPHERE MIT 5000 PPMV CO_2 -GEHALT UNTER ZUGABE VON 200 PPM Fe^{2+} . DIE RELEVANTEN PUNKTE SIND MIT 1 – 7 MARKIERT UND WERDEN IM TEXT ERLAUTERT. QUELLE: MODIFIZIERT NACH GÄB ET AL. 2017	56
ABBILDUNG 5.3 PH-VERLAUF EINES EXPERIMENTS MIT REDUZIERTER ATMOSPHERE MIT EINEM CO_2^{2-} -GEHALT VON 5000 PPMV UNTER ZUGABE VON 200 PPM Mn^{2+} . DIE RELEVANTEN PUNKTE SIND MIT 1 -5 MARKIERT UND WERDEN IM TEXT ERLAUTERT. QUELLE: MODIFIZIERT NACH GÄB ET AL. 2017	58
ABBILDUNG 5.4 EH-VERLAUF EINES EXPERIMENTES MIT REDUZIERTER ATMOSPHERE MIT EINEM pCO_2 VON 5000 PPMV UNTER ZUGABE VON 200 PPM Mn^{2+} . DIE RELEVANTEN PUNKTE SIND MIT 1 – 5 MARKIERT UND WERDEN IM TEXT ERKLÄRT. QUELLE: MODIFIZIERT NACH GÄB ET AL. 2017	59
ABBILDUNG 5.5 TITRATIONSKURVE EINES EXPERIMENTS MIT FESTER PHASE IN SUSPENSION. DER WIEDERANSTIEG DES PH-WERTS SPRICHT DEUTLICH FÜR DIE ZERSETZUNG EINER CARBONAT PHASE. QUELLE: MODIFIZIERT NACH GÄB ET AL. 2017	61
ABBILDUNG 5.6 HIER IST DIE ABNAHME DER CA IN ABHÄNGIGKEIT VON DER ZUGEgebenEN MENGE EISEN BZW. MANGAN ZUM EXPERIMENT UND DER KONZENTRATION VON CO_2 IN DER ATMOSPHERE DARGESTELLT. QUELLE: MODIFIZIERT NACH GÄB ET AL. 2017	62
ABBILDUNG 5.7 ERGEBNISSE DER ICP-MS ANALYSEN DES ÜBERSTAND DER EXPERIMENTE. ZU SEHEN IST DIE MENGE DES EISENS BZW. DES MANGANS, DIE GEGENÜBER DER AUSGANGSLÖSUNG EXTRAHIERT WURDE (IN PROZENT). QUELLE: MODIFIZIERT NACH GÄB ET AL. 2017.....	64
ABBILDUNG 5.8 RAMAN-SPEKTROGRAMM DER WÄHREND DER MANGAN-EXPERIMENTE AUSGEFÄLLTEN FESTPHASE. DIE VIBRATIONEN BEI 718 UND 1084 cm^{-1} IDENTIFIZIEREN DIE SUBSTANZ EINDEUTIG ALS RHODOCHROSIT UND SOMIT ALS MANGANCARBONAT. QUELLE: MODIFIZIERT NACH GÄB ET AL. 2017	69
ABBILDUNG 5.9 RAMAN-SPEKTROGRAMM DES BEI DEN EISENEXPERIMENTEN AUSGEFÄLLTEN FESTSTOFFS. AUFFÄLLIG IST HIER, DASS ES SICH IM GEGENSATZ ZU DEM, BEI DEN MANGAN-EXPERIMENTEN AUSGEFÄLLTEN RHODOCHROSIT, NICHT UM EINE KRISTALLINE SUBSTANZ HANDELT. QUELLE: MODIFIZIERT NACH GÄB ET AL. 2017	70
ABBILDUNG 7.1 SCHREINEMAKERS ANALYSE DER STABILITÄT VON KRISTALLINEM CALCIUMCARBONAT UND DER UNTERSCHIEDLICHEN CARBONAT-SPEZIES IN ABHÄNGIGKEIT VOM CO_2 -PARTIALDRUCK DER ATMOSPHERE UND DER CALCIUM-KONZENTRATION IN DER LÖSUNG. QUELLE: MODIFIZIERT NACH GÄB ET AL. 2017	81
ABBILDUNG 7.2 VERLAUF DES PH-WERTES IN EINEM EXPERIMENT MIT ÄGÄISCHEM MEERWASSER, DAS MIT EINER CO_2 -REICHEN GASMISCHUNG GESPÜLT WURDE. NACH CA. 24H WURDE DIESER GASMISCHUNG DANN EINE WEITERE MISCHUNG MIT 50PPMV NH_3 ZUGEMISCHT (VERHÄLTNIS 1:1). DIE MIT DEN PUNKTEN 1 – 6 MARKIERTEN PUNKTE WERDEN IM FLIEßTEXT ERLAUTERT.	83
ABBILDUNG 7.3 VERLAUF VON TA UND DIC WÄHREND DES EXPERIMENTS MIT 25 PPMV AMMONIAK UND 2500 PPMV CO_2 IN DER ATMOSPHERE. ZUERST STEIGEN BEIDE WERTE STARK AN UM DANN BEI EINSETZENDER FÄLLUNG VON ARAGONIT AUS DEM MEERWASSER WIEDER ABZUFALLEN.	84
ABBILDUNG 7.4 REM-BILD DER AUSGEFÄLLTEN WEIßEN SUBSTANZ. ES HANDELT SICH HIER UM ARAGONIT, DER IN DER TYPISCHEN NADELIGEN FORM KRISTALLISIERT UND SICH ZU SPHERULEN ZUSAMMENBALLT. DIESE STRUKTUR ERINNERT STARK AN NATÜRLICHE ANORGANISCHE CALCIUMCARBONAT-AUSFÄLLUNGEN WIE OOIDE.	87
ABBILDUNG 9.1 ZUSAMMENFASSUNG DER MIF-S DATEN DER LETZTEN 4 GA. AUFFÄLLIG IST HIER, DASS IM ZEITRAUM VON 4 GA BIS CA. 2,5 GA EINE BREITE STREUUNG DER SCHWEFELISOTOPE VORHANDEN IST. DIESE GEHT MIT EINSETZEN DES GOES STARK ZURÜCK, IST ABER NICHT 0. DAS WIRD ALLGEMEIN ALS VORHANDENSEIN VON SAUERSTOFF, ABER IN DEUTLICH GERINGEREN	

KONZENTRATIONEN ALS HEUTE, INTERPRETIERT. NACH CA. 2,1 GA GEHT DIE MIF-S AUF 0 ZURÜCK, WAS AUF EINE KOMPLETT OXIDIERTE ATMOSPHÄRE HINDEUTET. QUELLE: HOLLAND 2006.....	96
ABBILDUNG 9.2 PH-VERLAUF DES EXPERIMENTS FG-258. DIE RELEVANTEN ÄNDERUNGEN SIND MIT DEN ZAHLEN 1 – 3 MARKIERT UND WERDEN IM FLIEßTEXT ERLÄUTERT.	104
ABBILDUNG 9.3 EH-VERLAUF DES EXPERIMENTS FG-258. DIE RELEVANTEN ÄNDERUNGEN SIND MIT DEN ZAHLEN 1 – 7 MARKIERT UND WERDEN IM FLIEßTEXT ERLÄUTERT.	105
ABBILDUNG 9.4 ABHÄNGIGKEIT DES EISEN-MANGAN-VERHÄLTNISSES ZUM EH-WERT DER LÖSUNG. DER FEHLER AUF DEM VERHÄLTNIS IST MIT 5% ABWEICHUNG DARGESTELLT. DAS IST MEHR ALS DIE KOMBINIERTEN STANDARDABWEICHUNGEN DES EISEN- UND DES MANGANGEHALTES.	106

1. Einleitung

1.1. Banded Iron Formations

Als Banded Iron Formations werden sedimentäre Einheiten bezeichnet, die einen Gehalt von mindestens 60% an eisenhaltigen Mineralen, hauptsächlich Hämatit (Fe_2O_3) und Magnetit (Fe_3O_4), aufweisen. Diese eisenhaltigen Mineralphasen sind mit Silikatmineralen vergesellschaftet (chert) und bilden Wechsellagerungen aus Lagen mit eisenreicher oder SiO_2 -reicher Zusammensetzung.



Abbildung 1.1 Beispielbild eines Stücks Banded Iron Formation aus der Hamersley Formation in Westaustralien. Die Wechsellagerung ist hier sehr deutlich zu sehen. Die roten Bänder sind eisenreicher und die helleren Bänder silikatreicher. Zu beachten ist die sehr strikte Trennung zwischen den Bänder und die kontinuierliche Ablagerung. Die Mächtigkeit der Bänder ist sehr variabel (siehe nächsten Abschnitt über die Skala der Bänderung) Quelle: Eigene Abbildung, Probe aus dem Besitz von C. Ballhaus.

Sie sind gekennzeichnet durch eine ausgeprägte Bänderung in der Mikro-, Meso- und Makroskala. Innerhalb der BIFs wird hierbei zwischen zwei Typen unterschieden, den (Lake) Superior type Banded Iron Formations und den Algoma type Banded Iron Formations. Bei Letzteren handelt es sich um eher kleinräumige Einheiten, die über einen weiteren Zeitraum der Erdgeschichte abgelagert wurden.



Abbildung 1.2 Links ist das Makrolayering in Banded Iron Formations zu sehen. Die Bänderung ist im Maßstab von Dekametern zu sehen und prägt das Aussehen der Gesteine im Gelände. Das rechte Bild zeigt die Bänderung auf der Mesoskala von Dezimetern. In Abbildung 7.1 ist an den dünnen Bändern im oberen Drittel der Probe das Mikrolayering im Millimetermaßstab zu sehen. Quelle: Geländebilder von C. Ballhaus.

Es finden sich Algoma type BIFs, die aus dem späten Proterozoikum stammen, beispielsweise im Arabisch-Nubischen-Schild (Sims & James 1984).

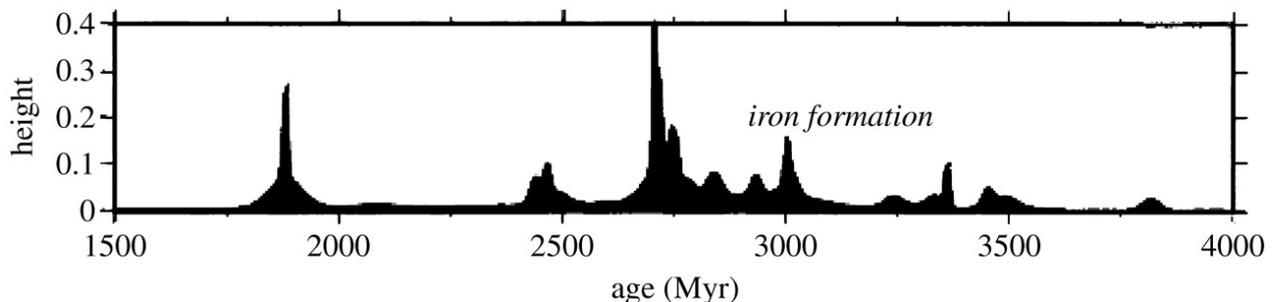


Abbildung 1.3 Zeitliche Verteilung der Entstehung von Banded Iron Formations. Vor 3 Ga entstanden ausschließlich Algoma Type BIFs, deren Volumen aber nicht vergleichbar ist mit den großen Superior Type BIFs die ab ca. 2,8 Ga entstanden sind. Quelle: Isley und Abbott 1999.

Die Entstehung von *Algoma type* BIFs ist an vulkanische Prozesse gebunden (Gross et al. 1983) und unterscheidet sich damit deutlich von der Entstehung von *Superior type* BIFs. Algoma type BIFs sind proximale Ausfällungen bei hydrothermaler Aktivität, während Superior Type BIFs eine distale Ausfällung des bei hydrothermaler Aktivität freigesetzten Eisens darstellen. Allein die Ausdehnung der *Superior type* BIFs, die durchschnittliche Größe einer Lagerstätte beträgt 170 Megatonnen (Mosier & Singer 1986), spricht deutlich gegen einen kleinräumigen Prozess wie Vulkanismus als auslösenden Faktor. Zudem sind *Superior type* BIFs nicht mit vulkanischen Gesteinen vergesellschaftet, sondern treten zusammen mit marinen Sedimenten auf. Sie wurden

zusammen mit chert, Carbonaten und marinen klastischen Sedimenten abgelagert. Das Ablagerungsumgebung muss also (flach)marin gewesen sein und der Bildungsprozess muss eine sehr große Menge Eisen sehr effizient akkumuliert haben.

Superior Type Banded Iron Formations sind von großer wirtschaftlicher Bedeutung, da sie heutzutage die Hauptquelle für Eisenerz sind. Als Lagerstätten eignen sich BIF besonders, da sie sehr groß sind, und die Konzentration an Eisenerz sehr hoch (circa 60% Eisen im Gestein) ist. Das macht BIFs zu idealen Lagerstätten für Eisen. Die in BIFs enthaltenen Mengen an Eisen werden auf 150 Gigatonnen geschätzt (bei einem derzeitigen Eisenbedarf weltweit von ungefähr 1 Gigatonne pro Jahr). Aus diesem Grund werden Banded Iron Formations weltweit abgebaut soweit sie vorkommen. Bekannte Minen sind zum Beispiel in Pilbara im Hamersley Becken in Australien, die Carajas Mine in Brasilien und die Mesabi Iron Range in den USA.

Die Entstehung der *Superior type BIFs* ist zeitlich deutlich auf die Zeit von 2,7 Ga bis 2,0 Ga beschränkt (Trendall 1973). Es handelt sich also um Gesteine, die im Nearchaikum bis hin zum Paläoproterozoikum abgelagert wurden. Die jüngsten, abbauwürdigen *Superior type* BIFs finden sich in Krywyj Rih in der Ukraine. Diese sind 1,9 Ga alt, stammen also aus dem Orosirium. Somit ist das Vorkommen der *Superior type* BIFs auf Gebiete beschränkt in denen Archaische bis frühproterozoische Kruste aufgeschlossen ist. *Superior type* BIFs finden sich also auf den alten kontinentalen Schilden der Erde: in Südafrika, Nordamerika, Südamerika, Asien und Australien. Aufgrund des Alters und der damit verbundenen geologisch langen Geschichte sind *Superior type* BIFs zumeist metamorph überprägt.

Die Tatsache, dass Banded Iron Formations im späten Archaikum und frühem Proterozoikum abgelagert wurden und heute nicht mehr entstehen, macht sie zu einem idealen Proxy zur Ableitung von Unterschieden zwischen den Umweltbedingungen bei ihrer Ablagerung und denen von heute. Aus diesem Grund werden BIFs intensiv untersucht. Sie werden dabei als Studienobjekt zur Rekonstruktion von Parametern herangezogen, die die Zusammensetzung des damaligen Meeres und der damaligen Atmosphäre erklären sollen. Da diese Sedimente zum Ende des Archaikums in großer Mächtigkeit abgelagert wurden und heute gar nicht mehr entstehen, ist es eine schon lange akzeptierte These, dass die Unterschiede zwischen Archaischer Atmosphäre und Meerwasser zu heutiger Atmosphäre und Meerwasser massiv sind (Cloud 1973). Hierbei geht es

hauptsächlich um das Vorhandensein von gelöstem Eisen in Meerwasser und das Vorhandensein von freiem Sauerstoff in der Archaischen Atmosphäre.

Heutiges Meerwasser ist nahezu eisenfrei. Es enthält im Mittel circa 3 ppb gelöstes Eisen. Für die Bildung von massiven Eisenlagerstätten wie Banded Iron Formations ist dieser Gehalt deutlich zu gering. Alleine in der Hamersley Lagerstätte ist mehr Eisen konzentriert als im gesamten Ozean gelöst ist. Der grundlegende Unterschied in Bezug auf BIFs zwischen rezentem und archaischem Meerwasser muss also ein deutlich erhöhter Eisengehalt sein. Die Löslichkeit von Fe^{3+} in modernem Meerwasser beträgt ungefähr $K_{Fe(OH)_3}^* = 10^{-9,4} \text{ mol}^2 \cdot \text{l}^2$ bei $T = 25^\circ\text{C}$ und $S = 36$ und pH 8,1 (Liu & Millero 2001). Um diese Löslichkeit signifikant zu erhöhen gibt es zwei unterschiedliche Methoden. Zum einen ist es möglich den pH-Wert des Meerwassers abzusenken. Die Löslichkeit von Eisen bei einem pH-Wert von 3 ist fast sechs Größenordnungen höher als bei pH 8. Dies ist aber keine für den archaischen Ozean realistische Größenordnung. Gegen solch niedrige pH-Werte spricht die Ablagerung von Carbonatgesteinen in archaischen Formationen. Ein solch niedriger pH-Wert würde die Carbonat-Alkalinität (siehe Kapitel 2) des Meeres gegen Null reduzieren, da sämtliches Carbonat entfernt würde:



Das CO_2 würde aus dem Meer ausgasen und somit die Bildung jeglichen Carbonats verhindern. Dieser grundlegende Zusammenhang zwischen pH-Wert des Meerwassers und der Verhinderung von Carbonat-Ausfällung wird im Laufe dieser Dissertation eine zentrale Bedeutung haben.

Die andere Möglichkeit um die Löslichkeit von Eisen in Meerwasser zu erhöhen ist die Absenkung des Eh-Wertes des Meerwassers. Modernes Meerwasser ist bis zu den tiefsten Bereichen des Ozeans oxidiert. Der Eh von Meerwasser liegt selbst in der Tiefsee bei ungefähr + 200 mV (Devey 2015).

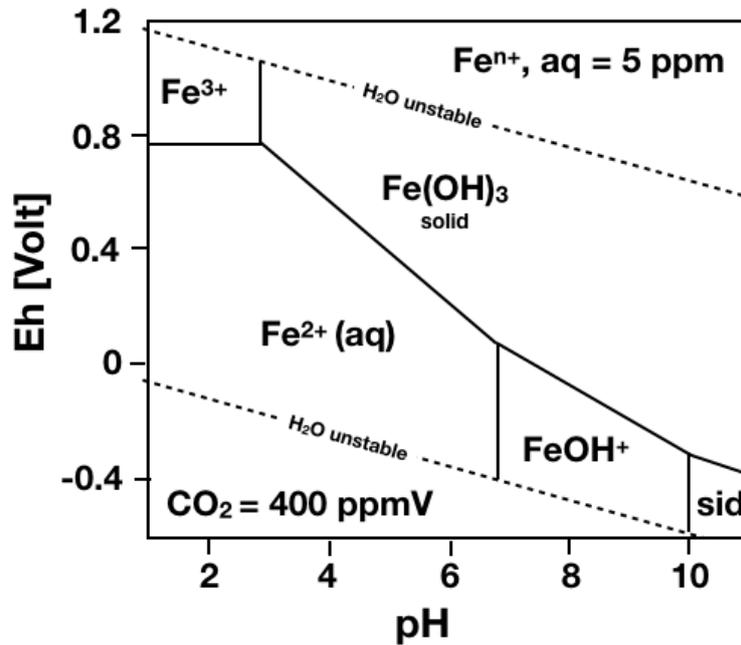


Abbildung 1.4 Pourbaix-Diagramm der unterschiedlichen Eisenspezies in Wasser bei 25°C und 5 ppm Eisen im Wasser gelöst. Dargestellt ist zudem die Stabilität von Siderit bei 400 ppmV CO₂ in der Atmosphäre. Besonders zu beachten ist der Übergang von festem Eisen(III) in Form von Fe(OH)₃ in gelöstes Eisen(II). Quelle: modifiziert nach Gäb et al. 2017.

Bei so oxidierten Bedingungen liegt Eisen ausschließlich dreiwertig vor, als Eisen(III)-Ion mit Hydroxyd-Ionen komplexiert. In Abb. 1.4 ist ein Phasendiagramm der unterschiedlichen in wässriger Lösung vorhandenen Eisenspezies gezeigt. Hierbei sind zwei Phasengrenzen besonders von Bedeutung. Zum einen ist der Übergang von festem Eisen(III)-Hydroxid (Fe(OH)₃) zu gelöstem Fe³⁺ eine Parallele zur y-Achse und somit unabhängig vom Eh der Lösung. Dieser Übergang ist allein eine Funktion des pH-Wertes der Lösung. Diese Tatsache ist später für die Beprobung der in dieser Arbeit durchgeführten Experimente wichtig (siehe Kapitel 4). So wird es nämlich ermöglicht eisenhaltige Proben zu entnehmen und durch Ansäuern den Eisengehalt der Lösung konstant zu halten, bis die Probe entsprechend analysiert werden kann. Somit ist klar, dass aufgrund der oben genannten Komplikationen bei der Absenkung des pH-Wertes der Lösung mit den Carbonat Phasen der Lösung nur Fe²⁺ als gelöste Eisenphase in Meerwasser in Frage kommt. Das Eisen in den Banded Iron Formations muss also vor deren Entstehung als Fe²⁺ im Wasser gelöst gewesen sein.

Zum anderen ist der Übergang von festem Eisen(III)-Hydroxid (Fe(OH)₃) zu gelöstem Fe²⁺ von Interesse. Hier wird offensichtlich, dass für eine pH-unabhängige Stabilisierung von Eisen in Meerwasser eine drastische Absenkung des Eh-Wertes von

Meerwasser nötig ist. Der genaue Eh-Wert ist hierbei von der Menge an gelöstem Eisen abhängig. Im obigen Fall mit 10 μmol Eisen in Lösung ist die benötigte Absenkung circa. 900 mV.

Ein Meerwasser mit einem so niedrigen Eh-Wert kann nicht im Gleichgewicht mit einer Atmosphäre mit moderner Zusammensetzung stehen. Der Grund hierfür ist der hohe Sauerstoffgehalt der modernen Atmosphäre (siehe Abb. 1.5). Mit 21% O_2 oxidiert die rezente Atmosphäre das Oberflächenwasser des Meeres zu stark. Durch die sehr effizienten Umwälzungen des Meeres, das Meer wälzt sich in circa 1000 bis 5000 Jahren einmal komplett um (Peacock und Maltrud 2006), ist dadurch auch das Tiefenwasser komplett oxidiert. Es ist also nicht möglich, Eisen (in relevanten Mengen) in Meerwasser zu lösen. Diese Kopplung des Eisengehalts des Meerwassers an die Zusammensetzung der Atmosphäre macht Banded Iron Formations zu einem vielversprechenden Indikator für die Zusammensetzung der archaischen Atmosphäre. Hierbei lassen sich sowohl Hinweise auf den Sauerstoffgehalt finden als auch - und das wird das Hauptthema dieser Arbeit sein - auf den CO_2 -Gehalt. Dabei ist zu beachten, dass die Betrachtung von Banded Iron Formations nicht trivial ist. BIFs sind sehr alte Gesteine (Siehe Altersverteilung Abb. 1.3).

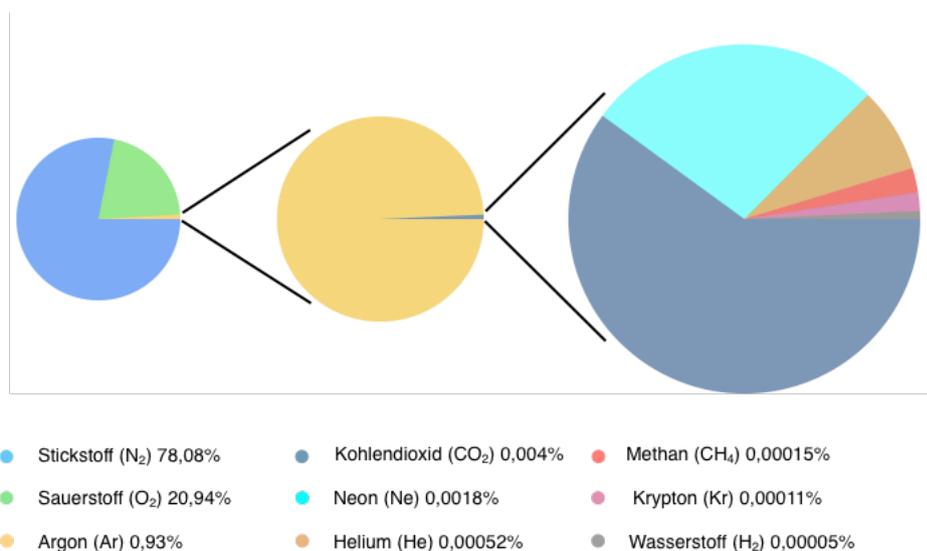


Abbildung 1.5 Zusammensetzung der Atmosphäre der modernen Erde. Der CO_2 -Gehalt entspricht dem von NOAA-ESRL ermitteltem Wert für 10/2017 (gerundet, exakter Wert am 05.10.2017: 403 ppmV).

Superior Type BIFs haben ein Alter von mindestens 2,5 Ga. Daraus ergeben sich mehrere Probleme, die die Erforschung dieser Gesteine behindern. Weniger als 5% der kontinentalen Kruste an der Erdoberfläche sind Archaischen Alters (Korenaga 2018). Man muss sich also des grundsätzlichen Problems bewusst sein, dass BIFs keinen repräsentativen Überblick über die Kruste des Archaikums bilden. Dafür sind sie schlicht zu selten. Gemäß dem *ab esse ad posse valet* Prinzips sind allerdings Schlüsse trotzdem zulässig. Da BIFs abgelagert wurden, müssen Bedingungen zu ihrer Entstehungszeit geherrscht haben, unter denen BIFs abgelagert werden konnten. Wie oben ausgeführt müssen sich diese Bedingungen aber fundamental von den heutigen unterscheiden haben.

1.2. Siderite in BIFs

Banded Iron Formations bestehen vornehmlich aus Eisenoxiden, Eisensilikaten und Chert, die sich im Millimeter- bis Zentimetermaßstab abwechseln (Trendall und Blockley 1970, Trendall 2009, Bekker et al. 2014). Es wird allgemein davon ausgegangen, dass diese stratiforme, alternierende Abfolge im Zentimeterbereich eine primäre Ablagerung widerspiegelt, also nicht durch Metamorphose entstanden ist (Trendall und Blockley 1970, Trendall 1973, 2009, Krapez et al. 2003, Bekker et al. 2014). Unklarheit besteht allerdings in Bezug auf das Ausgangsmaterial der Eisenminerale oder die Vorläuferminerale (Eugster 1969, Eugster and Chou 1973, Pecoits et al. 2009, Bekker et al. 2014). Innerhalb dieser Abfolge von Eisenoxiden und Silikaten finden sich eingeschaltete Lagen von Siderit $FeCO_3$ (Bekker et al. 2014). Diese Lagen werden ebenfalls als primäre Ablagerungen interpretiert, da sie stratiform innerhalb der Sequenz aus Eisenoxiden und Eisensilikaten liegen (Klein und Beukes 1989, Kaufman et al. 1990, Ohmoto et al. 2004, Rosing et al. 2010). Nach Bekker et al. 2014 ist Siderit das häufigste Carbonat Mineral in Banded Iron Formations und tritt üblicherweise als diskrete Lage von wenigen Millimetern Mächtigkeit innerhalb des Mikrobeddings der BIFs (wie oben beschrieben) aus mikrokristallinem Material auf. Bekker widerspricht der Interpretation des Siderits als primäre Phase, da er eine frühere Phase überwachsen haben kann, die sich noch im Kern mancher Kristalle finden lässt. Der Siderit sei eher diagenetischen Ursprungs und keine sedimentäre Phase, da er mit einer Erz-nahen Alteration verbunden sein kann (Bekker et al. 2014).

1.3. Die Fragestellung

Die dezidierte Fragestellung dieser Arbeit bezieht sich auf die Studie von Ohmoto et al. (2004) in Nature, in der aus den oben beschriebenen Siderit Bändern in den Archaischen Banded Iron Formations ein CO_2 -Partialdruck der Archaischen Atmosphäre abgeleitet wird. In dieser Arbeit wird beschrieben, dass sich ein erhöhter pCO_2 von ungefähr 35000 ppmV positiv auf die Stabilität von Siderit in Meerwasser auswirken würde. Der CarbonatGehalt des Meerwassers würde steigen, da durch den erhöhten CO_2 -Gehalt in der Atmosphäre mehr Carbonat durch Regenwasser in den Ozean eingetragen werden würde (Ohmoto et al. 2004).

Diese Annahme erscheint nicht sinnvoll, da ein erhöhter CO_2 -Gehalt in der Atmosphäre zu einem niedrigeren pH-Wert im Ozean führen würde. Dieser Effekt ist heute durch den Einfluss von anthropogenem CO_2 auf den Ozean sehr gut als „ocean acidification“ bekannt (Orr et al. 2005). Daher nehmen wir an, dass es in einem Ozean bei hohen CO_2 -Gehalten nicht möglich wäre ein Carbonatmineral direkt aus der Wassersäule auszufällen. Der fallende pH-Wert des modernen Meerwassers führt, trotz deutlich geringerer CO_2 -Gehalte als im Archaikum postuliert, zu einem Sinken der Aragonit/Calcit-Sättigung im Meer. In dieser Arbeit soll nun experimentell gezeigt werden, dass ein höherer CO_2 -Partialdruck in der Atmosphäre zum einen nicht zu einer gestiegenen Sättigung von Siderit führen kann und zum anderen in Kontakt mit einem Meerwasser eine Ausfällung von Siderit verhindert. Das Ziel ist damit eine Falsifikation der Theorie von Ohmoto et al. 2004 nach der sich aus massiven Sideriten in Banded Iron Formations ein stark erhöhter CO_2 -Partialdruck in der Atmosphäre ableiten lässt.

1.4.Siderit, Rhodochrosit, Calcit und Aragonit

In dieser Arbeit wurden vier Minerale vertieft betrachtet: Calcit, Siderit und Rhodochrosit sind Carbonate aus der Calcit Gruppe. Sie kristallisieren im trigonalen Kristallsystem und besitzen eine sehr vergleichbare Mohs-Härte zwischen 3 und 4 (Okrusch und Matthes 2014). Bei Calcit handelt es sich um das Calciumcarbonat ($CaCO_3$), bei Siderit um das Eisen(II)-Carbonat ($Fe^{II}CO_3$) und bei Rhodochrosit um das Mangan(II)-Carbonat ($Mn^{II}CO_3$). Die drei Minerale lassen sich leicht an der Eigenfarbe voneinander unterscheiden: Calcit ist weiß, Siderit braun und Rhodochrosit rosa. Aragonit ist der Namensgeber der Aragonit-Gruppe innerhalb der Carbonate, zu der beispielsweise auch Strontianit gehört, die im orthorhombischen Kristallsystem kristallisieren. Der Aragonit ist ebenfalls ein Calciumcarbonat ($CaCO_3$). Aragonit ist aufgrund seiner dichteren Kristallstruktur die Hochdruckmodifikation von Calcit und an der Erdoberfläche nur metastabil. Er wird jedoch teilweise biogen gebildet; beispielsweise besteht die Perlmutter-schicht mancher Mollusken aus Aragonit. Aragonit wandelt sich an der Erdoberfläche mit der Zeit in Calcit um und ist deswegen nur selten gesteinsbildend. Als Hochdruckmodifikation findet er sich meist nur in Subduktionsmetamorphiten ab der Blauschiefer-Fazies.

2. Carbonatsystem des modernen Meerwasser-Atmosphären-Systems

Das Carbonatsystem im modernen Meerwasser ist eine Interaktion zwischen den Carbonat Spezies, die im Meerwasser gelöst sind (Carbonat Ionen, Hydrogencarbonat Ionen und physikalisch gelöstes CO_2) und dem CO_2 in der Atmosphäre. Dabei werden der Carbonat- und Hydrogencarbonat Ionengehalt als Carbonat-Alkalinität (A_C) zusammengefasst, die wiederum circa 97% der Gesamtalkalinität (TA) ausmacht, die sich aus der Summe der Konzentration alle Ionen zusammensetzt, die Protonen aufnehmen können. Die Interaktion zwischen atmosphärischem CO_2 und den gelösten Carbonat-Spezies wird durch mehrere chemische Gleichgewichte beschrieben. Der grundsätzliche Zusammenhang besteht darin, dass CO_2 das Säureanhydrid der Kohlensäure ist, deren Säurerestionen wiederum Carbonat- und Hydrogencarbonat Ionen sind. Die Kohlensäure selbst ist ein unter Normalbedingungen instabiles Molekül (Adamczyk et al. 2009), das sofort dissoziiert. Das bedeutet, dass diese drei Phasen über die Kohlensäure und damit das Kalk-Kohlensäure Gleichgewicht verbunden sind. Damit ist das gesamte Carbonatsystem im Meerwasser auch pH-sensitiv.

Die Gleichgewichte werden durch ein Set von Reaktionsgleichungen beschrieben:



$$k_H = \frac{[CO_2(aq)]}{CO_2(atm)} \quad \text{Eq. 4}$$



$$k^* = \frac{[H_2CO_3]}{[CO_2(aq)]} \quad \text{Eq. 6}$$



$$k_1 = \frac{[HCO_3^-] \cdot [10^{-pH}]}{[H_2CO_3]} \quad \text{Eq. 8}$$



$$k_2 = \frac{[\text{CO}_3^{2-}] \cdot [10^{-\text{pH}}]}{\text{HCO}_3^-} \quad \text{Eq.}$$

10

Die Gleichgewichtskonstante, die in Eq. 4 formuliert ist, ist die Henry-Konstante von CO_2 in Meerwasser. Das Henry-Gesetz beschreibt die physikalische Löslichkeit eines Gases in einer Flüssigkeit. Die verschiedenen Henry-Konstanten der verschiedenen Atmosphärenbestandteile spielen auch im weiteren Verlauf dieser Arbeit eine wichtige Rolle.

Diese Gleichgewichte beeinflussen durch die oben beschriebenen Verknüpfungen sowohl den pH-Wert des Meerwassers als auch die A_C (Carbonat-Alkalinität). Damit sind diese beiden Parameter direkt vom CO_2 -Gehalt der Atmosphäre abhängig. Hierbei ist zu beachten, dass die A_C im Meerwasser nicht ausschließlich durch atmosphärisches CO_2 eingetragen wurde. Der größte Teil des im Meerwasser gelösten Carbonats wurde durch kontinentale Verwitterung und hydrothermale Aktivität eingetragen (Berner 1992). Nur circa 15% der Carbonat-Alkalinität wird direkt durch den Eintrag von CO_2 aus der Atmosphäre gebildet. Allerdings beeinflusst der pCO_2 die A_C dadurch, dass die Speziation der Carbonat Ionen verändert wird. Aus den oben gezeigten Gleichungen geht hervor, dass der pH-Wert der Umgebungslösung die Gleichgewichtskonstanten für die Speziation zwischen Hydrogencarbonat und Carbonat beeinflusst (Eq. 7 und Eq.9). Ein höherer Gehalt von CO_2 in der Atmosphäre bewirkt nach Gleichungen Eq. 5, 7 & 9 einen sinkenden pH-Wert durch die Produktion von Oxonium Ionen. Ein niedrigerer pH-Wert wiederum bewirkt eine zunehmende Reaktion von Carbonat Ionen zu Hydrogencarbonat Ionen. In Abbildung 2.1 ist zu sehen, wie die Verteilung der verschiedenen Carbonat-Spezies vom pH-Wert abhängt. Modernes Meerwasser liegt bei einem pH-Wert von 8,1, was bedeutet, dass es eine recht geringe Konzentration von CO_3^{2-} -Ionen aufweist.

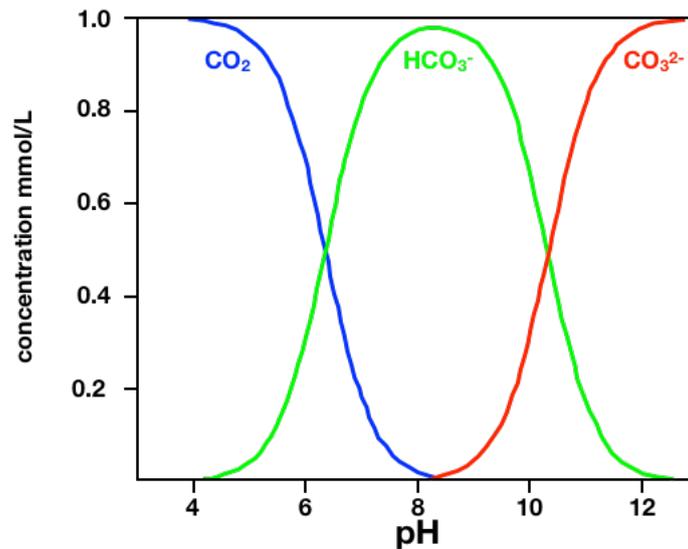


Abbildung 2.1 Abhängigkeit der relativen Konzentration der verschiedenen Carbonat Spezies vom pH-Wert der umgebenden Lösung. Der maximale Gehalt beträgt 0,001 mol/L. Hierbei ist zu beachten, dass der pH-Wert auf der X-Achse synonym zum CO_2 -Gehalt der Atmosphäre verstanden werden kann, da der pH-Wert wie oben gezeigt im Meerwasser stark von diesem abhängt.

Die Versauerung durch die Aufnahme von CO_2 in das Meerwasser ist in ihrer Bilanz für die A_C neutral.



11



12

Somit verändert ein steigender Eintrag von CO_2 in das Meerwasser zwar nicht die Carbonat-Alkalinität in ihrer Höhe, aber die Konzentration von Carbonat-Ionen im Meerwasser.

Hieraus ergibt sich eine Abhängigkeit der Carbonat-Sättigung im Meerwasser vom atmosphärischen CO_2 -Gehalt.

$$\Omega_{Arg,Cc} = \frac{[Ca^{2+}][CO_3^{2-}]}{K_{SP \text{ arg,cc}}} \quad \text{Eq.}$$

13

Ein $\Omega > 1$ bedeutet, dass das Meerwasser an diesem Feststoff gesättigt ist und dieser anorganisch ausgefällt werden müsste. Allerdings kann sich ein relativ hoher Grad von Übersättigung metastabil erhalten. Das heutige Meerwasser ist um einen Faktor von circa 3 ($\Omega = 3$) an Calcit übersättigt. Da aber in diese Sättigung nur die Konzentration des Carbonat- Ions als veränderlicher Faktor eingeht (der Calciumgehalt des Meerwassers wird nicht durch den CO_2 -Gehalt der Atmosphäre kontrolliert), sinken Omega von Calcit und Aragonit mit steigendem pCO_2 der Atmosphäre. Wie in Abbildung 8.1 gezeigt, ist der Carbonat Gehalt des Meerwassers aufgrund des recht niedrigen pH-Wertes von circa 8,1 eher gering. Daher ist die Sättigung von Carbonat Mineralen im Meerwasser empfindlich gegenüber kleinen Schwankungen im pH und damit im atmosphärischen pCO_2 . Dieses Problem und die daraus resultierenden Auswirkungen auf eine Vielzahl von marinen, kalkschaligen Organismen wird „ocean acidification“ genannt und ist seit längerem ein Bereich intensiver Forschung (Andersson 2014 und Orr et al. 2005).

3. Carbonatsystem im Archaischen Meerwasser

3.1. Atmosphäre und Meerwasser im Archaikum

Das Carbonat-System des Meerwassers im Archaikum unterscheidet sich vom oben beschriebenen modernen Wechselspiel nicht so dramatisch, wie der Unterschied in den ausgefallenen Gesteinen vermuten ließe. Allerdings sind die genauen Bedingungen wie die Temperatur des Meeres, seine Alkalinität, der CO_2 -Gehalt und der Sauerstoffgehalt in der Atmosphäre weitestgehend unbekannt. Trotzdem bleiben die grundlegenden Wechselwirkungen, die sich aus der Thermodynamik des Kalk-Kohlensäure-Kreislaufs ergeben, gleich. Das bedeutet, dass eine Veränderung der Bedingungen nicht durch intrinsische, sondern durch die oben genannten extrinsischen Parameter hervorgerufen wurde. Die Zusammensetzung der Archaischen Atmosphäre ist nach wie vor ein ungelöstes Problem in den Geowissenschaften. Zwar gelten einige prinzipielle Unterschiede zu heute als fest etabliert, allerdings ist die genaue oder auch nur eine annähernd genaue Zusammensetzung im Prinzip unbekannt. Der wesentliche Unterschied zu heute ist gleichzeitig der am sichersten etablierte: Die Atmosphäre des Archaikums war im Vergleich zur heutigen Atmosphäre dramatisch an Sauerstoff verarmt. In der Zeit vor 2,45 Ga gilt ein niedriger Sauerstoff-Gehalt in der Atmosphäre als etabliert (Holland 2006). Als Gehalt wird am häufigsten ein Niveau von 10^{-5} PAL oder 2 ppmV O_2 genannt (Kasting 2001, Pavlov und Kasting 2002).

Die Hinweise darauf bestehen klassisch in Pyrit- und Uraninitklasten in kontinentalen Sedimenten (Bekker et al. 2004), die unter einer stark oxidierenden Atmosphäre wie der heutigen nicht stabil gewesen sein können. Auch wenn der Sauerstoffgehalt in der Archaischen Atmosphäre diese Phasen ebenfalls nicht als Gleichgewichtsphase erhalten haben kann – dazu wäre ein Sauerstoffgehalt von ca. 10^{-70} PAL notwendig – war die Atmosphäre doch so reduziert, dass diese stark reduzierten Sedimente metastabil erhalten geblieben sind. Weitere Hinweise ergeben sich aus der massenunabhängigen Fraktionierung von Schwefelisotopen (mass independent fractionation sulphur MIF-S) (Farquhar et al. 2000 & 2002, Hu et al. 2003, Mojzsis et al. 2003). Auch diese geochemischen Daten legen einen niedrigen Sauerstoffgehalt vor 2,45 Ga nahe. Da die Atmosphäre wenig Sauerstoff enthalten hat, besteht die Möglichkeit, dass auch andere

reduzierte Komponenten in der Atmosphäre vorhanden waren. Häufig genannte Beispiele sind Methan, Wasserstoff sowie Ammoniak. In welchen Größenordnungen diese Substanzen in der Atmosphäre enthalten waren ist dabei aber stark umstritten. Zudem ist bei allen drei Gasen strittig, ob sie überhaupt in der Atmosphäre enthalten waren. Während sich die Hinweise mehren, dass die Archaische Atmosphäre eine gewisse Menge an Wasserstoff - neueste Forschungen deuten auf bis zu 500 ppmV hin - enthalten hat, geht man zurzeit davon aus, dass Methan und Ammoniak nicht dauerhafter Bestandteil der globalen Atmosphäre waren. Allerdings ist diese Fragestellung Gegenstand von andauernder Forschung und könnte in Zukunft anders beantwortet werden. Eine weitere oftmals erwähnte Phase ist eine, im Vergleich zu heute erhöhte, Konzentration von Schwefeloxiden (SO_x). Diese erhöhte Konzentration wird mit einer höheren magmatischen Aktivität im Archaikum begründet. Dagegen sprechen jedoch die sehr hohen Henry-Konstanten der Schwefeloxide (1,1M/atm für SO_2 und ∞ M/atm für SO_3 aus Sander 1999). Diese verhindern, dass sich Schwefeloxide in der Atmosphäre anreichern können, da sie mit Niederschlag sofort zu Schwefliger Säure bzw. Schwefelsäure reagieren und ausgewaschen und in Form von Sulfat ins Meer eingetragen werden würden. Dadurch werden sie in Form von Sulfat im Wasser gebunden. Ein weiterer Bestandteil und auch der Hauptbestandteil der Archaischen Atmosphäre dürfte auch Stickstoff gewesen sein. Da molekularer Stickstoff aufgrund der N-N-Dreifachbindung verhältnismäßig wenig reaktiv ist, gibt es keinen Grund anzunehmen, dass der Stickstoffgehalt sich vom rezenten Stickstoffgehalt unterschied. Das Gleiche gilt für die Edelgase (hauptsächlich Argon).

Der wesentliche Parameter, der bisher nicht abgeschätzt wurde bleibt der CO_2 -Gehalt. In der Literatur finden sich zahlreiche Veröffentlichungen in denen ein höherer CO_2 -Gehalt postuliert wird (siehe Tabelle 3.1). Der Grund dafür liegt im so genannten „Faint Young Sun Paradox“. Dabei wird davon ausgegangen, dass die Luminosität der Sonne im Archaikum 20% geringer war als heute und damit die Wärmestrahlung auf der Oberfläche der Erde ebenfalls reduziert war (Gough 1981, Sagan und Mullen 1972). Da aber aufgrund von Sauerstoffisotopie ein, gegenüber heute, wärmeres Erdklima angezeigt wird (Kasting und Howard 2006), entsteht ein Widerspruch (Goldblatt et al. 2009). Eine mögliche Lösung wäre ein massiver Treibhauseffekt durch eine stark erhöhte CO_2 -Konzentration in der Atmosphäre. Dadurch würde das wärmere Klima erklärt, obwohl die

Wärmeeinstrahlung der Sonne geringer war. Ein klassischer Proxy für den CO_2 -Gehalt der Archaischen Atmosphäre sind Verwitterungsmuster in Paläo-Böden (Rye et al. 1995, Watanabe et al. 2000, Driese et al. 2011). Diese Untersuchungen deuten alle auf einen erhöhten CO_2 -Gehalt hin. Allerdings sprechen neuere Veröffentlichungen gegen einen so hohen Partialdruck in der Atmosphäre. Untersuchungen an fossilen Tropfenspuren in Tuffen (2,7 Ga) lassen Rückschlüsse auf den Luftdruck der damaligen Atmosphäre zu. Daraus lässt sich ableiten, dass der atmosphärische Druck zu dieser Zeit maximal das Doppelte des heutigen Luftdrucks betragen haben könnte (Som et al. 2012). Das spricht gegen eine starke Anreicherung von CO_2 und auch von Stickstoff. Die Atmosphäre muss also weniger CO_2 enthalten haben, als sie heutzutage Sauerstoff enthält. Trotzdem muss der CO_2 -Gehalt erhöht gewesen sein, um den oben erwähnten Treibhauseffekt produziert haben zu können. Die Abschätzungen in der Literatur gehen hier teils stark auseinander (siehe Tabelle 3.1)

Tabelle 3.1 Auflistung der möglichen CO_2 -Gehalte der Archaischen Atmosphäre in der der Literatur. Die CO_2 -Konzentration ist in ppmV angegeben.

Autor	CO_2 [ppmV]	Proxy für Ableitung
Kasting (1987)	> 100.000	Treibhaus-Effekt
Grotzinger (1993)	30.000 - 300.000	carbonatische Evaporite
Rye (1995)	30.000	Paläoböden
Ohmoto (2004)	> 38.000	Siderit in BIFs
Lowe, Tice (2004)	14.000 - 100.000	Nahcolit ($NaHCO_3$) als sedimentäres Mineral
Haqq-Mishra (2008)	> 30.000	Paläoböden und Methangehalt

Aufgrund der Abschätzungen zur Atmosphärendichte und dem Vorhandensein des starken Treibhauseffektes muss davon ausgegangen werden, dass der CO_2 -Gehalt der Atmosphäre im Archaikum gegenüber heute deutlich erhöht war, allerdings nicht so stark wie teilweise angenommen (Grotzinger und Kasting 1993, Kasting 1987 und Lowe und Tice 2007). Eine genauere Abschätzung ist im Moment nicht möglich. Hier soll daher vermieden werden, einen genauen Anteil anzugeben, da dieser immer mit einer hohen Unsicherheit verbunden wäre.

Ebenso wie die Archaische Atmosphäre ist auch die Zusammensetzung des Archaischen Meerwassers weitestgehend unbekannt. Tatsächlich besteht hier (sofern das überhaupt möglich ist) eine noch größere Unsicherheit. Das grundlegende Problem für die

Betrachtung des Archaischen Meerwassers ist – neben dem Fehlen von Möglichkeiten das Meerwasser oder die Atmosphäre direkt zu beproben - die auf der Erde ablaufende Plattentektonik. Die älteste ozeanische Kruste ist circa 340 Ma alt und befindet sich im Mittelmeer (Granot 2016). Typischerweise ist ozeanische Kruste nur maximal 200 Ma alt bevor sie subduziert wird und erreicht damit nur 10% des Alters von Archaischen Gesteinen. Daher ist sämtliche ozeanische Kruste des Archaikums mit den darauf liegenden Sedimenten, die den besten Hinweis auf die Zusammensetzung des Meerwassers geben würden, bereits subduziert worden und damit nicht mehr erhalten. Die einzigen marinen Sedimente, die aus dem Archaikum erhalten sind, sind flachmarine und Schelfsedimente, deren Zusammensetzung nicht repräsentativ für den Gesamtozean des Archaikums ist. Die zentralen Gesteine dieser Arbeit, die Superior type Banded Iron Formations, sind selbst solche flachmarinen Sedimente. Da es also an direkten Proxys für das Meerwasser mangelt, ist man hier genau wie bei der Atmosphäre auf theoretische Überlegungen angewiesen und kann nur teilweise Informationen aus Gesteinen direkt ermitteln. Ein wesentlicher Unterschied des Meerwassers im Archaikum zu modernem Meerwasser lässt sich direkt aus den BIFs ableiten: Das archaische Meerwasser enthielt gelöstes Eisen. Der Eisengehalt in modernem Meerwasser ist sehr niedrig. Er liegt nur bei ungefähr 3 ppb (Liu & Millero 2011). In der Literatur wird für das Archaikum ein Wert von wenigen Zehner ppm angenommen (Eugster und Chou 1973). Das Meerwasser war also um 4 Größenordnungen an Eisen angereichert gegenüber heute. Diese Anreicherung von Eisen ist die Grundvoraussetzung zur Bildung der BIFs. Gleichzeitig muss davon ausgegangen werden, dass die grundsätzliche Löslichkeit von Fe^{3+} im Archaischen Meerwasser nicht höher war als in modernem Meerwasser. Das bedeutet wiederum, dass das Eisen in Form von Fe^{2+} im Wasser gelöst war. Damit muss der Archaische Ozean im Vergleich zu heute hochreduziert gewesen sein. Im heutigen Ozean ist selbst das Tiefenwasser der abyssalen Regionen und der Hadalzonen oxidiert. Das war offensichtlich im Archaikum bis zum GOE anders. Als GOE wird das erste Auftreten von freiem Sauerstoff in der Atmosphäre bezeichnet. Dies führte dazu, dass das Redox-Regime der Erdatmosphäre von reduzierend zu wechselte (z.B. Bekker 2004 und Duan et al. 2010) Die Quellen für das Eisen, das im Meerwasser gelöst war, wurden durch die Analyse der Rare Earth Element Spektren von BIFs als hydrothermale Lösungen identifiziert (Bau und Dulski 1996, Bau und Möller 1993). Während in modernen

hydrothermalen Systemen die an Metallen angereicherten Lösungen proximal ausgefällt werden, konnten sich durch das reduzierte Meerwasser im Archaikum die Metalle im Meerwasser anreichern. In modernen Black-Smoker Systemen wird das Eisen(II) aus den hydrothermalen Quellen mit Sulfid als Pyrit ausgefällt. Im Archaikum fand dieser Prozess möglicherweise nicht statt. Der Grund dafür liegt in einer weiteren Besonderheit des Archaischen Meerwassers. Heutiges Meerwasser enthält ungefähr 2700 mg/kg Sulfat (SO_4^{2-}). Dieses Sulfat im Meerwasser wird in hydrothermalen Systemen im Mantel zu Sulfid (S^{2-}) reduziert. Dieses Sulfid bewirkt dann die Ausfällung von Eisen als Pyrit (FeS_2). Archaisches Meerwasser enthielt hingegen kein Sulfat. In der Literatur wird die Abwesenheit von Sulfat im Meerwasser als etabliert angesehen (Canfield 1998, Habicht et al. 2002 und Crowe et al. 2014). In Evaporit-Abfolgen aus dem Archaikum fehlen zudem die Anhydrit- und Gipslagen, wie sie in modernen Evaporiten vorkommen. Die Eindampfungssequenz springt hier direkt von Calciumcarbonat zu Halit (Kempe und Degens 1985, Grotzinger und Kasting 1993, Eriksson et al. 2005).

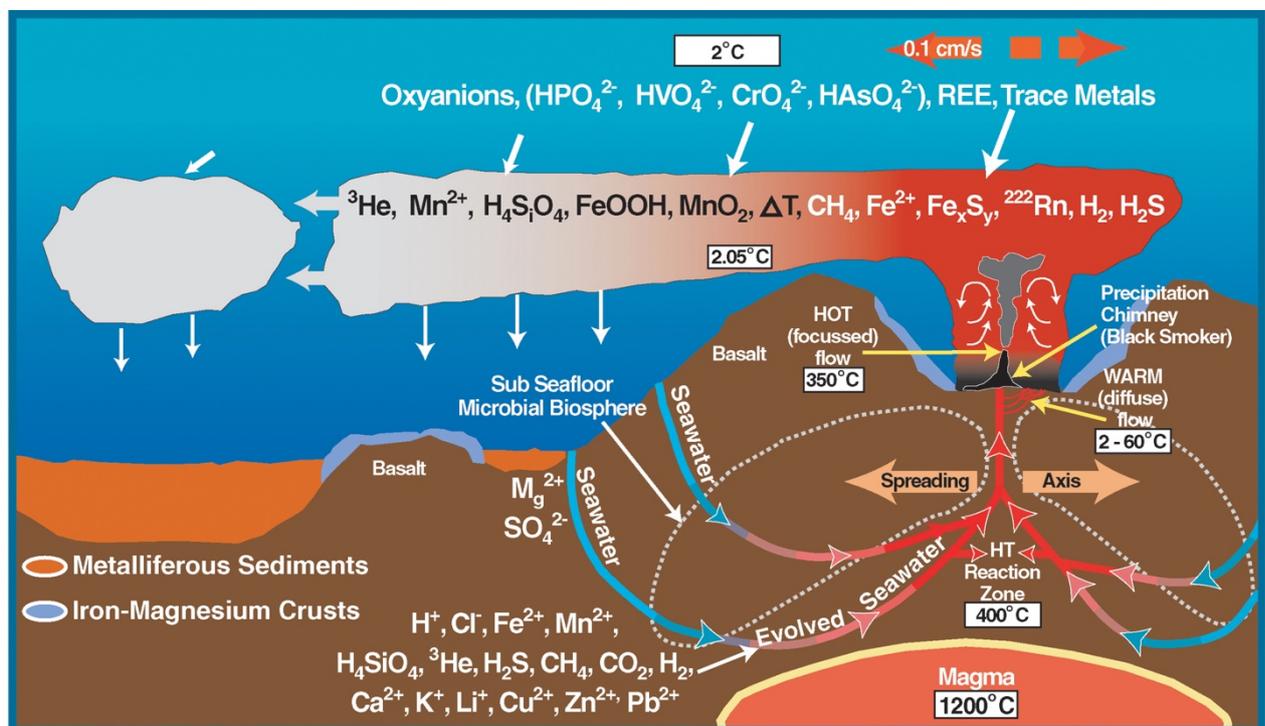
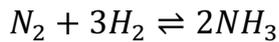


Abbildung 3.1 Schema der Funktionsweise eines hydrothermalen Systems. Zu beachten ist hier vor allen Dingen, dass das Sulfat aus dem Meerwasser im hydrothermalen Kreislauf zu Sulfid reduziert wird. Dieses Sulfid führt zur Ausfällung von Eisen in der Nähe des Black Smokers. Das Fehlen von Eisen im Archaischen Meerwasser würde die Ausfällung des Eisens massiv gehemmt haben und zu einer Anreicherung von Eisen in Lösung geführt haben. Auffällig ist zudem die Erwähnung von Mangan als Austrittsprodukt in hydrothermalen Fluiden Quelle: <http://oceanexplorer.noaa.gov/explorations/02fire/background/hirez/chemistry-hires.jpg>

Damit fehlte der wesentliche Mechanismus, über den Eisen und andere hydrothermale Metalle ausgefällt werden. Es war also möglich, dass sich diese Metalle im Meerwasser anreicherten. In Abbildung 3.1 ist die Funktionsweise eines hydrothermalen Systems gezeigt. Hier ist deutlich zu erkennen, dass Sulfat aus dem Meerwasser in Sulfid umgewandelt wird. Damit sind die wesentlichen Unterschiede des Archaischen Meerwassers zum modernen Meerwasser aufgezählt, für die es hinreichende Belege gibt: Das Meerwasser war reduziert, da sonst kein Eisen in ausreichender Menge hätte gelöst sein können. Das Meerwasser enthielt Eisen. Das Meerwasser war weitestgehend Sulfat frei. Eine oftmals aufgestellte Vermutung ist, dass das Archaische Meerwasser eine erhöhte Carbonat-Alkalinität hatte. Die grundlegenden Annahmen dafür sind, dass es im Archaikum keine biotische Kalkausfällung aus Meerwasser gab. Dadurch, dass dieser Sink für Calciumcarbonat gefehlt hat, hätte sich die Carbonat-Alkalinität auf einem höheren Niveau befunden (Grotzinger 1989, Sumner und Grotzinger 1996 a&b). Allerdings sprechen Analysen von Calcium-Isotopen gegen eine erhöhte Carbonat-Alkalinität (Blättler et al. 2016).

Eine weitere Annahme, die bezüglich des Archaischen Meerwassers gemacht wurde, ist ein erhöhter pH-Wert des Meerwassers. Eine erhöhte Carbonat-Alkalinität hat einen Einfluss auf den pH-Wert des Meerwassers. Der pH-Wert steigt bei steigender Carbonat-Alkalinität ebenfalls an, auch wenn der CO_2 -Gehalt der Atmosphäre konstant bleibt. Die Carbonat-Alkalinität, die in den Experimenten dieser Arbeit verwendet wurde (siehe Kapitel 2) war mit $4500 \mu\text{mol/kg}$ fast doppelt so hoch wie die Gesamtalkalinität von modernem Meerwasser (circa $2300 \mu\text{mol/kg}$). Unter dem Einfluss des CO_2 -Partialdrucks der aktuellen Atmosphäre (400 ppmV) bewirkte diese CA einen pH-Wert von 8,20 in modernem Meerwasser und 8,65 in dem Proxy mit erhöhter Alkalinität. Unter der Annahme einer erhöhten Alkalinität im Archaikum wäre also ein erhöhter pH-Wert des Meerwassers sinnvoll, wenn man den CO_2 -Gehalt der Atmosphäre außer Acht lässt. Da allerdings von einem stark erhöhten CO_2 -Gehalt ausgegangen wird, und der Einfluss von CO_2 auf den pH-Wert höher ist als der des Carbonat-Gehalts (siehe Kapitel 6), resultiert das insgesamt nicht in einem erhöhten pH-Wert. Ein weiterer diskutierter Punkt ist die Anwesenheit von Ammoniak. In einer reduzierten Atmosphäre, die sowohl Stickstoff als auch Wasserstoff enthält, ist Ammoniak eine vorstellbare Phase:



Eq.

14

Die Voraussetzungen für den Ablauf dieser Reaktion sind zwar aufgrund der hohen Aktivierungsenergie (230 kJ/mol) extrem, hauptsächlich Blitzentladung, aber durchaus vorstellbar. Aufgrund der hohen Henry Konstante (K_H) von circa. $63 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$ (Sander 1999) hätten aber geringe Mengen von Ammoniak schon einen starken (lokalen) Effekt auf den pH-Wert des Meeres. Kasting (1982) zeigte, dass Ammoniak im Archaikum UV-instabil war und dadurch nicht in der Atmosphäre angereichert werden und somit auch den globalen Ozean-pH-Wert nicht beeinflussen konnte. Eine lokale, zeitliche begrenzte Beeinflussung ist natürlich weiterhin vorstellbar. Diese lokal extrem hohen pH-Werte, die durch Ammoniak hervorgerufen werden, sind auch hinreichend belegt, da es sich hier um den Bildungsmechanismus von Konkretionen mit Fossilinhalt handelt. Auch dieser Einfluss ist allerdings lokal sehr stark beschränkt.

3.2. Das Carbonatsystem im Archaischen Ozean

Zusammenfassend lässt sich also sagen, dass die genaue Zusammensetzung von Atmosphäre und Meerwasser unbekannt sind, sich aber einige gravierende Unterschiede zur heutigen Zusammensetzung aus Beobachtungen ergeben. Der wichtigste Unterschied ist sicherlich der potentiell stark erhöhte CO_2 -Gehalt in der Atmosphäre. Wie in Kapitel 6 beschrieben bewirkt ein erhöhter CO_2 -Gehalt in der Atmosphäre einen stark absinkenden pH-Wert im Meerwasser. Dieser Effekt wird in seiner Höhe von der Alkalinität beeinflusst. Die Carbonat-Alkalinität, die im modernen Meerwasser mit ca. 97% zur Gesamtalkalinität beiträgt, ist per definitionem ein Puffer:

$$A_C = [HCO_3^-] + 2 \cdot [CO_3^{2-}] - [H_3O^+]$$

Eq.

15

Dies entspricht dem Kalk-Kohlensäure-Puffer, der unter anderem als pH-Puffer für das menschliche Blut eine wichtige Rolle spielt. Ein chemischer Puffer ist dabei eine Lösung in der eine Säure und ihre konjugierte Base enthalten sind. Durch Verbrauch der jeweiligen Komponente bei Säure bzw. Basenzugabe wird die Änderung des pH-Werts gehemmt. Die Pufferkapazität eines Systems ist damit natürlich von der Konzentration der Säure und konjugierten Base und deren Verhältnis zueinander abhängig.

Ein Puffer wird durch die Hendersson-Hasselbalch-Gleichung beschrieben:

$$pH = pK_s + \log \frac{[A^-]}{[HA]} \quad \text{Eq.}$$

16

Im Fall des Carbonat- oder Kalk-Kohlensäure-Puffers ist Hydrogencarbonat (HCO_3^-) die Base und Kohlendioxid bzw. die Kohlensäure (H_2CO_3) die konjugierte Säure der ersten Stufe. Die entspricht dem pK_{s1} der Kohlensäure von 6,35. In der zweiten Stufe (pK_{s2} der Kohlensäure) ist Hydrogencarbonat die Säure und Carbonat (CO_3^{2-}) die konjugierte Base. Der pK_s liegt hier bei 10,33. Der Pufferbereich eines Puffers wird mit $pK_s \pm 1pH$ angegeben. Das bedeutet wiederum, dass Meerwasser im pH-Bereich von circa 5,3 bis 7,3 und im pH-Bereich von 9,3 bis 11,3 gut gepuffert ist. Dies sind die pH-Bereiche in denen eine Erhöhung der Carbonat-Alkalinität einen großen Effekt auf die Minderung der pH-Absenkung durch den CO_2 -Gehalt in der Atmosphäre hat. Allerdings liegt der pH-Bereich, der aus einer realistischen Annahme des CO_2 -Gehalt in der Atmosphäre hervorgeht, nicht in diesen gut gepufferten Bereichen. Die meisten der neueren Autoren (siehe Kapitel 7.1) gehen von einem pCO_2 von ungefähr 10000 bis 40000 ppmV aus. In diesem Bereich werden pH-Werte von 7 – 8 erreicht (je nach Carbonat-Alkalinität). Hierzu wurden im Vorfeld dieser Arbeit Experimente gemacht. Mit einer Carbonat-Alkalinität von 4500 $\mu\text{mol/kg}$ werden bei 40000 ppmV CO_2 -Gehalt in der Atmosphäre ein pH-Wert von 6,9 und mit 400 ppmV CO_2 ein pH-Wert von 8,4 erreicht. Bei einer Alkalinität von 2600 $\mu\text{mol/kg}$ werden ebenfalls 6,9 bei 40000 ppmV und 8,2 bei 400 ppmV erreicht. Die Verschiebung der erreichten pH-Werte durch die Veränderung der Carbonat-Alkalinität ist minimal. Damit ist davon auszugehen, dass, obwohl wir die genaue Höhe der Carbonat-Alkalinität im Archaischen Meerwasser nicht kennen, der

pH-absenkende Effekt von CO_2 in der Atmosphäre als zutreffend betrachtet werden kann. In Kapitel 7 wird die Möglichkeit von weiteren pH-Puffern im damaligen Meerwasser diskutiert. Unter der Annahme, dass der pH-Wert im Meerwasser im Archaikum nur über das Carbonat-Gleichgewicht gepuffert war, so wie er es im heutigen Meerwasser ist, ist davon auszugehen, dass der pH-Wert bei einem hohen CO_2 -Gehalt in der Atmosphäre niedriger gewesen sein muss. In Kapitel 3.1 wurde gezeigt, dass innerhalb der Literatur ein Konsens darüber herrscht, dass der CO_2 -Gehalt in der Atmosphäre höher war. Die genaue Höhe bleibt umstritten. Damit bleibt übrig zu sagen, dass der wesentliche Unterschied des Archaischen Meerwassers zu heute ein niedrigerer pH-Wert war, trotz potentiell erhöhter Carbonat-Gehalte.

4. Methoden

4.1. Versuchsaufbau

Alle Experimente wurden in einem eigens für diese Versuchsreihe aufgebautem Setup durchgeführt. Das Ziel war es, die experimentellen Bedingungen, soweit es geht, zu vereinheitlichen um die Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu verbessern. Unter diesem Gesichtspunkt wurde zu Anfang ein Versuchsaufbau entwickelt, der dann im Laufe der experimentellen Reihe nicht mehr verändert wurde. Daher wurden Vorversuche durchgeführt, deren Resultate nicht in die Ergebnisse übernommen wurden. Am Ende stand ein Versuchsaufbau, der die Anforderungen des experimentellen Designs erfüllte und in allen in dieser Arbeit benutzten Experimenten benutzt wurde.

Der Hauptreaktor wurde extra für diese Experimente in der Glasbläserwerkstatt des chemischen Instituts der Universität Bonn angefertigt. Es handelt sich um einen Glasbehälter mit ungefähr 600 ml Volumen. Im oberen Bereich des Reaktors wurden vier mit einem Normschliff versehene Anschlüsse angebracht, die der Aufnahme der Elektroden sowie des Gaseinlasses und Auslasses dienten. Durch die mit einem Schliff versehenen Glasanschlüsse waren diese Öffnungen Gas dicht. Die Elektroden wurden dazu in eigens hergestellte Teflon Fittings geschraubt, die mit dem Glasschliff des Anschlusses ebenfalls Gas dicht abschlossen. Am oberen Ende des Reaktors war ein ebenfalls mit einem Normschliff versehener, und damit gasdichter, Deckel angebracht, der dem Hinzufügen von Substanzen und der Probennahme diente. Im Reaktor befand sich ein Magnetrührstab, der während der ersten Phase des Experiments die Lösung rührte. Das realistisch nutzbare Volumen für Experimente betrug so circa 375 ml. Damit blieben ungefähr 200 ml Headspace in dem Reaktor, der durch den kontinuierlichen Gasfluss im Reaktor permanent ausgetauscht wurde. Dieser Gasfluss wurde eingestellt, indem eine Gasflasche mit der benutzten Atmosphäre an den Gaseinlass im Experiment angeschlossen wurde. Durch einen Durchflussregler wurde der Gasfluss auf circa $0,1 \frac{L}{min}$ eingestellt. Der Gaseinlass lag innerhalb der Lösung während der Experimente, so dass das Gas direkt in die Lösung geleitet wurde. Durch den leichten Überdruck im Reaktor wurde verhindert, dass die Atmosphäre im Raum das Experiment infiltriert. Besondere Aufmerksamkeit

wurde darauf verwendet, jede Verbindung, durch die das Gas geleitet wurde, extra abzudichten. Dazu wurde jeder Übergang zwischen verschiedenen Komponenten der Gasleitung (Druckminderer zu Schlauch, Schlauch zu Glas etc.) mit Parafilm® abgedichtet. Der Reaktor wurde in einem Wasserbad platziert, das mit einem Umwälzthermostat auf einer Temperatur von $25^{\circ}\text{C} \pm 0,5^{\circ}\text{C}$ gehalten wurde. So wurde eine konstante Temperatur der Experimente gewährleistet. Die pH- und Eh-Bedingungen innerhalb des Reaktors wurden mit Einstabelektroden überwacht die an ein Multiparameterinstrument angeschlossen waren, das wiederum mit einem PC zur kontinuierlichen Aufzeichnung verbunden war. Die in den Experimenten verwendete Atmosphäre wurde durch kommerzielle Gasmischungen eingestellt. Diese wurden nach unseren Vorgaben von den Firmen Westfalen Gas und AirLiquide hergestellt und zertifiziert. Danach wurden diese Gasmischungen unverändert dem Experiment zugegeben. Die jeweils verwendeten Zusammensetzungen sind in den Kapiteln 4.2 und 4.3 beschrieben.

4.2. Meerwasser Atmosphären Experimente

In der ersten Reihe der Experimente wurde natürliches rezentes Meerwasser mit verschiedenen künstlichen Atmosphären equilibriert. Das hierzu verwendete Meerwasser stammte aus der Ägäis in der Nähe der Inseln Lesbos und Sifnos und hat eine Alkalinität von circa. $2650 \frac{\mu\text{mol}}{\text{kg}}$. Was sich in guter Übereinstimmung mit den von Schneider et al. ermittelten Alkalinitäten für das östliche Mittelmeer befindet (Schneider et al. 2007). Die Salinität des Meerwassers wurde mit 3,8 % NaCl equiv. bestimmt. Auch das ist in guter Übereinstimmung mit den Werten aus der Literatur. Dieses Meerwasser wurde dann mit künstlichen Atmosphären mit variablem CO_2 -Gehalt gespült. Diese künstlichen Atmosphären waren technische Gasmischungen der Firma Westfalen Gas bzw. AirLiquide. Bei diesen Experimenten wurde als Basis des Gemischs künstliche Luft verwendet. Dabei handelt es sich um Stickstoff-Sauerstoff-Gemische im Verhältnis 80:20. Dieser Basis wurde dann CO_2 zugemischt. Der CO_2 -Anteil betrug 0, 1000 oder 5000 ppmV. Mit diesen Atmosphären wurde das Meerwasser anschließend solange gespült, bis sich ein pH-Gleichgewicht eingestellt hat. Dies war nach ungefähr 8h der Fall. Allerdings liefen die Experimente meistens 24h bis zum nächsten Schritt, sodass das

Gleichgewicht bereits seit 16h bestand und eventuelle kinetische Verzögerungen kompensiert werden konnten. Ziel dieser Experimente war insgesamt, das experimentelle Setup zu testen. Die Thermodynamik des CO_2 -Systems in modernem Meerwasser ist sehr genau bekannt (vgl. Zeebe und Wolf-Gladrow 2001). Eine Reproduktion der theoretisch vorhergesagten Ergebnisse bestätigte damit die Anwendbarkeit dieser Experimente.

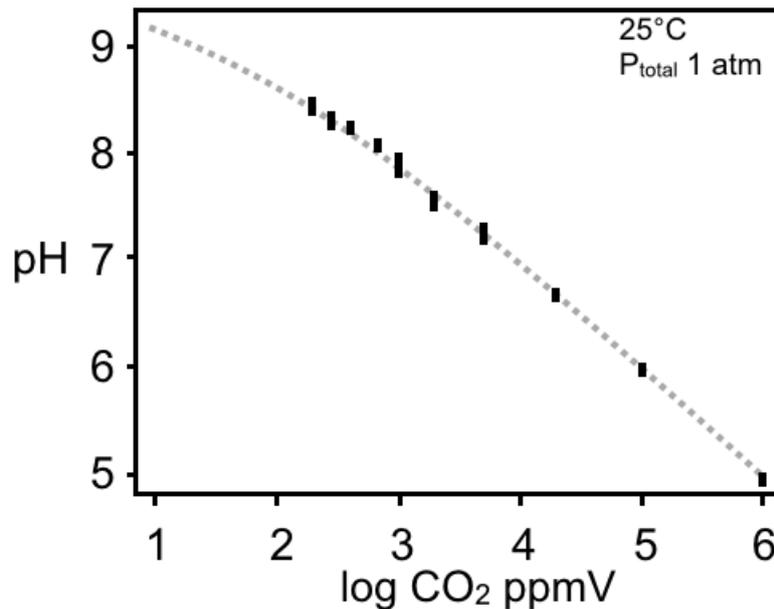


Abbildung 4.1 Experimentelle Ergebnisse der pH-Experimente in modernem Meerwasser. Die Länge der schwarzen Symbole entspricht dem Fehler der Messungen. Die graue gestrichelte Linie entspricht den theoretischen Vorhersagen, die mittels thermodynamischer Modellierungen mit dem Programm PHREEQC (Parkhurst 1995) erstellt wurden. Quelle: modifiziert nach Gäb et al. 2017

4.3.Redox-Experimente

Experimente mit einer reduzierten Atmosphäre, die die Bedingungen im Archaikum simulieren soll, waren aus naheliegenden Gründen anspruchsvoller durchzuführen. Die Zusammensetzung des Archaischen Meerwassers ist weitgehend unbekannt. Sicher ist nur, dass zu Beginn des GOE und der damit einsetzenden Bildung der Superior-type Banded Iron Formations das Meerwasser Eisen gelöst haben musste. Eisen muss in Form von Fe^{2+} vorgelegen haben, da Fe^{3+} Wasser fast unlöslich ist ($K_{Fe(OH)_3}^* = 10^{-9,4} mol^2 \cdot l^2$ bei $T = 25^\circ C$ und $S = 36$ und pH 8,1 (Liu & Millero 2011)). Die Bildung der BIFs basiert auf der Oxidation von $Fe^{2+}(aq)$ zu festen Fe^{3+} -Phasen und der Sedimentation

dieser neu gebildeten Eisenminerale. Die Konzentration von Fe^{2+} im archaischen Meerwasser wird in der Literatur mit wenigen Zehner ppm angegeben (Eugster und Chou 1973). Die Konzentration von Mangan im Meerwasser dürfte mehr oder minder äquivalent gewesen sein. Der Mangangehalt des Meerwassers lässt sich nicht an den BIFs ablesen, da diese weitestgehend manganfrei sind. Für die Hamersley-Formation wird im Eisenerz ein Mangan zu Eisen Verhältnis von $\approx 7 \cdot 10^{-4}$ angegeben (Pecoit et al. 2009). Die REE-Spektren von Banded Iron Formations deuten allerdings darauf hin, dass der Ursprung des Eisens in hydrothermalen Lösungen liegt (Bau und Möller 1993, Bau und Dulski 1996). Da in modernen hydrothermalen Lösungen ebenso viel Mangan wie Eisen enthalten ist (Von Damm 1990, Chin et al. 1994, Kump und Seyfried 2005, Hannington et al. 2005, Reeves et al. 2011), gibt es keinen Grund anzunehmen, dass dies im Archaikum anders war. Es gibt keine Hinweise darauf, dass die grundsätzlichen Prozesse, die hydrothermale Lösungen an Metallen anreichern, im Archaikum anders abgelaufen sind. Ein deutlicher Hinweis darauf sind die Algoma type BIFs, die proximal zu hydrothermalen Quellen Eisen und Mangan abgelagert haben (Bekker et al. 2014). Damit wäre der Mangangehalt des Archaischen Meerwassers ungefähr gleich dem Eisengehalt gewesen.

Ein weiteres Problem bei der Durchführung von Experimenten zu Archaischer Meerwasser-Atmosphären-Interaktion ist, dass die Zusammensetzung der Archaischen Atmosphäre höchst umstritten ist. Weitgehende Einigkeit besteht darüber, dass die Archaische Atmosphäre vor dem GOE deutlich weniger Sauerstoff enthielt als die heutige Atmosphäre. In der Literatur sind Werte bis zu zwölf Größenordnungen geringer als heute angegeben (Pavlov und Kasting 2002). Weiterhin wird allgemein angenommen, dass der CO_2 - beziehungsweise der CH_4 -Gehalt der Atmosphäre deutlich erhöht war. Diese hohe Konzentration an Treibhausgasen wird angenommen, um den

„Faint-young-sun-effect“ zu kompensieren. So wird die Tatsache bezeichnet, dass die junge Sonne eine geringere Wärmeinstrahlung auf der Erde produzierte. Trotzdem legen Sauerstoffisotopendaten eine insgesamt höhere Temperatur im Archaikum nahe. Um dieses Paradox aufzulösen wird allgemein ein starker Treibhauseffekt angenommen, der durch CO_2 und Methan verursacht wurde (Owen und Cess 1979, Kasting 1987 und Referenzen in diesen Arbeiten). Die dritte Komplikation ist, wie schon weiter oben beschrieben, technischer Natur. Innerhalb des Experimentes müssen reduzierte

Bedingungen aufrechterhalten werden. Das Experiment muss dazu von dem oxidierenden Einfluss, der durch die Raumluft ausgeübt wird abgeschirmt werden. Dazu ist eine permanente Zufuhr von reduzierend wirkender Gasatmosphäre nötig. Nur so kann die Lösung im Experiment bei pH und Eh-Bedingungen gehalten werden, die Fe^{2+} und Mn^{2+} stabil in Lösung halten.

Die ersten Tests unter diesen Bedingungen wurden durchgeführt, indem das oben beschriebene moderne Meerwasser mit Eisen versetzt wurde. Diese Experimente mussten jedoch verworfen werden, da bei modernem Meerwasser der Calciumgehalt so hoch ist, dass eventuell gebildetes Carbonat in Form von Calciumcarbonat ($CaCO_3$ in der Form von Aragonit) ausgefällt wird. Da es jedoch das erklärte Ziel dieser Experimente war Eisencarbonat in Form von Siderit zu stabilisieren, musste die Konkurrenzsituation zwischen Calcium und Eisen bei der Carbonat Fällung eliminiert werden. Deshalb wurden die weiteren Experimente in einer Lösung durchgeführt, die hinsichtlich der relevanten Eigenschaften Meerwasser im Archaikum entsprach, aber keinerlei Calcium oder weitere Kationen enthielt, die mit Eisen um die Bildung von Carbonat Mineralen konkurrieren konnten. Diese Lösung entspricht nach dem bisherigen Wissensstand nicht der Zusammensetzung von Archaischem Meerwasser. Wir nehmen auch nicht an, dass wir damit eine Zusammensetzung von Archaischem Meerwasser nachgebildet haben. Vielmehr handelt es sich um eine meerwasserähnliche Lösung, deren Zusammensetzung die Ausfällung von Siderit wahrscheinlicher macht. Dieser geochemische Proxy für Archaisches Meerwasser wurde für die Experimente hergestellt. Diesem wurden 3,5% NaCl zugemischt, um die Ionenstärke der Lösung an die von Meerwasser anzupassen. Zusätzlich wurde eine Carbonat-Alkalinität von 4500 $\mu\text{mol/kg}$ eingestellt. Dazu wurde dem Milli-Q®-Wasser $NaHCO_3$ -Pulver hinzugegeben. So ergab sich eine Lösung, die in Bezug auf die Ionenstärke und die Alkalinität Meerwasser ähnelt, aber keinerlei störende Ionen wie Calcium, Magnesium oder Sulfat enthielt. Die eingestellte Alkalinität ist keine von uns angenommene Alkalinität des Archaischen Ozeans, sondern diente in dieser Höhe (ungefähr das Doppelte der rezenten Durchschnitts-Alkalinität) ausschließlich dazu eventuelle Carbonat Fällungen zu unterstützen. Der Lösung wurde kein Sulfat zugesetzt, da in der Literatur beschrieben wird, dass das Archaische Ozeanwasser deutlich weniger Sulfat enthielt als modernes Meerwasser (Habicht et al. 2002, Canfield 1998 und Crowe et al. 2014). Belegt wird dies zudem mit der Abwesenheit von mächtigen

Sulfat Lagen in Archaischen Evaporit-Abfolgen. In diesen folgt auf die Carbonate, unter Auslassung von Gips und Anhydrit, direkt Halit (Kempe und Degens 1985, Grotzinger und Kasting 1993 und Eriksson et al. 2005).

Dieser Proxy wurde dann während eines Experiments mit einer künstlichen Atmosphäre gespült. Dazu wurde die Gasmischung, die die Atmosphäre darstellt, durch den Gaseinlass des Reaktors in die Lösung geleitet und mit dem Magnetrührer verteilt. Die Durchflussraten lagen bei ungefähr $0,1 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$. Bei den Gasmischungen handelte es sich um technische Prüfgase, die von der Firma AirLiquide für die Experimente an gemischt wurden. Die Grundlage der Atmosphäre war ebenfalls Stickstoff. Dem wurden 1000 ppmV Methan (CH_4) und 500 ppmV Wasserstoff (H_2) zugemischt, um den reduzierenden Charakter der Atmosphäre einzustellen. Den Atmosphären wurden 0, 1000 oder 5000 ppmV CO_2 zugemischt. Alle Gehalte waren mit einer Toleranz von 2% eingestellt und seitens des Herstellers verifiziert. Auch hier war das Ziel nicht, dass diese Atmosphäre der tatsächlichen Zusammensetzung der Archaischen Atmosphäre entspricht. Diese Zusammensetzung wurde so gewählt, um die Stabilisierung von Siderit in der Lösung soweit es geht zu gewährleisten. Daher enthielt die Atmosphäre keinen Sauerstoff um zu gewährleisten, dass Eisen nicht oxidiert wird. Wasserstoff und Methan dienten dem Entzug von gelöstem O_2 .

Nachdem die Lösung im Experiment in Bezug auf den Eh- und pH-Wert im Gleichgewicht mit der Atmosphäre stand, wurden dem Experiment entweder zweiwertiges Eisen oder Mangan in Form des jeweiligen Chlorids zugesetzt (FeCl_2 oder MnCl_2). Die zugesetzten Konzentrationen waren mit 50, 100, 200 und 500 ppm deutlich höher, als die in der Literatur angenommenen Eisengehalte des Archaischen Ozeans. Hier werden wenige Zehner ppm Eisen genannt (Eugster und Chou 1973, Holland 1984, Grotzinger und Kasting 1993 und Trendall 2009). Diese stark erhöhten Konzentrationen dienten ebenfalls dazu Siderit möglichst zu stabilisieren.

Nach Zugabe des Metallchlorids, wurde das Experiment 24h weiter gerührt, bis sich ein Gleichgewichtszustand eingestellt hatte. Danach wurde der Magnetrührer abgeschaltet und die Gaszufuhr in den Überstand der Lösung gelegt, damit eine stabile, aber dispers verteilte Festphase sich von der Lösung separieren konnte und somit Feststoff und Lösung getrennt voneinander untersucht werden konnten. Es wurden dann Proben der

Lösung und des Feststoffs entnommen und weiter analysiert (siehe 4.4). Zudem wurden die Eh- und pH-Profile der Experimente ausgewertet (siehe 5.1).

4.4. Analytik

pH- und Eh-Monitoring

Den Veränderungen des Eh- und pH-Wertes kommt eine große Bedeutung zu. Sie zeigen die Reaktion des Systems auf alle Eingriffe am direktesten an. Eine Veränderung der Bedingungen schlägt sich in kürzester Zeit, teilweise binnen Sekunden, in den ermittelten Werten für Redoxpotential und pH nieder. Daher war es wichtig diese Daten zum einen kontinuierlich und zum anderen auch in Echtzeit zu messen. Die im Reaktor herrschenden Bedingungen mussten also während der kompletten Laufzeit des Experimentes überwacht werden. Dies geschah durch eine Kopplung eines Multiparameter-Messinstrumentes mit zwei Einstabelektroden. pH- und Eh-Elektroden messen die in ihrer Umgebung herrschenden pH- und Eh-Werte direkt ohne Zeitverzögerung. Durch Übertragung dieser Daten in eine Monitoring Software waren die herrschenden Bedingungen im Reaktor zu jedem Zeitpunkt des Experimentes innerhalb der Fehler des Messsystems jederzeit bekannt.

Das Überwachungssetup bestand aus einem an einen PC angeschlossenen LM 2000 Multiparameter Labor Messinstrument der Firma Sensortechnik Meinsberg / Xylem Analytics. pH- und Eh-Wert wurden durch die Software kontinuierlich mit einem Messpunkt pro Minute aufgezeichnet. Als Elektroden wurden Einstabmessketten mit Keramikmembran und Flüssigelektrolyt (3 molare KCl Lösung) verwendet (Typ EGA 151 (pH) / EMC 30 (Redox)). Diese Elektroden haben werksseitig angegebene Fehler von $\pm 0,02$ pH und $\pm 0,1\%$ Eh. Die Kalibrierung der pH-Elektroden erfolgte als Zwei-Punkt-Kalibrierung gegen zertifizierte Pufferlösungen zur Elektrodenkalibrierung (Alfa Aesar und Carl Roth) mit pH-Werten von 4,00 und 7,00. Eine Kalibrierung wurde als hinreichend genau betrachtet, wenn die Asymmetrie der Elektrode bei weniger als ± 5 mV um 0 mV lag. Bei einer größeren Asymmetrie wurde die Elektrolytlösung ausgetauscht und die Membran in Citronensäure gereinigt. Die Kalibrierung der Redoxelektrode erfolgte

gegen zertifizierte Pufferlösungen (Alfa Aesar und Carl Roth) mit eingestellten 427 mV Redoxpotential.

Bestimmung der Alkalinität

Die Titrations dienten zwei verschiedenen Zwecken. Zum einen sollte die Carbonat-Alkalinität vor und nach dem Experiment bestimmt werden. Dieser Parameter wurde herangezogen um die Effizienz der Fällungsreaktion zu quantifizieren. Zur Bestimmung der Carbonat-Alkalinität wurde ein Aliquot der Lösung mit einem Volumen von 50 ml mittels einer geeichten Vollpipette entnommen. Diese Probe wurde dann unter Benutzung eines Dosimat 1050 der Firma Metrohm titriert. Die Genauigkeit dieses Dosimaten ist mit $\pm 0,2 \mu\text{L}$ angegeben. Titriert wurde mit 0,1 n Salzsäure der Firma Merck, deren Konzentration ebenfalls zertifiziert war. Die Probe wurde bis zu einem pH-Wert von 4,5 titriert. An diesem Punkt ist Carbonat und Hydrogencarbonat zu CO_2 reagiert. Danach konnte die Carbonat-Alkalinität gemäß den Anweisungen aus *Zeebe: CO2 in seawater: equilibrium, kinetics, isotopes* ermittelt werden (Zeebe und Wolf Gladrow, 2001).

DIC-Analytik

Die Analyse des DIC (dissolved inorganic carbon: $\text{DIC} = [\text{CO}_2] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]$) wurde im INRES der Universität Bonn realisiert. Die Analysen wurden mit einem TOC-VCPH Analyzer der Firma Shimadzu durchgeführt. Dazu wurde ein Aliquot der Lösung mit einer Spritze in versiegelte Probengefäße injiziert. Diese wurden vorher mit der im Experiment verwendeten Atmosphäre gespült. Diese Proben wurden im Analyzer mit einem Überschuss H_3PO_4 versetzt und dann mit einem CO_2 - freien Trägergas gespült. Die Phosphorsäure setzt das komplette DIC als CO_2 frei und durch die Messung des CO_2 - Gehalts im Trägergas mittels IR-Spektroskopie kann dann der DIC der Probe ermittelt werden. Das Spektrometer wurde vorher mit vier $\text{H}_2\text{O} - \text{NaHCO}_3 - \text{Na}_2\text{CO}_3$ - Standards mit einem DIC-Gehalt von 10, 25, 50 und 100 mg kalibriert. Der Blank war der DIC - Gehalt von MilliQ®-Wasser im Gleichgewicht mit der Umgebungsluft. Das

detection limit wurde als dreimal der Gehalt des Blanks festgelegt. Weitere Details zur Analyse von DIC finden sich in Siemens et al. 2012.

ICP-MS

Die Analyse des Metallgehalts der residualen Lösung erfolgte mittels Lösungs-ICP-MS im Steinmann Institut der Universität Bonn. Die Lösungen wurden mit einer Thermo Scientific SF-ICP-MS Element XR gemessen. Dazu wurde eine Probe aus der vom Präzipitat getrennten Lösung entnommen und in zwei Aliquote von je 4,8 ml aufgeteilt. Diese Aliquote wurden mit hochreiner konzentrierter Salpetersäure versetzt (4,8 ml Probe + 0,2 ml HNO_3). Diese Ansäuerung diente der Stabilisierung des Eisengehalts in der Lösung. Durch die Absenkung des pH-Werts der Probe konnte auch Fe^{3+} stabil in Lösung gehalten werden, sodass die Eisenkonzentration der Probe nicht durch Ausfällung von oxidiertem Eisen verändert werden konnte. Durch die hohe Salzfracht der Probe (3,5%) war es nötig, die Lösung vor der eigentlichen Messung stark zu verdünnen. Der hohe Natriumgehalt hätte ansonsten die Messgenauigkeit empfindlich gestört und zudem Ablagerungen im Nebulizer des Geräts gebildet. Daher wurde die Lösung, je nach zu erwartendem Metallgehalt, um den Faktor 10000 beziehungsweise 20000 verdünnt. Damit sank die zu erwartende Konzentration von Eisen und Mangan in der Lösung auf 1 bis $25 \frac{ng}{g}$ entsprechend 1 bis 25 ppb. Verdünnt wurde die Probe mit 0,28 n HNO_3 , die auch als Blank der Messungen diente. Zusätzlich wurde die Lösung mit 1 ppb Scandium versetzt, welches als interner Standard der Messungen verwendet wurde. Der Eisen- und Mangangehalt der Lösungen wurden gegen Standards quantifiziert, die für diese Messungen hergestellt wurden. Diese Standards wurden aus zertifizierten Single Element Standards für ICP-MS Messungen der Firma Carl Roth hergestellt. Dazu wurde die 0,28 n HNO_3 , mit der auch die Proben verdünnt wurden und die den Blank der Messungen bildete, auf den gleichen Natriumgehalt wie die verdünnten Proben eingestellt (130 ppb), um die Matrixeffekte, die dieses Natrium auf die Messung haben würde, in den Standards abzubilden. Anschließend wurden den Standards 1, 5, 10 und 25 ppb Eisen und Mangan zugegeben. Die Maschine wurde anschließend mit diesen Standards kalibriert. Die Kalibrationskurven, die mit diesen Standards produziert

wurden wiesen einen $R^2 > 0,999$ für alle gemessenen Elemente auf. Bei der Messung wurden die Proben mit einem Autosampler durch eine double-pass Sprühkammer (Unterer Teil zyklonisch und oberer Teil Scott-Typ) und einen MicroMist Nebulizer (Durchflussrate ca. 100 μL pro Minute) in das Plasma injiziert. Das Trägergas der Messungen war Argon. Der Gasdurchfluss betrug 1,2 L pro Minute. Die gemessenen Isotope waren ^{45}Sc , ^{55}Mn , ^{56}Fe und ^{57}Fe . Es wurden 8 Proben pro Peak mit einer Bezugszeit von 10 bis 20 ms gemessen. Insgesamt wurden 80 cycles (20 runs mit 4 passes) gemessen. Gemessen wurde im medium resolution Modus ($\frac{m}{\Delta m} > 4000$). Die Datenauswertung beinhaltete eine Korrektur auf den Untergrund der Messung. Der Hintergrund lag für alle Elemente unter 1%. Weiterhin wurde auf eine Signaldrift und den internen Standard korrigiert.

Raman-Spektroskopie

Die Analyse des bei den Fällungsexperimenten gebildeten Präzipitats erwies sich als schwierig. Da es sich bei diesem Feststoff um eine Fe(II)-Verbindung handelt, oxidierte die Probe bei längerem Kontakt, circa $> 3\text{h}$, mit Luft. Diese Oxidation war durch die deutliche Verfärbung der Probe von Grün zu Rot leicht zu erkennen. Daher war eine Charakterisierung dieser Phase mittels Röntgendiffraktometrie nicht möglich. Es wurde daher versucht den Feststoff mit Raman-Spektroskopie *in situ* zu identifizieren. Dazu wurde der Feststoff während eines laufenden Experimentes ab sedimentiert und mit einer Glaskanüle aufgezogen. Diese Kanüle wurde dann umgehend zur Raman Analyse gebracht. Die Raman Spektren wurden durch die Glaskanüle direkt gemessen. Dadurch konnte die Oxidation der Probe ausreichend lange hinausgezögert werden. Eine Oxidation der Probe war durch die Mikroskope des Raman Spektrometers direkt zu sehen, und so konnte die Analyse rechtzeitig gestoppt werden.

Die Analysen erfolgten mit einem High-resolution Jobin Yvon HR800 Raman System, das einen He-Ne-Laser (Wellenlänge: 632 nm) als Anregungsquelle nutzt. Der Laser wurde durch ein 10x-Objektiv mit einer Blende von 0,4 fokussiert. Die Laserenergie, die zur Anregung benutzt wurde, betrug auf dem Präzipitat 7 mW. Die Raman Signale wurden fünfmal für je 60 Sekunden in 180° Rückstrahlgeometrie aufgezeichnet. Die

gestreute Raman Strahlung wurde durch ein Beugungsgitter mit 1800 Spalten pro mm gestreut, nachdem sie einen 100 μm Spektrometereingangsspalt und eine 1000 μm konfokale Blende passiert hat. Die spektrale Auflösung mit diesen Einstellungen betrug circa $1,8 \text{ cm}^{-1}$ im relevanten Frequenzbereich und wurde gegen die Weite von Neon-Banden kalibriert.

Röntgendiffraktometrie

Die Präzipitate der Fällungsexperimente in modernem Meerwasser wurden mit einem XRD Pulverdiffraktometer der Firma Bruker X-Ray charakterisiert. Dieses Diffraktometer nutzt CuK_α Strahlung und metallisches Silizium als internen Standard. Die Messungen wurden von Herrn Hans Henning Friedrich durchgeführt.

5. Ergebnisse

5.1. pH- und Eh-Werte bei Experimenten mit reduzierter Atmosphäre

pH/Eh-Wertentwicklung bei Zugabe von Eisen

Eine zentrale Beobachtung bei der Durchführung der Experimente ist die Veränderung der pH und Eh-Werte während der Laufzeit der Experimente. Der pH-Wert und der Eh-Wert sind hierbei die ersten und offensichtlichsten Anzeiger für Änderungen in der Zusammensetzung des Systems. Dargestellt werden pH und Eh abhängig zur Laufzeit der Experimente. In Abbildung 5.1 ist der pH-Verlauf eines Experiments gezeigt, bei dem der Archaische Meerwasserproxy mit einer $N_2 - CH_4 - H_2$ - Atmosphäre gespült und dann mit 200 ppm Fe^{2+} versetzt wurde. Der CO_2 -Partialdruck der Atmosphäre betrug 5000 ppmV. Die relevanten Veränderungen im System sind mit Punkten in der Kurve markiert (Punkte 1 – 7). An Punkt 1 wurde das Experiment unter den oben beschriebenen Bedingungen gestartet. Sehr schnell, innerhalb einer Stunde, reagierte die Lösung mit einem Abfall in pH auf den erhöhten CO_2 -Partialdruck der Atmosphäre (siehe Gleichung 3 & 4). Ein erhöhter CO_2 -Gehalt produziert einen niedrigeren pH (siehe Kapitel 2). Der pH-Wert fiel hier von 7,85 auf 7,55. Um sicherzustellen, dass es sich bei dem pH-Effekt ausschließlich um den Einfluss von CO_2 handelt, wurden Experimente mit einer oxidierten Atmosphäre mit 5000 ppmV CO_2 durchgeführt. Bei Experimenten ohne Methan und Wasserstoff in der Atmosphäre wurden identische pH-Werte erreicht. Methan und Wasserstoff haben somit keinen pH-Effekt durch Hydrolyse in Wasser. Von Punkt 2 bis Punkt 3 bewegte sich das System in einem nahezu Gleichgewichtszustand in Bezug auf pH (der geringe Abfall in pH beruht auf einer Abhängigkeit des pH-Werts vom Eh des Systems, der sich zu dieser Zeit weiter veränderte). An Punkt 4 erfolgte die Zugabe von $FeCl_2$ zu der Lösung.

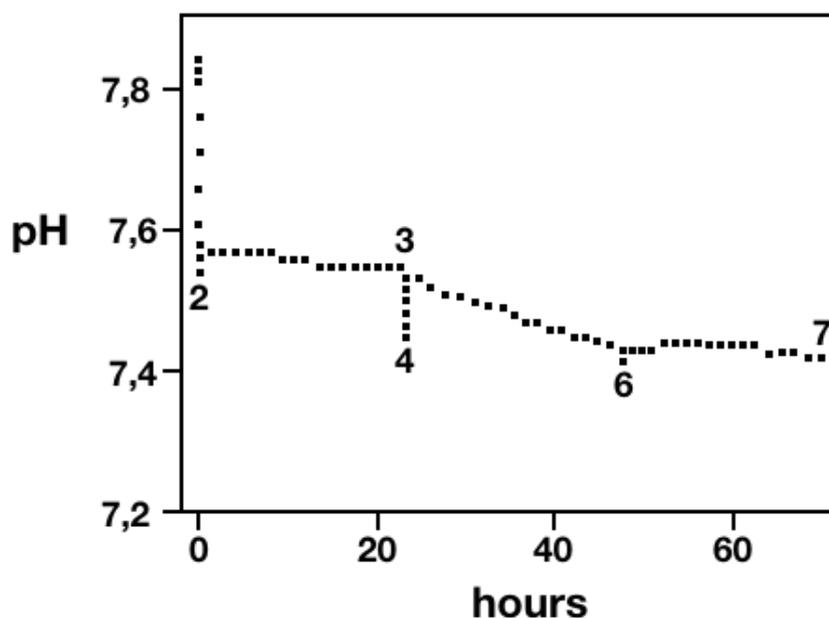


Abbildung 5.1 pH-Verlauf eines exemplarischen Experiments mit Archaischem Meerwasserproxy unter Reaktion mit einer reduzierten $N_2 - CH_4 - H_2$ Atmosphäre mit 5000 ppmV CO_2 -Gehalt unter Zugabe von 200 ppm Fe^{2+} . Die relevanten Punkte sind mit 1 – 7 markiert und werden im Text erläutert. Quelle: modifiziert nach Gäb et al. 2017

Diese Zugabe bewirkte eine kurzzeitige (wenige Minuten) Abweichung vom Gleichgewichtszustand. Mit dem Einsetzen der Fällungsreaktionen bei Punkt 5 begann ein kontinuierlicher aber schwacher Abfall des pH-Werts. Diese Abnahme wird vermutlich durch einen Entzug von CO_3^{2-} bewirkt, was in einem späteren Abschnitt auch belegt werden kann (Siehe Kapitel 5.2). Nach dem Abschalten des Magnetrührers und der Verlegung des Gasauslasses in den Überstand der Flüssigkeit erreicht das System nach Punkt 6 Gleichgewicht bevor das Experiment an Punkt 7 beendet wurde.

Die Ergebnisse der Eh-Messung werden ebenfalls auf diese Weise präsentiert (Abb. 5.2). Allerdings kann der Eh-Wert nicht als direktes Messergebnis betrachtet werden. Der Eh-Wert ist vom pH-Wert des Systems abhängig. Daher muss der gemessene Eh-Wert, auf den gerade vorherrschenden pH-Wert korrigiert werden. In der Abbildung 5.2 ist daher der ΔEh angegeben. Der ΔEh berechnet sich indem der gemessene Eh auf die untere Wasserstabilität normiert wird: $\Delta Eh = Eh_{gemessen} + 0,059 \cdot pH$. Diese Normalisierung ist eine Ableitung aus der Nernst-Gleichung und erlaubt es Protonen- und Elektronenaustausch im System unabhängig voneinander zu betrachten.

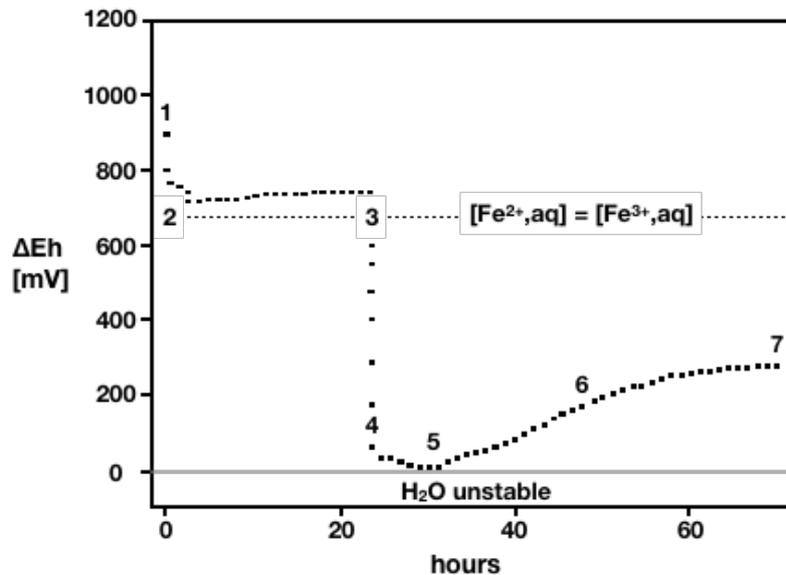


Abbildung 5.2 Eh -Verlauf eines exemplarischen Experiments mit Archaischem Meerwasserproxy unter Reaktion mit einer reduzierten Atmosphäre mit 5000 ppmV CO_2 - Gehalt unter Zugabe von 200 ppm Fe^2+ . Die relevanten Punkte sind mit 1 – 7 markiert und werden im Text erläutert. Quelle: modifiziert nach Gäb et al. 2017

Punkt 1 markiert den Beginn des Experiments bei ca. 880 mV. Sobald die reduzierte Gasatmosphäre mit der Lösung reagiert, fällt der ΔEh drastisch auf ungefähr 480 mV. Diese Absenkung resultiert aus der Entfernung von physikalisch gelöstem Sauerstoff aus der Lösung durch Spülung mit O_2 -freiem, CH_4 - und H_2 -haltigem Gas. An Punkt 3 erfolgte die Zugabe von $FeCl_2$ in Form von Eisen(II)-Chlorid-Kristallen. Die Reaktion des Systems bestand im schnellen Abfall des Eh-Werts auf circa 50 mV (Punkt 4). Kurz darauf sank der Eh-Wert dann in die Nähe des minimal möglichen Wertes bei ΔEh nahe 0 mV. Das deutet darauf hin, dass durch die Oxidation von Fe^{2+} Elektronen in das System freigesetzt wurden:



17

Das Verhältnis von dreiwertigem zu zweiwertigem Eisen an diesem Punkt ist mit Hilfe der Nernst-Gleichung auf ca. $1,9 \cdot 10^{-19}$ berechnet worden. Wenige Stunden nach der Zugabe des $FeCl_2$ wurde die Lösung durch eine dunkelgrüne Festphase getrübt. In Reaktion auf diese Fällung stieg der ΔEh wieder leicht an (zwischen Punkt 5 & 6), allerdings verließ er nicht den Eh-Bereich, in dem Fe^{2+} die dominante Eisenspezies in

Lösung ist. An Punkt 6 wurde der Magnetrührer ausgestellt und der Gaseinlass des Experiments wurde in den Überstand der Lösung verlegt, um weitere Perturbationen zu minimieren und den Feststoff ab zu sedimentieren. Das Verhältnis von dreiwertigem zu zweiwertigem Eisen an diesem Punkt liegt bei ca. $2,2 \cdot 10^{-16}$. Das Experiment wurde an Punkt 7 nach ungefähr 70 Stunden beendet. Das Präzipitat und die Lösung wurden wie in Kapitel 4 beschrieben analysiert.

pH/Eh-Wertentwicklung bei Zugabe von Mangan

Die Ergebnisse der pH/Eh-Wertentwicklung im Laufe des Experiments variierten je nachdem, ob Eisen oder Mangan dem Experiment zugegeben wurde. Daher ist es notwendig die oben gezeigten Abbildungen auch für ein Experiment mit Manganzugabe zu diskutieren.

Die Grundbedingungen sind hier identisch: Die pH- und Eh-Wertentwicklung eines Experimentes mit Archaischem Meerwasserproxy bei Reaktion mit einer $N_2 - CH_4 - H_2$ -Atmosphäre mit einem CO_2 -Gehalt von 5000 ppmV. Dem Experiment wurden 200 ppm Mn^{2+} in Form von $MnCl_2$ hinzugegeben. Insgesamt sind die Reaktionen des pH-Werts sowie des Eh-Werts im experimentellen System mit Mangan subtiler und weniger drastisch als bei Experimenten mit Eisen. Der pH-Verlauf in Abbildung 5.3 ist zwischen Punkt 1 und 2 im Wesentlichen identisch. Der pH-Wert sinkt als Folge der Protolyse von CO_2 stark ab. Danach erreicht der pH-Wert ein Gleichgewicht mit dem herrschenden Partialdruck von Kohlendioxid. Die Zugabe von 200 ppm Mn^{2+} hat außer einer kurzen Abweichung vom Gleichgewicht, die analog aber ausgeprägter auch bei der Zugabe von Eisen stattfindet, keinen Effekt auf den pH-Wert des Systems. Nach dem Abschalten des Magnetrührers und der Verlegung des Gaseinlasses über den Lösungsspiegel an Punkt 4 wird ein leichter aber kontinuierlicher Abfall des pH-Wertes beobachtet, der bei den Experimenten mit Eisenzugabe nicht zu sehen war. Das Experiment wurde an Punkt 5 beendet.

Die Kurve des Eh-Werts wird, wie bei den Eisenexperimenten, auf die untere Wasserstabilität normiert und der Eh wird als ΔEh angegeben.

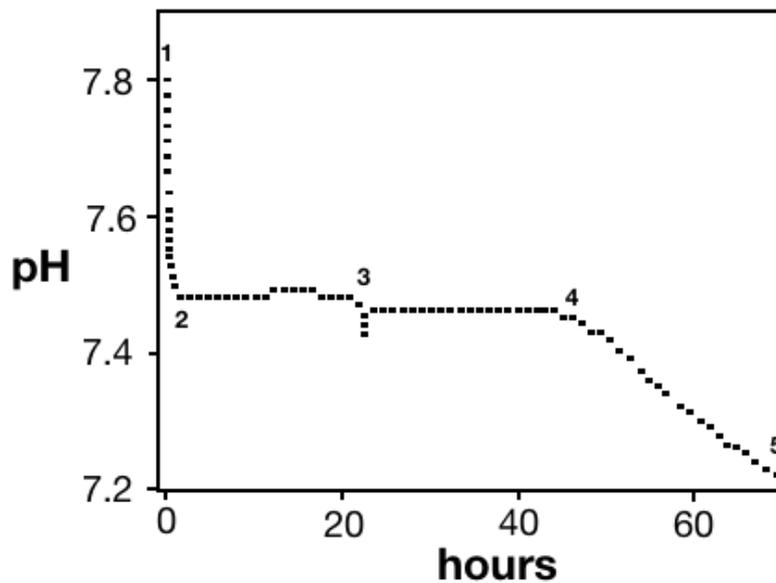


Abbildung 5.3 pH-Verlauf eines Experiments mit reduzierter Atmosphäre mit einem CO_2 -Gehalt von 5000 ppmV unter Zugabe von 200 ppm Mn^{2+} . Die relevanten Punkte sind mit 1 -5 markiert und werden im Text erläutert. Quelle: modifiziert nach Gäb et al. 2017

Analog zum Eh-Verlauf des Experiments mit Eisen ist nach dem Anschalten der Gasatmosphäre an Punkt 1 zunächst ein Abfall des Eh-Werts zu sehen, der aus der Entfernung von $O_2(aq)$ aus der Lösung resultiert, bis bei Punkt 2 ein Minimum bei ca. 550 mV erreicht wird. Danach stellt sich ein Gleichgewicht ein. Die Zugabe von 200 ppm Mn^{2+} bei Punkt 3 führt aber im Gegensatz zu der Zugabe von zweiwertigem Eisen zu keiner Reaktion des Eh-Werts. Das Standardpotential (E^0) der Reaktion $Mn^{3+} \rightleftharpoons Mn^{2+} + e^-$ liegt bei $E^0 = 1510$ mV und damit weit außerhalb des Darstellungsbereiches der Abbildung. Bei der Zugabe des $MnCl_2$ war das System also bereits so reduziert, dass keine Oxidation von Mn^{2+} stattfinden konnte. Ebenfalls wenige Stunde nach der Zugabe des $MnCl_2$ begann die Ausfällung eines weißen Feststoffs, was ebenfalls nicht im Eh-Profil sichtbar ist.

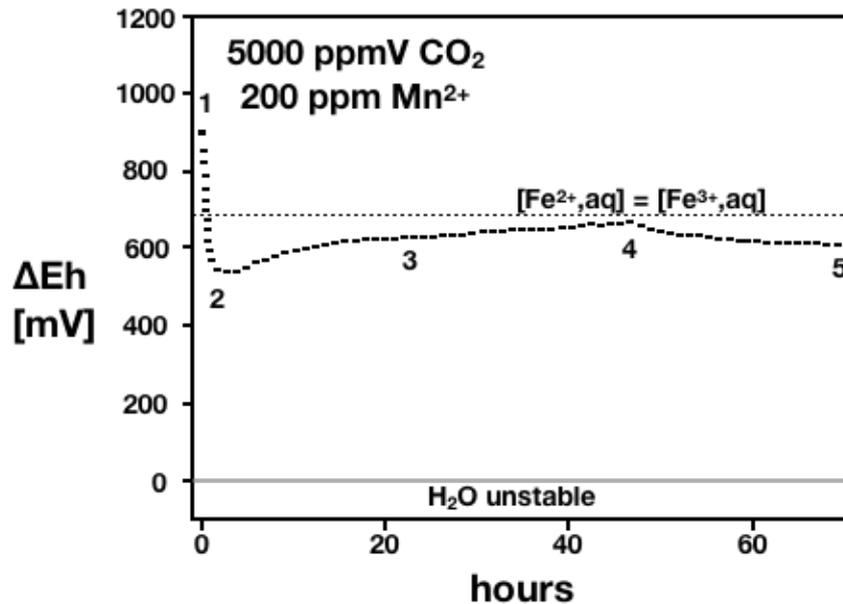


Abbildung 5.4 Eh-Verlauf eines Experimentes mit reduzierter Atmosphäre mit einem pCO_2 von 5000 ppmV unter Zugabe von 200 ppm Mn^{2+} . Die relevanten Punkte sind mit 1 – 5 markiert und werden im Text erklärt. Quelle: modifiziert nach Gäb et al. 2017

Nach dem Abschalten des Rührers und der Verlegung des Gaseinlasses an Punkt 4 fällt der Eh-Wert des Systems sehr subtil, bis an Punkt 5 der Feststoff komplett sedimentiert war und die Lösung sich wieder geklärt hatte. Anschließend wurde das Experiment beendet.

Diese Reaktionskurven (sowohl pH als auch Eh) lassen drei grundlegende Beobachtungen zu: Als Erstes ist es möglich, innerhalb des Experiments den Eh-Wert so zu kontrollieren, dass sich die Lösung im Stabilitätsbereich von gelöstem Fe^{2+} befindet. Dieses System wird also trotz des chemischen Gradienten zur Umgebungsluft sehr reduziert gehalten. Zum Zweiten ist zu beobachten, dass Systeme, in denen Mangan als Metallkomponente hinzugegeben wird, systematisch oxidierter sind als Experimente mit Eisenzugaben. Drittens bewirkt die Ausfällung eines Feststoffs aus diesen Lösungen immer eine Abnahme des pH-Werts (auch wenn diese bei der Fällung in manganhaltigen Systemen weniger prominent ist). Daraus folgt, dass während der Fällung eine pH-aktive Anionen Spezies (vermutlich Carbonat-Ionen) entfernt wurde.

5.2. Ergebnisse der Titration

Die grundlegende Analyse der Lösung erfolgte in den Frühphasen des Projektes durch Titration auf Carbonat-Alkalinität. Dazu wurde ein 50 ml Aliquot der Lösung mit 0,1 n HCl bis zu einem pH-Wert von 4,5 titriert. Der Äquivalenzpunkt von Hydrogencarbonat liegt zwar bei pH 4,3, allerdings ist dieser Äquivalenzpunkt bei hoch salinen Lösungen, wie Meerwasser oder entsprechend dem Meerwasserproxy, der in diesen Experimenten verwendet wurde, in den basischeren Bereich verschoben. Der pH-Wert der Lösung wurde während der Titration mit einer pH-Elektrode überwacht.

Grundsätzlich wurden zwei verschiedene Anwendungen der Titration durchgeführt. Bei der ersten Anwendung wurde die Lösung titriert, während der ausgefällte Feststoff noch in Suspension war. Diese Titrations dienten ausschließlich als qualitativer Hinweis darauf, dass der Feststoff Carbonat-Ionen enthält. Diese Form ist von untergeordneter Bedeutung, und es wurden nur wenige dieser Titrations durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.5 dargestellt. Hier ist deutlich ein Wiederanstieg des pH-Werts zu sehen, der durch die Zersetzung von fester CO_3^{2-} -Phase hervorgerufen wird. Dass die festen Phasen, die sowohl in den Eisen- als auch in den Manganexperimenten ausgefällt wurden, auch Carbonat-Ionen enthalten, wird später noch mit weiteren Methoden analytisch gezeigt.

Die zweite Anwendung der Titration, die im Rahmen dieses Projekts durchgeführt wurde ist die Titration der Carbonat-Alkalinität der Proben vor und nach dem Ausfällen der Festphase und der Trennung von Präzipitat und Lösung. Dieser Analytik kommt eine große Bedeutung zu, weil sie die Effizienz der Carbonat Fällung anzeigt. Die Absenkung der Carbonat-Alkalinität entspricht der Präzipitationsrate des Metall-Carbonats. Daher bedeutet eine große Absenkung der CA eine hohe Effizienz der Fällungsreaktion, während eine niedrige Absenkung entsprechend eine niedrige Effizienz bedeutet. Diese Effizienz kann dann in Zusammenhang mit dem CO_2 -Gehalt der verwendeten Atmosphäre und der Menge an zugebenem Metall gesetzt werden.

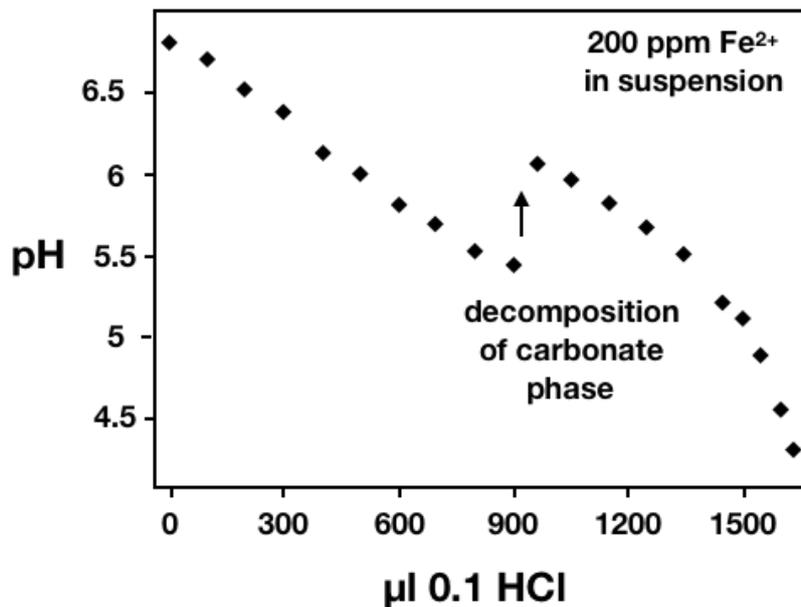


Abbildung 5.5 Titrationskurve eines Experiments mit fester Phase in Suspension. Der Wiederanstieg des pH-Werts spricht deutlich für die Zersetzung einer Carbonat Phase. Quelle: modifiziert nach Gäb et al. 2017

Daraus lässt sich ableiten, wie diese Faktoren die Fällungseffizienz und damit die Wahrscheinlichkeit für das Eintreten einer Fällung im natürlichen System, beeinflussen. In Abbildung 5.6 wird daher die Abnahme der CA relativ zum Ausgangswert des Proxys (4500 µmol/kg) für drei verschiedene p_{CO_2} (<10, 1000 & 5000 ppmV) gezeigt. Es zeigt sich, dass die Fällung umso effizienter ist, je höher die zugegebene Menge an Metallchlorid und je niedriger der CO_2 -Partialdruck ist. Zudem kann man auch hier ableiten, dass CO_3^{2-} die vorherrschende Spezies ist, die dem System entzogen wird. Bei einem p_{CO_2} nahe Null, korrespondierend einem nahezu maximalem $\frac{CO_3^{2-}}{HCO_3^-}$ - Verhältnis, ist die Effizienz der Fällung mit ca. 90% am höchsten. Im Gegensatz dazu beträgt die Abnahme der CA und damit die Effizienz der Präzipitation bei einem p_{CO_2} von 5000 ppmV (wenn das $\frac{CO_3^{2-}}{HCO_3^-}$ - Verhältnis an einem Minimum ist, siehe Kapitel 2) nur ca. 10%. Zudem ist zu bemerken, dass die Absenkung der CA größer ist, wenn wen dem Experiment Mangan zugegeben wurde. Besonders auffällig ist dies bei sehr hohen Mangangehalten. Diese Beobachtung weist darauf hin, dass es sich bei der ausgefällten Substanz um eine Carbonat Verbindung handelt. Diese These wird im weiteren Verlauf noch stärker untermauert.

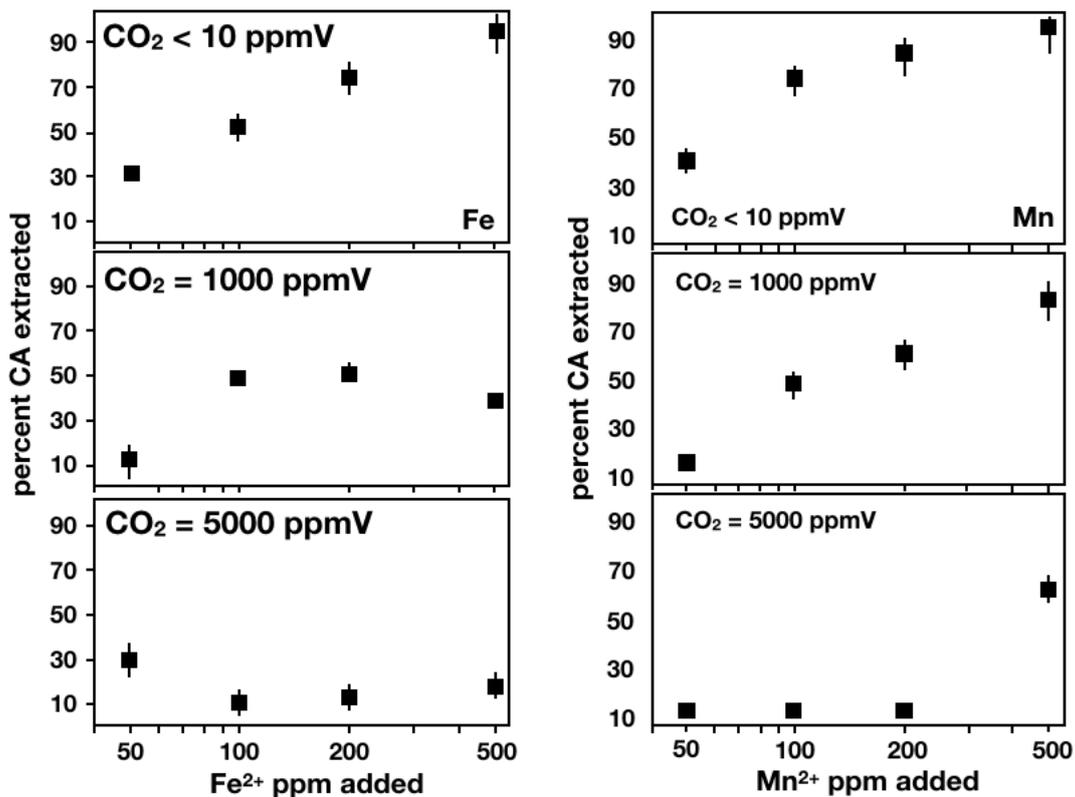


Abbildung 5.6 Hier ist die Abnahme der CA in Abhängigkeit von der zugegebenen Menge Eisen bzw. Mangan zum Experiment und der Konzentration von CO_2 in der Atmosphäre dargestellt. Quelle: modifiziert nach Gäb et al. 2017

5.3. Ergebnisse der ICP-MS-Analysen

Die Ausfällung dieser Carbonat Phase senkt neben der Alkalinität natürlich auch die jeweilige Metallkonzentration in der Lösung. Diese Absenkung wurde mittels ICP-MS quantifiziert. Dazu wurde die Lösung nach Absaigerung der Festphase auf den Gehalt an Eisen bzw. Mangan analysiert. Diese Ergebnisse sind in Abb. 5.7 gezeigt. Es zeigt sich ein vergleichbares Bild wie bei der Analyse der Carbonat-Alkalinität. Die Effizienz

der Fällungsreaktion ist dann am höchsten, wenn die CO_2 -Konzentration in der Atmosphäre am niedrigsten ist. Massenbilanzierungen legen nahe, dass die Entfernung von Metallionen aus der Lösung dann am besten funktioniert, wenn die Ausgangskonzentration des Metalls eher niedrig ist. Genau das beobachten wir auch hier. Insgesamt ist die Extraktion von Eisen, unter sonst gleichen Bedingungen, effizienter als die Extraktion von Mangan. Dieser Effekt zeigte sich schon bei der Entfernung der Carbonat-Alkalinität. Der beschränkende Faktor für die Effizienz der Fällungsreaktion ist nach diesen Ergebnissen die Verfügbarkeit von CO_3^{2-} -Ionen in der Lösung. Diese Konzentration ist wiederum eine direkte Funktion des Partialdrucks von Kohlenstoffdioxid in der Atmosphäre (Siehe Kapitel 2).

In den Gleichungen 1 – 8 ist beschrieben, wie sich der CO_2 -Gehalt in der Atmosphäre auf den Carbonatgehalt der Lösung auswirkt. Durch die Produktion von H_3O^+ -Ionen in der Lösung wird der pH-Wert abgesenkt. Dass das auch im Experiment eintritt, wurde in Kapitel 5.1 gezeigt. Nach den in Kapitel 2 dargestellten Zusammenhängen, ergibt sich durch den sinkenden pH-Wert eine sinkende Konzentration von CO_3^{2-} -Ionen in der Lösung. Dadurch wird die Sättigung eines Metallcarbonats herabgesetzt:

$$\Omega_{M(II)CO_3} = \frac{[M^{2+}] \cdot [CO_3^{2-}]}{K_{SPM(II)CO_3}} \quad \text{Eq.}$$

18

Mit sinkender Sättigung wird auch die Effizienz der Fällung herabgesetzt. Somit ist die Effizienz der Fällung eine direkte Funktion der CO_2 -Konzentration in der Atmosphäre.

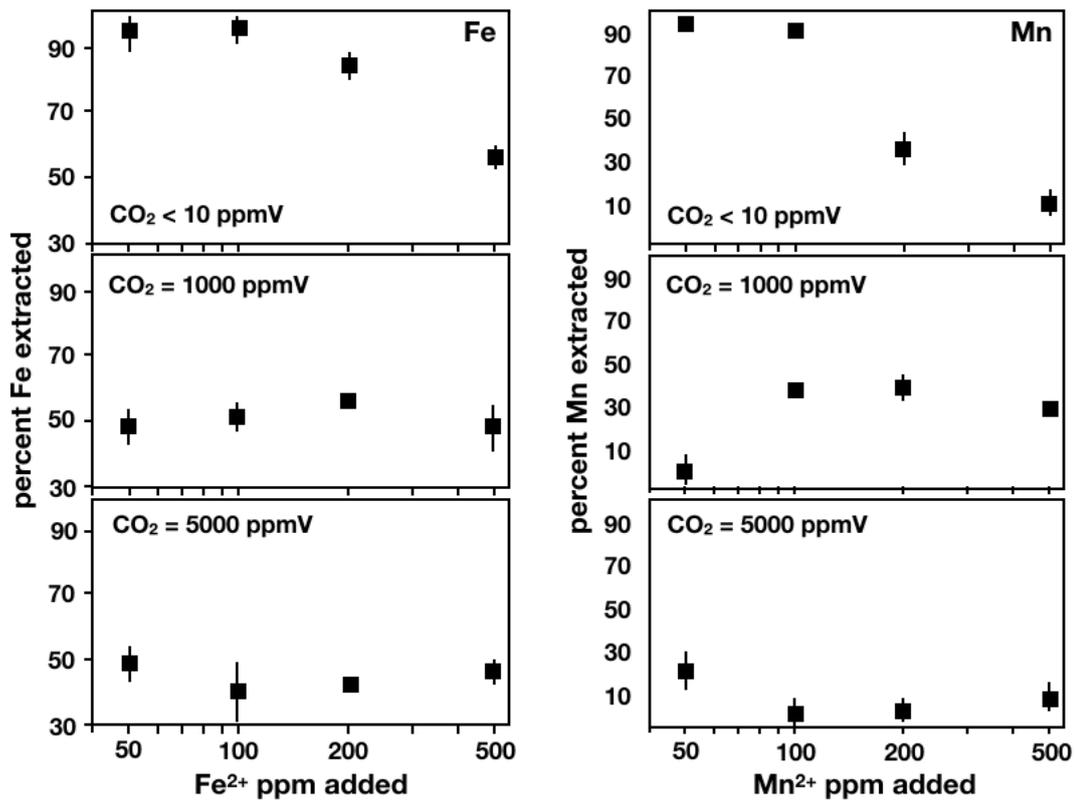


Abbildung 5.7 Ergebnisse der ICP-MS Analysen des Überstand der Experimente. Zu sehen ist die Menge des Eisens bzw. des Mangans, die gegenüber der Ausgangslösung extrahiert wurde (in Prozent). Quelle: modifiziert nach Gäb et al. 2017.

In Tabelle 5.1 sind die Werte der in den obigen Abbildungen dargestellten Ergebnisse noch einmal tabellarisch für jede Kombination aus Metallgehalt und CO_2 -Gehalt der verwendeten Atmosphäre aufgeführt.

Tabelle 5.1 Aufstellung der Kombination der verschiedenen Variablen in den Experimenten (CO_2 -, Fe^{2+} – und Mn^{2+} -Gehalt). Es ist für jede mögliche Kombination angegeben, welche Resultate das Experiment hatte (pH, entzogener Metallgehalt und entzogene TA). Die unten stehen Abbildungen basieren in ihren Daten auf dieser Aufstellung. Quelle: Gäb et al. 2017

CO_2 [ppmV]	Fe [ppm]	Mn [ppm]	TA nach Fällung [μ Mol/kg]	TA entz. [%]	Metall in Lösung [ppm]	entz. Metall [%]	pH Metallzugabe	pH Beprobung
< 10	50	-	3278 ± 65 (2)	27,2 ± 1,4	2,3	95,4	9,3	9,1
< 10	100	-	2418 ± 370 (6)	46,3 ± 18	2,8	97,2	9,3 ± 0,2 (6)	8,75
< 10	200	-	1121 ± 120 (2)	75,1 ± 3	29,9 ± 0,1 (2)	85	9,2	7,83
< 10	500	-	600 ± 380 (3)	86,7 ± 8,7	218	56,4	9,36	6,96
1000	50	-	4094 ± 53 (2)	9,0 ± 1,2	26	48	8,2	8,04
1000	100	-	3920 ± 87 (2)	12,9 ± 2	49 ± 0,5 (2)	51	8,15	7,96
1000	200	-	3252 ± 16 (2)	27,7 ± 0,8	88	56	8,23	7,89
1000	500	-	1615 ± 50 (2)	64,1 ± 1,1	262	47,6	8,26	7,86
5000	50	-	4135	8,1	25,5	49	7,65	7,57
5000	100	-	4061 ± 310 (2)	9,8 ± 6,8	59,5	40,5	7,58	7,54
5000	200	-	4105	8,8	117	41,5	7,56	7,42
5000	500	-	4023	10,6	277	44,6	7,54	7,12
< 10	-	50	2889	35,8	1,1	97,8	8,7	8,66
< 10	-	100	1307	71	8,1	91,9	9,18	9,17
< 10	-	200	809	82	124	38	9,04	7,53
< 10	-	500	276	94	436	12,8	9,4	8,51
1000	-	50	4113	8,6	49,7	88	8,16	8,14
1000	-	100	2518	44	62	38	8,24	7,75
1000	-	200	1965	56,3	119	40,5	8,24	7,57
1000	-	500	883	80,4	352	29,6	8,23	7,48
5000	-	50	4335	3,7	40	20	7,56	7,57
5000	-	100	4261 ± 16 (2)	5,3 ± 0,4	81 ± 19 (2)	19	7,9 ± 0,3	7,66
5000	-	200	4253	5,5	196	2	7,5	7,2
5000	-	500	2657 ± 684 (2)	41 ± 17	461	7,8	7,52	6,9

5.4. Charakterisierung der festen Phasen

Um die festen Phasen, die bei den Experimenten ausgefällt wurden- zu charakterisieren wurden drei Methoden angewandt: Wie bereits oben beschrieben wurde die Lösung mit Festphase in Suspension titriert, es wurde eine Massenbilanz zwischen den extrahierten Metallkationen und der extrahierten Carbonat-Alkalinität gebildet und die Feststoffe wurden *in situ* mittels Raman-Spektroskopie analysiert.

Phasenidentifikation mittels Massenbilanzierung

In Tabelle 5.2 wird die Extraktion von Eisen gegen die der Carbonat-Alkalinität in der Lösung bei Experimenten mit höchster Fällungseffizienz, also bei <10 ppmV CO_2 , bilanziert. Bei einer zeitgleichen Extraktion von Eisen- und Carbonat-Ionen aus der Lösung liegt die Vermutung nahe, dass es sich bei der ausgefällten Phase um Siderit handelt. Die stöchiometrische Formel von Siderit ist $FeCO_3$. Das bedeutet, dass für eine Massenbilanzierung der Sideritfällung auf jedes entfernte Eisen Ion ein CO_3^{2-} -Ion extrahiert wurde. Da die Carbonat-Alkalinität als

$$A_C = [HCO_3^-] + 2 \cdot [CO_3^{2-}] - H^+ \quad \text{Eq. 19}$$

definiert ist, sollte das molare Verhältnis von Eisen zu Carbonat-Alkalinität $\frac{Fe^{2+}}{A_C}$ des Feststoffs, welches aus dem residualen Eisengehalt und der verbliebenen Carbonat-Alkalinität abgeleitet werden kann, idealerweise bei 0,5 liegen. Zumindest falls der Feststoff tatsächlich Siderit ist. Stattdessen ergibt sich ein $\frac{Fe^{2+}}{A_C}$ von größer 0,5 (Siehe Tabelle 5.2 in der Spalte Fe^{2+} / A_C molares Verhältnis im Präzipitat). Zusätzlich steigt das Verhältnis von Eisen zu Carbonat-Alkalinität kontinuierlich mit steigendem Anfangsgehalt des zugebenen Eisenchlorids an. Es ist offensichtlich, dass weniger Carbonat aus der Lösung extrahiert wurde, als zur Bildung von Siderit - bei der gegebenen Extraktion von Eisen (siehe Abb. 5.7) - notwendig gewesen wäre. Dies ist der erste belastbare Beweis für die Hypothese, dass es sich bei der ausgefällten Substanz nicht um Siderit handelt. Stattdessen muss es sich um eine andere Spezies handeln. Die Farbe der Ausfällung (grün) weist auf eine andere Substanz hin. Da es jedoch offensichtlich den Carbonat

Gehalt der Lösung absenkt, muss auch Carbonat im Feststoff enthalten sein. Bei dem Feststoff könnte es sich um ein Eisen-Hydroxid mit adsorbiertem Carbonat handeln, das in der Literatur als „grüner Rost / green rust“ beschrieben ist (vgl. Drissi et al. 1995, Appelo et al. 2002, Halevy et al. 2017). Eine weitere Option wäre, ein Gemisch aus mehreren Substanzen. In diesem Gemisch wären dann sowohl Siderit als auch eine oder mehrere Eisen(II)-Verbindungen enthalten, die sowohl Carbonat und Hydrogencarbonat als auch Hydroxid Ionen aus der Lösung entfernt hätten. Aufgrund der sehr reduzierten Bedingungen kann ausgeschlossen werden, dass es eine massenmäßig so relevante Ausfällung von Eisen(III)-Verbindungen gegeben hat.

Tabelle 5.2 Massenbilanz der Extraktion von Eisen durch Carbonat Ausfällung. Zu beachten ist, dass das molare Verhältnis von Eisen zu extrahiertem Carbonat Gehalt deutlich über dem für die Bildung von Siderit benötigten Verhältnis von 0,5 liegt. (Gäb et al. 2017)

Fe zugegeben [ppm]	Fe extrahiert [ppm]	Fe extrahiert [μMol]	A_C extrahiert [μMol]	Fe^{2+} / A_C molares Verhältnis im Präzipitat	Anfangs-pH vor Metallzugabe	End-pH (nach Abtrennung des Präzipitats)
50	47,7	854	1222	0,7	9,31	9,13
100	97,2	1740	2062	0,84	9,29	8,55
200	170	3044	3380	0,9	9,17	7,83
500	282	5049	3900	1,29	9,36	6,96

Für die Massenbilanzierung der Manganexperimente unter ansonsten identischen Bedingungen ergibt sich ein einfacheres Bild. Bei niedrigeren Initialkonzentrationen von Mangan in der Lösung (50 & 100 ppm Mn^{2+} in der Lösung) ergibt sich ein $\frac{Mn^{2+}}{A_C}$ Verhältnis von 0,5 (siehe Tabelle 5.3 Spalte *Mn / CA molar ratio of precipitate*). Dieses Verhältnis passt genau zum stöchiometrischen Verhältnis von Mangan zu Carbonat im Mineral Rhodochrosit ($MnCO_3$). Mit steigendem Mangangehalt der Lösung (200 & 500 ppm Mn^{2+} in der Lösung), und damit steigender Effizienz der Alkalinitätsextraktion, fällt das molare Verhältnis von Mangan zu Carbonat ab. Die einzig mögliche Erklärung dafür ist die zeitgleiche Ausfällung einer Phase, neben kristallinem Rhodochrosit, die stöchiometrisch mehr Carbonat pro Mn^{2+} enthält ($\frac{Mn^{2+}}{CO_3^{2-}} < 1$) als Rhodochrosit.

Tabelle 5.3 Massenbilanz der Extraktion von Mangan durch Carbonat Ausfällung. Hier ist auffällig, dass bei 50 bzw. 100 ppm Mangan in der Lösung das Mn/CA-Verhältnis der Extraktion bei dem Wert 0,5 liegt, der für die Ausfällung von Rhodochrosit zu erwarten wäre. (Gäb et al. 2017)

Fe zuge- geben [ppm]	Fe extra- hiiert [ppm]	Fe ex- trahiert [μMol]	AC ex- trahiert [μMol]	Fe ²⁺ / AC molares Ver- hältnis im Präzipitat	Anfangs- pH vor Metall- zugabe	End-pH (nach Ab- trennung des Präzipitats)
50	49	892	1790	0,5	8,7	8,67
100	92	1675	3276	0,51	9,18	9,2
200	76	1384	3742	0,37	9,15	7,96
500	64	1165	4241	0,27	8,8	8,14

Phasenidentifikation mittels Raman-Spektroskopie

Ein direkterer Weg zur Identifikation der ausgefällten Festphase war die Analyse mittels Raman-Spektroskopie. Im Fall des ausgefällten Mangancarbonats war diese Analyse auch sehr einfach durchzuführen. Das Präzipitat wurde aus der Lösung entfernt, abgefiltert und anschließend in einem Trockenschrank getrocknet (Siehe Kapitel 4). Der getrocknete kristalline Feststoff wurde anschließend im Jobin Yvon HR800 Raman Spektrometer am Steinmann Institutes analysiert (Siehe Kapitel 4.4). Mittels dieser Analysetechnik wurde ein Raman-Spektrogramm der Festphase erstellt (Abb. 5.8). Hier kann die Substanz anhand der charakteristischen Vibrationen bei 718 und 1085,5 cm⁻¹ eindeutig als kristalliner Rhodochrosit (*MnCO₃*) identifiziert werden. Somit konnte das in der Massenbilanzierung postulierte Mangancarbonat mit einem $\frac{Mn^{2+}}{Ac}$ Verhältnis von 0,5 (wie Rhodochrosit es ja aufweist) bestätigt werden. Die von der Massenbilanzierung nahe gelegten zusätzlichen carbonat-führenden Phasen konnten nicht nachgewiesen werden. Es kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, dass zusätzlich zu kristallinem Rhodochrosit auch noch eine amorphe Spezies ausgefallen war, deren $\frac{Mn^{2+}}{Ac}$ Verhältnis niedriger ist als das von Rhodochrosit. Kristalline Substanzen erzeugen ein deutlich intensiveres Ramansignal als amorphe Substanzen. Wenn es sich bei der amorphen Substanz jedoch ebenfalls um ein Mangan-Carbonat handelte (nur mit einem von 1:1 abweichenden Mangan zu Carbonat- Verhältnis), würde das schwächere Signal durch das

stärkere Rhodochrosit-Signal überlagert und ließe sich nicht mehr auflösen. Das Raman-Spektrum ist somit kein Beleg dafür, dass diese zusätzlichen amorphen Phasen, deren Existenz durch Massenbilanz nahelegt, nicht existieren.

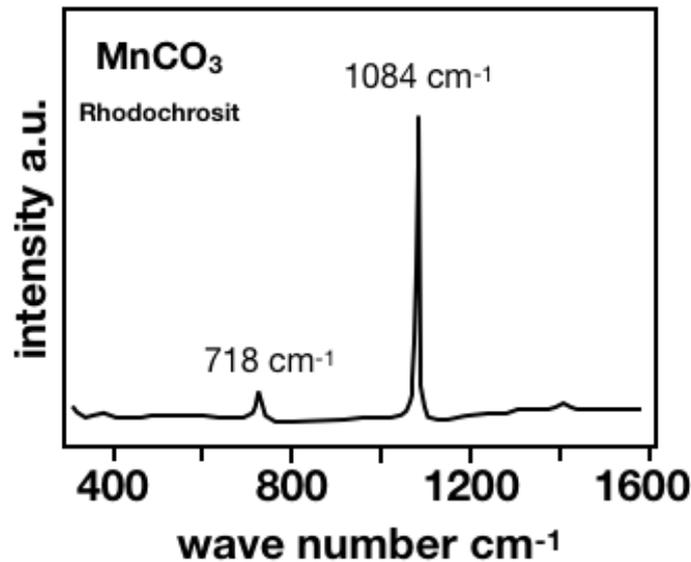


Abbildung 5.8 Raman-Spektrogramm der während der Mangan-Experimente ausgefällten Festphase. Die Vibrationen bei 718 und 1084 cm⁻¹ identifizieren die Substanz eindeutig als Rhodochrosit und somit als Mangancarbonat. Quelle: modifiziert nach Gäb et al. 2017

Die Analyse des bei den Eisen-Experimenten ausgefällten Feststoffes erwies sich als deutlich schwieriger. Die ersten Versuche zur Analyse des Feststoffes scheiterten, da sich die Substanz im Kontakt mit Umgebungsluft binnen Minuten von grün-schwarz zu braun-Rot verfärbte. Offensichtlich wurde das in der Substanz enthaltene Eisen(II) durch den Luftsauerstoff zu Eisen(III) oxidiert.



20

Dadurch konnte die Substanz nicht getrocknet und dann analysiert werden, wie es bei dem Rhodochrosit der Fall war. Eine vergleichbare Veränderung des Präzipitats hat bei Rhodochrosit nicht stattgefunden. Durch diese Oxidationsreaktion war es nötig, das Präzipitat der Eisenexperimente *in situ* zu analysieren. Dazu musste das Präzipitat in der Lösung abpipettiert und in einer mit der gleichen reduzierenden Gasmischung gefüllten Glasampulle gelagert werden. Die eigentliche Messung mit dem Raman-Spektrometer wurde dann durch die Glasampulle hindurch in der Lösung durchgeführt. Diese Art der

Messung ist verständlicherweise aufwändiger als eine direkte Messung eines kristallinen Feststoffs. Durch die Glasampulle wird die Intensität des zurückgestrahlten Raman-Lichts reduziert und damit die Intensität des Signals im Detektor erniedrigt. Dadurch ist es nötig mit höheren Laserenergien zu messen und diese erhöhte Laserenergie beschleunigt die Umwandlung des Präzipitats. Diese Faktoren sorgen dafür, dass die Messung des bei den Eisenexperimenten gefällten Präzipitats weniger präzise war als die Messung von Rhodochrosit. Dennoch ist es gelungen verwertbare Daten zu erzeugen, die die Identifikation des Feststoffes ermöglichen. Das Raman-Spektrum (Abb. 5.9) zeigt eine ausgeprägte Vibration bei 1070 cm^{-1} . Diese Vibration werden $\nu_1(\text{CO}_3)$ innerhalb einer amorphen Struktur zugeordnet. Weiterhin fehlen die typischen Banden bei $1086,5\text{ cm}^{-1}$ für Siderit (Rividi et al. 2010, Lafuente et al. 2015) (nicht in der Abbildung gezeigt). Da kristalline Substanzen ein deutlich prägnanteres Raman-Signal aussenden als amorphe Substanzen, wäre in diesem Spektrum, in dem ja das amorphe Carbonat zu sehen ist, eine Vibration von Siderit sicherlich aufgefallen.

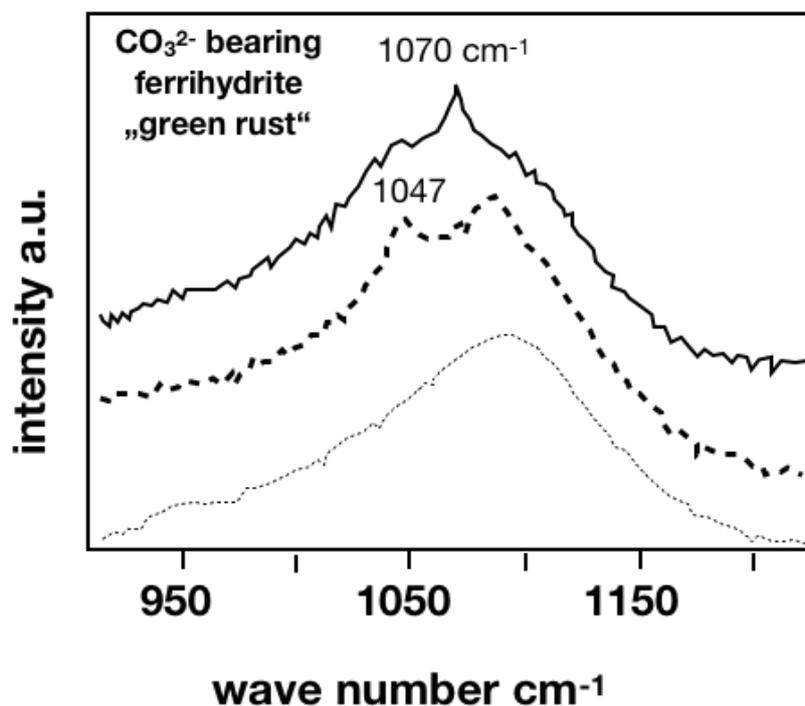


Abbildung 5.9 Raman-Spektrogramm des bei den Eisenexperimenten ausgefällten Feststoffs. Auffällig ist hier, dass es sich im Gegensatz zu dem, bei den Mangan-Experimenten ausgefällten Rhodochrosit, nicht um eine kristalline Substanz handelt. Quelle: modifiziert nach Gäb et al. 2017

Es ist daher anzunehmen, dass kein Siderit bei der Fällungsreaktion gebildet wurde. Das Spektrum weist eine weitere, eher diffuse Vibration bei 1047 cm^{-1} auf. Diese Vibration kann keiner Substanz oder Ionenspezies in der Lösung zugeordnet werden. Es ist durchaus möglich, dass es sich bei dieser Vibration um ein Artefakt der Messung durch den Glasbehälter handelt. Eine Raman-Messung durch eine Glaswand hindurch ist sicherlich in ihren Möglichkeiten begrenzt. Trotzdem wurden so wichtige Informationen über das Präzipitat der Eisenexperimente gewonnen. Zum einen, dass die ausgefällte Substanz nicht kristallin ist im Gegensatz zum bei den Manganexperimenten ausgefällten Rhodochrosit und zum anderen, dass die Substanz in der Tat Carbonat-Ionen enthält und damit einen amorphen Eisen(II)-Carbonat-Komplex, wie den weiter oben erwähnten „*green rust*“ bildet.

6. Diskussion

6.1. Stabilisierung von Carbonatphasen durch hohe $p\text{CO}_2$

Aus den im vorherigen Kapitel gezeigten Ergebnissen ergibt sich als erste Schlussfolgerung, die prinzipielle Unvereinbarkeit von hohen CO_2 – Gehalten in der Atmosphäre mit einer Stabilisierung von Carbonatphasen in Lösung. In keinem der vorgestellten Experimente konnte beobachtet werden, dass die Stabilität einer Carbonatphase mit einer Erhöhung des CO_2 – Gehalts in der Atmosphäre stieg. Diese Folgerung mag zunächst trivial erscheinen. Schließlich wird in der Literatur seit fast 20 Jahren eine Diskussion über ocean acidification als ein Effekt des anthropogenen CO_2 – Ausstoßes geführt. Autoren wie Doney, Orr und Caldeira haben in verschiedenen Arbeiten deutlich gezeigt, dass eine Erhöhung des $p\text{CO}_2$ zu einer Versauerung der weltweiten Ozeane führt (Doney et al. 2009, Orr et al. 2005, Caldeira et al. 2003). Somit war nicht zu erwarten, dass in diesen Experimenten fundamental unterschiedliche Ergebnisse produziert werden. In der Literatur zur Archaischen Atmosphäre wiederum wird diese Frage kontrovers diskutiert. In der Arbeit von Ohmoto aus dem Jahr 2005 wurde ein archaischer CO_2 – Gehalt in der Atmosphäre von 30000 ppmV aus Sideriten in Banded Iron Formations

abgeleitet. Unter der Beachtung der präsentierten Experimente erscheint dieser Schluss fehlerhaft.

6.2. Siderit als primäre Ausfällung aus Meerwasser?

Die grundlegende Frage, die in dieser Arbeit beantwortet werden sollte ist, ob es möglich ist Siderit direkt und anorganisch aus Meerwasser auszufällen. Denn diese primäre Ausfällung muss möglich sein, um aus den Sideriten einen CO_2 – Gehalt der Atmosphäre zu der Zeit ihrer Bildung ableiten zu können. Nur primär ausgefällter Siderit kann während seiner Bildung im Gleichgewicht mit dem pCO_2 der Atmosphäre gestanden haben. Diese Annahme wird schon in der Literatur in Frage gestellt (Dauphas und Kastning 2011, Reinhard und Planavsky 2011, Holland 1973)

Was in diesen Experimenten beobachtet wurde spricht allerdings dagegen. Es ist nicht gelungen, in einem Experiment kristallinen Siderit direkt auszufällen oder zu stabilisieren. Innerhalb der experimentellen Parameterbandbreite dieser Experimente wurde Siderit weder bei niedrigen pCO_2 noch bei hohen pCO_2 als Ausfällung aus einem Meerwasserproxy beobachtet. Stattdessen wurde eine Phase gebildet, die zwar zweiwertiges Eisen und Carbonat enthielt, aber keine kristalline Substanz war. Aufgrund der Instabilität dieser Phase an der Luft war es unmöglich, die genaue Zusammensetzung zu analysieren. Die präsentierten Massenbilanzierungen sprechen allerdings dafür, dass es sich bei dieser Phase um „green rust“ handelt. Dieser wird in der Literatur als amorpher Feststoff beschrieben, der aus einem Eisen-Carbonat-Hydrat-Komplex besteht (Drissi et al. 1995, Appelo et al. 2002 und Halevy et al. 2017). Eine mögliche Zusammensetzung wäre $[Fe^{II}Fe^{III}(OH)_{12}][CO_3] \cdot 3H_2O$ (Fougèrit) dieser Zusammensetzung ähnlich. Wie oben ausgeführt, ist es allein durch die Auswirkung von hohen CO_2 -Konzentrationen auf den pH-Wert eines Meerwassers unwahrscheinlich, dass eine carbonathaltige Phase stabilisiert wird. Durch die Reaktion von CO_2 zu Kohlensäure (siehe Kapitel 2) wird der pH-Wert abgesenkt und somit die Konzentration des Carbonat-Ions in der Lösung erniedrigt (siehe Abbildung 2.1).

Damit sinkt die Sättigung jeder Carbonat-Verbindung und eine Ausfällung wird unwahrscheinlicher. Über die Beobachtung in den Experimenten hinaus lassen thermodynamische Überlegungen die Ausfällung von Siderit unlogisch erscheinen. Die Abbildung 6.1 zeigt die Stabilität von Siderit bei 400 ppmV und 40000 ppmV CO_2 in der Atmosphäre bei einem Eisengehalt in der Lösung von 5 ppm - entsprechend der von Eugster und Chou 1973 vorgeschlagenen Fe^{2+} -Konzentration für den Archaischen Ozean bei BIF Bildung. Diese Analyse belegt scheinbar die von Ohmoto angenommene Prämisse, dass ein steigender pCO_2 die Stabilität von Siderit erhöht. Abb. 6.1 zeigt aber, dass das Stabilitätsfeld von Siderit bei 40000 ppmV CO_2 deutlich größer ist als bei 400 ppmV. Allerdings verschiebt sich unter diesen Bedingungen auch der pH-Wert der Lösung deutlich in den saureren Bereich. Der pH-Wert sinkt von 8,1 (unter Einfluss einer modernen Atmosphäre) auf 6,4 im Kontakt mit 40000 ppmV CO_2 . Daraus wird ersichtlich, dass durch die Absenkung des pH-Werts das Meerwasser auch bei 40000 ppmV CO_2 außerhalb des Stabilitätsfeldes von Siderit liegt. Diese Aussage gilt nur dann, wenn der pH-Wert des Meerwassers ausschließlich von Carbonat-Speziation kontrolliert ist. Das ist allerdings auch eine Voraussetzung für das Ableiten des CO_2 -Partialdrucks aus Siderit.

Theoretisch gibt es Möglichkeiten in diesem System dennoch Siderit auszufällen. Zum einen könnte der Eisengehalt der Lösung deutlich höher gewesen sein als hier angenommen. Ein Eisengehalt von circa 250 ppm würde dazu führen, dass Siderit stabilisiert würde und trotz des sauren pH-Wertes der Lösung ausfallen würden.

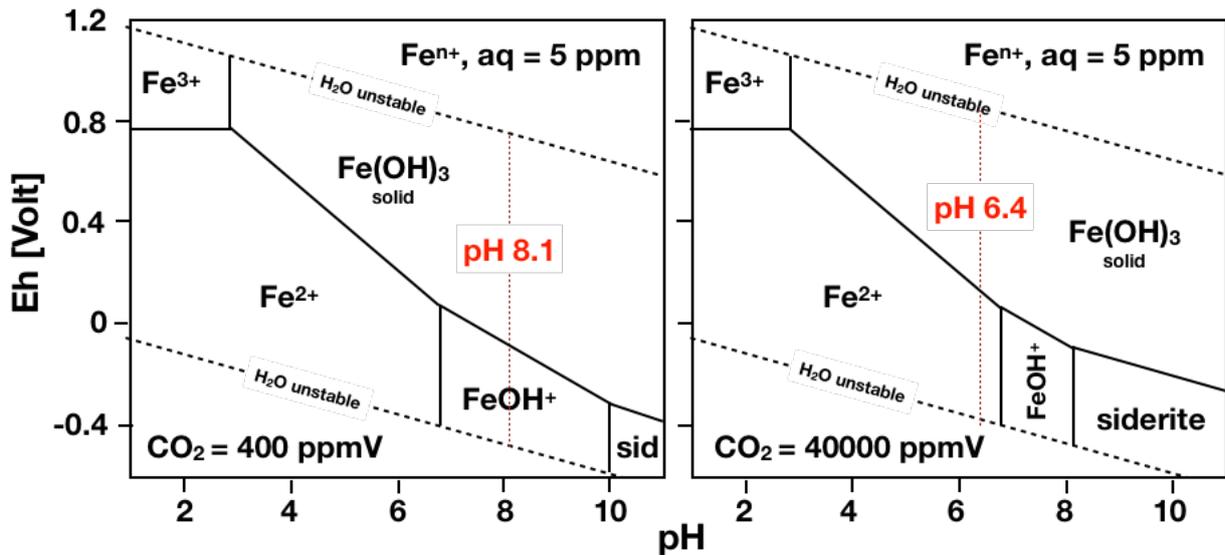
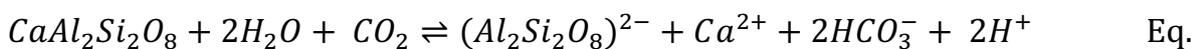


Abbildung 6.1 Eh-pH-Diagramm des Systems Fe-C-H-O für 5 ppm Eisen in Lösung und zwei verschiedene CO_2 Partialdrücke. Der CO_2 -Gehalt in Lösung wurde mit der Henrykonstante ($K_H = 3,38 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$) berechnet. Feste Phasen im Diagramm sind $Fe(OH)_3$ und Siderit. Die anderen Spezies sind gelöste Spezies. Die rote Linie markiert den pH von modernem Meerwasser im Gleichgewicht mit diesem CO_2 -Gehalt. Die thermodynamischen Daten sind nach Faure et al. 1991. Quelle: modifiziert nach Gäb et al. 2017

Allerdings liegt diese Eisenkonzentration weit außerhalb aller Abschätzungen für den Eisengehalt des Archaischen Meerwassers. Zum anderen könnte es sein, dass der pH-Wert im Archaischen Ozean nicht ausschließlich durch das Carbonatgleichgewicht und den Kalk-Kohlensäure-Puffer kontrolliert war. Das würde allerdings bedeuten, dass Siderit kein CO_2 -Sensor sein kann, da das $\frac{HCO_3^-}{CO_3^{2-}}$ -Verhältnis dann nicht durch den pCO_2 kontrolliert wurde. Zuletzt könnte Siderit durch eine stark erhöhte Alkalinität, also durch einen deutlich höheren Gehalt des Meerwassers an HCO_3^- und CO_3^{2-} , stabilisiert worden sein. Der Grund für diese erhöhte Alkalinität könnte die stark erhöhte Erosion sein, die durch den erhöhten CO_2 -Gehalt Atmosphäre bewirkt wird. Zum Beispiel produziert die Verwitterung von Anorthit aus magmatischen Gesteinen Alkalinität, wenn die Verwitterung mit CO_2 abläuft:



21

Anorthit
(2003)

Zeolith

(Kasting und Catling

Im Archaikum wäre der Eintrag an Alkalinität durch Verwitterung möglicherweise aufgrund des hohen CO_2 - Gehaltes der Atmosphäre, der erhöhten Temperaturen und der möglicherweise erhöhten Mengen basaltischen (anorthitreichen) Gesteins erhöht gewesen. Eine deutlich erhöhte Alkalinität und damit eine - bei gegebenem pH-Wert absolut erhöhte – Carbonat-Ionen-Konzentration würde auch Siderit in der Lösung stabilisieren. Die Alkalinität des Archaischen Ozeans ist bis dato unbekannt. Es gibt keine belastbaren Proxies die uns ermöglichen würden, einen Wert für die Alkalinität anzugeben. Daher ist es durchaus zulässig zu argumentieren, dass Siderit im Archaikum direkt aus Meerwasser ausgefällt werden konnte. Es sprechen aber gewichtige Gründe dagegen, dass dieser Mechanismus tatsächlich stattgefunden hat. Ein zentrales Resultat der oben beschriebenen Experimente ist die Tatsache, dass sich Eisen und Mangan in Bezug auf eine Fällung als Carbonat aus einer Lösung nahezu identisch verhalten. Ein Set von Bedingungen, bei denen eine Ausfällung von Eisen aus der Lösung stattgefunden hätte, hätte immer auch eine mindestens gleich effektive Ausfällung von Mangan bewirkt. In einigen Fällen war die Ausfällung von Mangan sogar effektiver. Da aber Siderit in Archaischen Banded Iron Formations nahezu manganfrei ist (Pecoit et al. 2009), spricht dieser Zusammenhang deutlich gegen eine direkte Ausfällung von Siderit aus dem Meerwasser (siehe Kapitel 6.3). Dass das Archaische Ozeanwasser Mangan enthalten haben muss, ergibt sich aus den Analysen der BIFs. Als Quelle für das Eisen im archaischen Meerwasser wird aufgrund von REE-Spektren ein hydrothermales Fluid angenommen (Bau und Möller 1993, Bau und Dulski 1996). Da moderne hydrothermale Fluide ebenso viel Mangan wie Eisen enthalten (Von Damm 1990, Chin et al. 1994, Kump und Seyfried 2005, Hannington et al. 2005, Reeves et al. 2011), gibt es keinen Anlass anzunehmen, dass hydrothermale Black Smoker im Archaikum kein Mangan förderten.

Ein weiterer Punkt, der gegen eine direkte Ausfällung von Siderit direkt aus Meerwasser spricht, ergibt sich aus diesen Experimenten nur indirekt. Die Versuche wurden in einem calciumfreien Meerwasserproxy durchgeführt, da in der Frühphase des Projektes sehr schnell offensichtlich wurde, dass die Anwesenheit von Calcium-Ionen im Meerwasser zu einer direkten Ausfällung von Aragonit führt. Die in den BIFs beobachteten Siderite stehen jedoch nicht im Kontakt zu größeren Ausfällungen von Calcit/Aragonit. Diese

wären jedoch zu erwarten gewesen, da Bedingungen, die zu einer Ausfällung von Siderit geführt hätten (hoher pH-Wert und/oder hohe Carbonat Ionen Konzentration) ebenfalls Calciumcarbonat stabilisiert hätten. Die Produktion von Alkalinität, die die Stabilisierung von Siderit bewirkt habe, würde ebenfalls größere Mengen Ca^{2+} in das Meerwasser eintragen, sofern das Meerwasser nicht schon primär Calcium-Ionen enthalten hat. Daher wäre eine Co-Präzipitation von Calcit/Aragonit zu Siderit ebenso zu erwarten, wie eine Co-Präzipitation von Rhodochrosit. Beides wird aber nicht beobachtet. Es zeigt sich also, dass es drei essentielle Gründe gibt, die gegen eine Ausfällung direkt aus dem Meerwasser sprechen:

- (1) Die prinzipielle Unvereinbarkeit von niedrigen pH-Werten, die durch einen hohen CO_2 -Gehalt der Atmosphäre bewirkt würden, mit einer stabilen Carbonatphase. Ein solch niedriger pH-Wert würde die Carbonatkonzentration so stark absenken, dass eine Übersättigung an Siderit (bei den angenommenen Eisenkonzentrationen für den Archaischen Ozean) nicht aufgebaut werden könnte.
- (2) Das Fehlen von Mangan in den Archaischen BIFs ist unvereinbar mit dem identischen Verhalten von Eisen und Mangan während der Ausfällung aus Lösung in Form einer Carbonatverbindung. Da es keine Gründe gibt anzunehmen, dass das archaische Meerwasser manganfrei war, spricht das Fehlen von Rhodochrositlagen gegen eine primäre Ausfällung der Sideritbänder.
- (3) Ebenfalls spricht das Fehlen von Calcit/Aragonit-Lagen gegen eine direkte Ausfällung. Bedingungen, die Siderit stabilisiert hätten, hätten eine größere Menge Calciumcarbonat produziert.

Damit ist davon auszugehen, dass sich die Sideritbänder in Archaischen Banded Iron Formations nicht primär aus der Wassersäule gebildet haben. Sie sind somit ungeeignet als CO_2 -Sensor für die Archaische Atmosphäre.

6.3. Selektive Manganfraktionierung aus dem Meerwasser

Eine zentrale Frage, die sich bei der Auswertung der Experimente stellt, ist die nach der selektiven Anreicherung der BIFs an Eisen im Vergleich zu Mangan. Es gilt als etabliert, dass es sich bei der Quelle für das Eisen in BIFs um hydrothermale Fluide handelt. Dies belegen REE-Spektren (Bau und Dulski 1996, Bau und Möller 1993). Da moderne Black-Smoker-Fluide fast genauso viel Eisen wie Mangan enthalten (Von Damm 1990, Chin et al. 1994, Kump und Seyfried 2005, Hannington et al. 2005, Reeves et al. 2011), stellt sich die Frage warum dieses Mangan in BIFs nicht abgelagert wurde. Bei einer direkten Carbonatfällung aus der Wassersäule verhält sich Mangan wie in den Experimenten gezeigt nicht anders als Eisen. Tatsächlich ist die Fällung von Mangan als Carbonatphase sogar effizienter. Im Experiment wurde die Fällung von Rhodochrosit beobachtet. Eine direkte Fällung von Siderit wurde jedoch in über 100 Experimenten nicht festgestellt. Die Extraktion von Carbonat aus der Lösung, die durch die Absenkung der Carbonat-Alkalinität bestimmt wurde, war bei Experimenten mit Mangan effizienter als bei Eisen. Wenn also die Sideritbänder direkt aus der Wassersäule ausgefällt worden wären, sollten sie Mangan oder Rhodochrosit enthalten. Da die Sideritbänder kein Mangan enthalten, stellt sich die Frage, durch welchen Prozess Eisen und Mangan separiert wurden. Hier drängt sich eine oxidative Trennung auf. Die Standard-Oxidationspotenziale von Eisen und Mangan unterscheiden sich drastisch.



22



23

Während das E^0 der oberen Reaktion bei + 770 mV liegt, liegt es bei Mangan bei $E^0 = + 1550$ mV. Das bedeutet, dass in einer Atmosphäre im späten Archaikum, in der der Sauerstoffgehalt graduell zunahm, Eisen deutlich vor Mangan oxidiert worden wäre (Anbar und Holland 1992). Damit wäre es möglich, Eisen von Mangan über die graduelle Oxidation des Ozeans zu trennen. Durch dieses Prinzip wäre also zuerst Eisen ausgefällt worden und dann sowohl zeitlich als auch stratigraphisch später Mangan. Es wäre also zu erwarten, dass in spät-Archaischen Ablagerungen das Mn/Fe-Verhältnis

ansteigt, je jünger die Ablagerungen werden, da der Sauerstoffgehalt in dieser Zeit kontinuierlich anstieg.

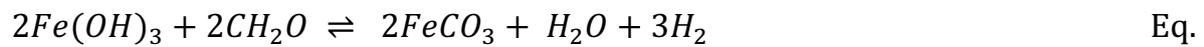
Tatsächlich finden sich in der Kungarra-Formation, die ungefähr zum GOE abgelagert wurde (Kranendonk et al. 2015), spät-Archaische BIFs die sich zum früheren Proterozoikum in manganreiche Eisenschiefer entwickeln. Eine ähnliche Fraktionierung von Eisen und Mangan aufgrund von Redox-Separation findet sich rezent auch an Black Smokern. Hier wird Eisen proximal am Schlot abgelagert (in Form von Sulfiden) und Mangan wird distal und in Umbern (manganhaltige Tongesteine) oder Manganknollen konzentriert (Robertson 1975, Boyle et al. 1990).

Von der Perspektive der Elektrochemie aus lässt sich nicht beurteilen, auf welche Weise das Eisen oxidiert wurde. Hier existieren verschiedene Theorien wie upwelling von Fe^{2+} -reichen Tiefenwässern (Beukes und Klein 1992, Klemm 2000), photochemische Oxidation (Cairns-Smith 1978, Anbar und Holland 1992, Konhauser et al. 2002) oder organische Oxidation durch Bakterien (Konhauser et al. 2005, Planavsky et al. 2009, Posth et al. 2013, Bekker et al. 2014, Heimann et al. 2010). Die Elektrochemie der beiden Metalle bewirkt eine Trennung von Eisen und Mangan, wenn beide oxidiert werden, unabhängig davon auf welche Weise die Oxidation bewirkt wurde.

6.4. Alternative Bildungsmöglichkeiten für Siderit

Nachdem etabliert wurde, dass Siderit keine primäre Phase in den Banded Iron Formations sein kann, stellt sich die Frage nach der Herkunft der Sideritlagen. Aufgrund der Experimente kann vermutet werden, dass die in Kapitel 9.4 beschriebene amorphe Eisen-Carbonat-Phase (oder *green rust*) die Vorläuferphase des Siderits (Halevy et al. 2017) war. Diese Phase wäre dann diagenetisch zu Siderit umgewandelt worden. Das hätte aber zur Folge, dass die daraus resultierenden BIFs manganhaltig wären, was sie aber nicht sind (Steinbock et al. 2010). Die oben beschriebenen Überlegungen legen eher eine biologische Entstehung der Sideritlagen nahe. Hier würden die stratiformen Siderite ehemalige Bakterien- oder Algenmatten nachzeichnen (Walker 1984, Becker und Clayton 1972, Baur et al. 1985, Trendall 2009, Posth et al. 2013), die sich ehemals

am Interface zwischen Meerwasser und Sediment siedelten und dann während der Diagenese zu Siderit umgewandelt wurden, nach:



24

Hierbei kam es zu einer Redoxreaktion von Eisen(III) mit organischem Kohlenstoff (Halama et al. 2016, Posth et al. 2013). So wird Kohlenstoff oxidiert und Eisen reduziert und es kommt zur Bildung von Siderit. Da Bakterienmatte naturgemäß immer stratiform sind (Noffke 2009), würden die Sideritlagen pseudomorph diese Bakterienmatten nachzeichnen. Zudem sind Siderite in BIFs leicht in ihrer ^{13}C -Isotopie relativ zu anorganischen Carbonatsedimenten (Ohmoto et al. 2004, Johnson et al. 2008), was weiterhin die Theorie des organischen Ursprungs unterstützt.

7. Ammoniak als potentieller weiterer Puffer des Archaischen Meerwasser pHs

7.1. Einleitung

Im Archaikum ist der CO_2 -Partialdruck der Atmosphäre also so hoch, dass der pH-Wert des Ozeans deutlich sauer gewesen wäre, wenn das Meerwasser ausschließlich über den Hydrogencarbonat-Carbonat-Puffer gepuffert war. In Kapitel 4 werden die Auswirkungen von hohen CO_2 -Gehalten auf den pH-Wert von Meerwasser gezeigt. Bei einem CO_2 -Partialdruck der Atmosphäre von 2% würde der zu erwartende pH-Wert des Meerwassers bereits unter 7 liegen (siehe Abb. 4.1). In Abb 7.1 wird gezeigt, dass bei einem steigenden CO_2 -Partialdruck der Atmosphäre der Calcium-Gehalt im Meerwasser ebenfalls stark steigen muss, um Calciumcarbonat weiter zu stabilisieren. Aus dem Archaikum sind Calcit-Sedimente bekannt (Grotzinger 1996). Um diese bilden müsste nach Abb. 7.1 ein stark erhöhter Calcium-Gehalt vorgelegen haben. Eine weitere Möglichkeit, um die Stabilität von Calciumcarbonat zu erhöhen, besteht in der Annahme, dass der pH-Wert des Meerwassers nicht ausschließlich über das Carbonat-Gleichgewicht gepuffert war, sondern über eine andere Spezies, die rezent aufgrund des hohen Sauerstoff-Gehaltes der Atmosphäre keine Rolle mehr spielt. Die reduzierte Atmosphäre des Archaikums erlaubt es auch über andere Bestandteile nachzudenken, die sowohl pH-aktiv als auch unter reduzierten Bedingungen stabil sind. Diese Herangehensweise widerspricht dem Prinzip des Aktualismus, dessen Einhaltung in den Geowissenschaften meist sehr sinnvoll ist. Trotzdem ermöglichen die grundlegend unterschiedlichen Bedingungen im Archaikum die Spekulation über einen zusätzlichen Akteur im pH-System. Hier bietet sich zuerst Ammoniak an (NH_3). NH_3 ist als reduzierte Phase innerhalb einer reduzierten Atmosphäre stabil, im Gegensatz zu heute, wo NH_3 in der Atmosphäre aufgrund des hohen Sauerstoffgehaltes nicht enthalten sein kann. Zudem ist NH_3 eine Base:



NH_3 hat einen pK_B -Wert von 4,75. Damit ist es eine starke Base und in der Lage den pH-Wert einer wässrigen Lösung deutlich zu erhöhen.

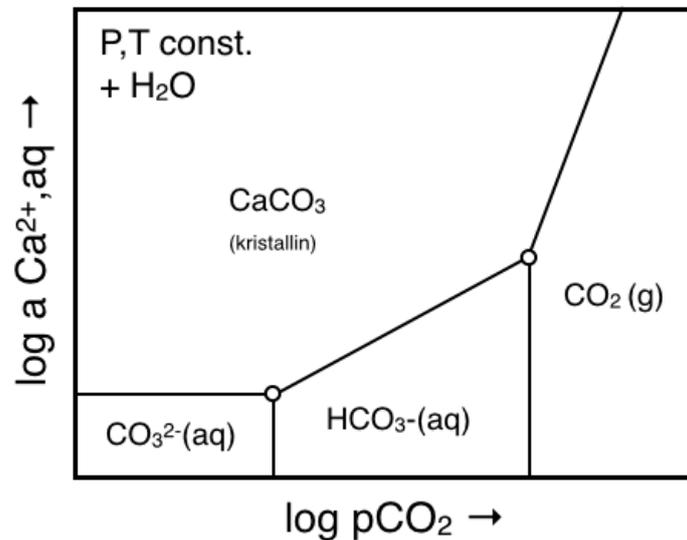


Abbildung 7.1 Schreinemakers Analyse der Stabilität von kristallinem Calciumcarbonat und der unterschiedlichen Carbonat-Spezies in Abhängigkeit vom CO_2 -Partialdruck der Atmosphäre und der Calcium-Konzentration in der Lösung. Quelle: modifiziert nach Gäb et al. 2017

Eine weitere physikalische Eigenschaft von NH_3 macht es zu einem vielversprechenden Kandidaten für eine zusätzliche pH-aktive Spezies in der Atmosphäre. Die Henrykonstante von NH_3 liegt bei $K_H \sim 62 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$. Damit wird es sehr effektiv aus der Atmosphäre in das Meerwasser transportiert und es reichen theoretisch geringe Mengen in der Atmosphäre um den pH-Wert des Meerwassers stark zu erhöhen. Mit NH_3 in der Atmosphäre wäre es also möglich den Einfluss eines sehr hohen CO_2 -Gehalts auszugleichen. Die Henrykonstante von CO_2 beträgt nur $K_H \sim 3,38 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$. Dadurch könnte dann das Carbonation im Wasser stabilisiert werden und die Stabilität von Carbonat-Mineralen würde trotz eines hohen CO_2 -Partialdruck erhöht werden. Siderit könnte so im Archaischen Meer stabilisiert werden. Daher wurden Experimente durchgeführt, in denen die Auswirkungen von sehr kleinen Mengen Ammoniak in der Atmosphäre auf den pH-Wert von Meerwasser und die Stabilität von Carbonat-Mineralen untersucht wurden.

7.2. Experimente

In diesen Experimenten wurden die Auswirkungen eines geringen Ammoniakgehalts in einer Atmosphäre auf den pH-Wert eines Meerwassers und auf die Bildung von Carbonatmineralen aus diesem Meerwasser untersucht. Außerdem wurde eine Konkurrenz-situation zwischen dem pH-senkenden Effekt von CO_2 und den basischen Auswirkungen von Ammoniak simuliert.

Methoden

Dazu wurde modernes Meerwasser aus der Ägäis (Salinität = 3,8% NaCl equiv., TA = 2650 $\mu\text{mol/kg}$) mit einer Atmosphäre mit 5000 ppmV CO_2 gespült. Nach Einstellung eines Gleichgewichts wurde dieser Atmosphäre eine zweite im Verhältnis 1:1 zugeschaltet. Die zweite Atmosphäre bestand aus Stickstoff dem ausschließlich 50 ppmV Ammoniak zugesetzt waren. Die kumulative Zusammensetzung der Atmosphäre betrug also 2500 ppmV CO_2 und 25 ppmV Ammoniak (100:1). Während des Experiments wurde der pH-Wert des Meerwassers kontinuierlich gemessen und alle 24h wurde eine Probe entnommen, die auf DIC und TA analysiert wurde.

Ergebnisse

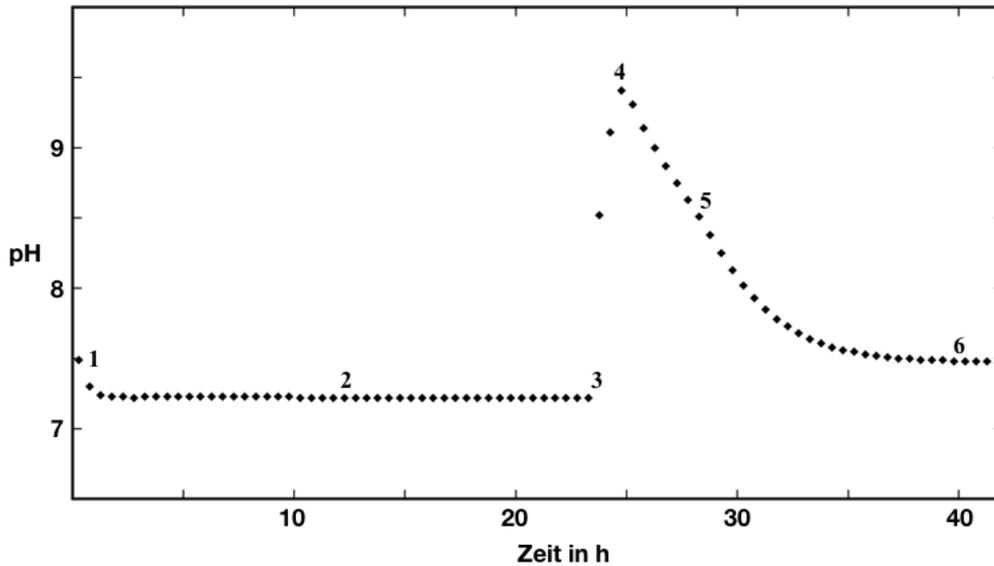


Abbildung 7.2 Verlauf des pH-Wertes in einem Experiment mit Ägäischem Meerwasser, das mit einer CO_2 -reichen Gasmischung gespült wurde. Nach ca. 24h wurde dieser Gasmischung dann eine weitere Mischung mit 50ppmV NH_3 zugemischt (Verhältnis 1:1). Die mit den Punkten 1 – 6 markierten Punkte werden im Fließtext erläutert.

Der pH-Wert des Meerwassers lag bei Beginn des Experiments unter dem Gleichgewichts-pH-Wert mit der Atmosphäre. Das liegt daran, dass der CO_2 -Partialdruck innerhalb des Lagerbehältnis ein anderer ist. Das Experiment beginnt daher bei einem pH von 7,62 (Punkt 1 in Abb.7.2). Nach Zuschalten der Atmosphäre mit 5000 ppmV CO_2 fiel der pH-Wert innerhalb weniger Stunden auf 7,24 (Punkt 2). Dieser Wert wurde für Meerwasser schon in früheren Experimenten gefunden und auch bestätigt. Nach Zuschalten der zweiten, NH_3 -haltigen Atmosphäre stieg der pH-Wert sehr schnell an (Punkt 3). Nach weniger als 12h erreichte der pH-Wert ein Maximum bei 9,28 (Punkt 4). Dieser pH-Wert blieb dann bestehen, bis es zu einer spontanen Ausfällung von Aragonit aus dem Meerwasser kam. Danach sank der pH-Wert wieder (Punkt 5). Nach der Ausfällung von Aragonit – also nachdem $\Omega_{Aragonit} \approx 1$ erreicht war – stellte sich ein neuer Gleichgewichts-pH mit der Atmosphäre ein (Punkt 6).

Der Verlauf von DIC und TA wurden ebenfalls stark von Ammoniak beeinflusst. In Abbildung 7.3 ist die Entwicklung von DIC und TA während der Dauer des Experiments dargestellt. Auffällig ist hier, dass im Gegensatz zu Experimenten ohne zusätzlichen

Ammoniak sowohl DIC als auch TA deutlich ansteigen. Eine alleinige Zufuhr von CO_2 führt nicht zu einer Erhöhung von TA, da die Reaktion von CO_2 mit Carbonat zu Hydrogencarbonat in Bezug auf TA neutral ist (siehe Kapitel 6).

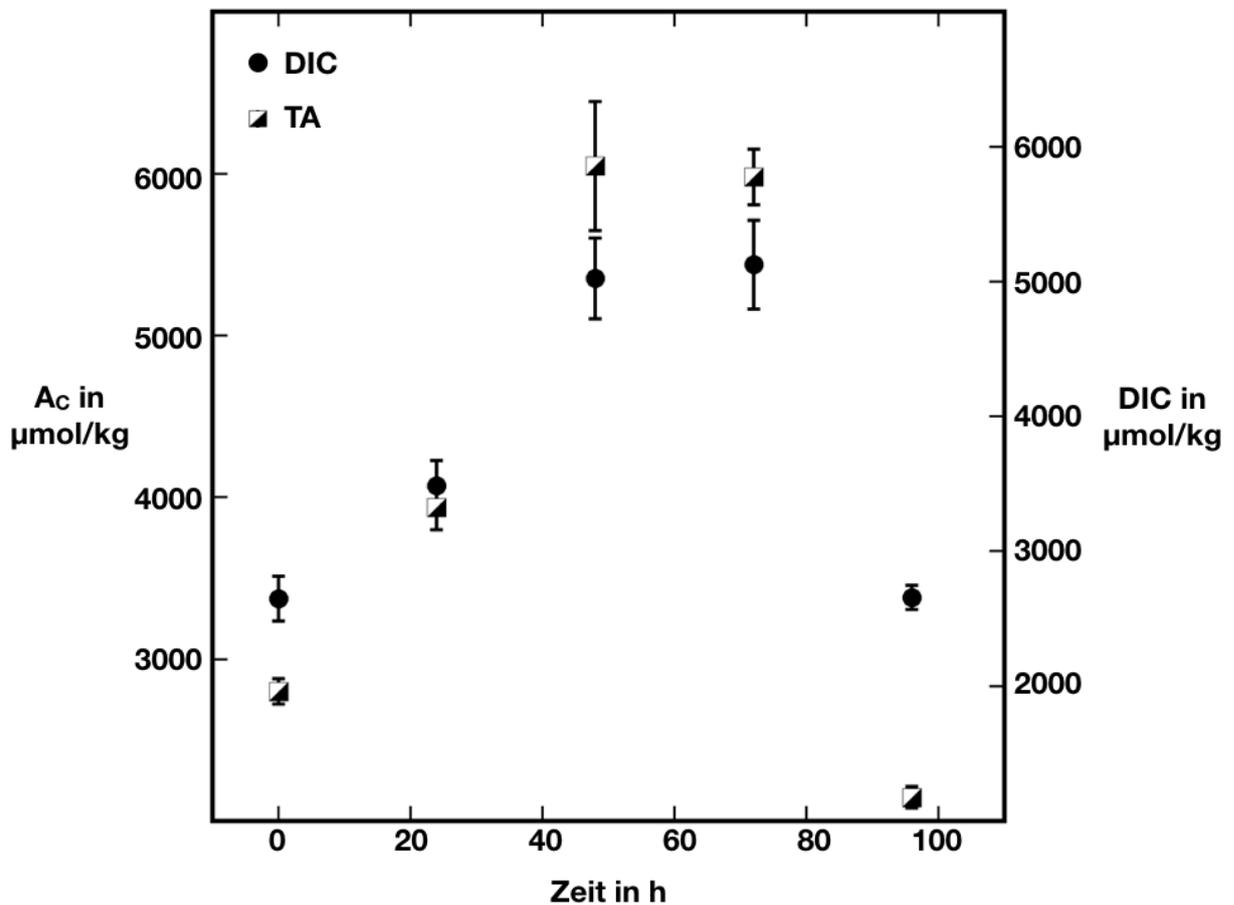


Abbildung 7.3 Verlauf von TA und DIC während des Experiments mit 25 ppmV Ammoniak und 2500 ppmV CO_2 in der Atmosphäre. Zuerst steigen beide Werte stark an um dann bei einsetzender Fällung von Aragonit aus dem Meerwasser wieder abzufallen.

Die Ausfällung von Aragonit deutet darauf hin, dass durch die Anwesenheit von Ammoniak große Mengen von Hydrogencarbonat zu Carbonat reagieren und damit das Sättigungsprodukt von Calciumcarbonat stark ansteigt (Siehe Eq. 11).

7.3.Diskussion

Der sinkende pH-Wert unter Einfluss der Atmosphäre ist ein klassischer Fall von „ocean acidification“. Durch die Aufnahme von CO_2 werden Protonen freigesetzt (siehe Kapitel

6). Der pH-Wert sinkt. Bei Addition von Ammoniak steigt der pH-Wert wieder stark an. Ammoniak ist eine starke Base und setzt Hydroxylionen frei (siehe Eq. 23). Diese Reaktion ist aus zwei Gründen effizienter als die Versauerung durch CO_2 . Zum einen ist Ammoniak als Base stärker als CO_2 als Säure. Der pK_S -Wert von CO_2 beträgt 6,52 der pK_B -Wert von Ammoniak hingegen 4,75. Zum anderen ist die Henry-Konstante von Ammoniak deutlich größer. Ammoniak wird also effektiver aus der Atmosphäre in das Wasser überführt und ist deutlich pH-aktiver. Dadurch ist Ammoniak selbst in geringen Konzentrationen geeignet, den Effekt von CO_2 außer Kraft zu setzen. Durch die Anwesenheit von Ammoniak ist zudem eine effektivere Aufnahme von CO_2 in Form von Hydrogencarbonat möglich. Während die Erhöhung des CO_2 -Gehalts in der Atmosphäre und damit die Absenkung des pH-Wertes von Meerwasser normalerweise keinen Einfluss auf die Alkalinität hat. Die Anzahl der negativen Ladungen und damit das Protonenaufnahmepotenzial ist auf beiden Seiten der Reaktion gleich.



26

Dieser Zusammenhang ist unter dem Einfluss von Ammoniak anders:



27



28

Hier ist die Alkalinität auf der Produktseite der Reaktion um 50% erhöht. Dieser Zusammenhang wird auch in den Experimenten bestätigt. Im Gegensatz zur Entwicklung der Alkalinität in Abwesenheit von Ammoniak, die weitestgehend unabhängig vom CO_2 -Gehalt der Atmosphäre ist, finden wir in diesem Experiment einen kontinuierlichen Anstieg der Alkalinität. Durch diese Zufuhr an Alkalinität wird auch die Carbonat-Konzentration im Meerwasser stark erhöht. Während bei der Aufnahme von CO_2 Carbonat zu Hydrogencarbonat umgebaut wird, steigt der Carbonatgehalt unter Anwesenheit von

Ammoniak. Der steigende pH-Wert des Wassers verschiebt das Gleichgewicht des Hydrogencarbonat-Carbonat-Puffers in Richtung Carbonat (siehe Kapitel 6). Dadurch steigt die Sättigung des Meerwassers an Calciumcarbonat:

$$\Omega_{Arg} = \frac{[Ca^{2+}] \cdot [CO_3^{2-}]}{K_{SP}(Arg)} \quad \text{Eq.}$$

29

Die Sättigung ergibt sich aus dem Produkt der Calcium- und Carbonatkonzentration geteilt durch das Löslichkeitsprodukt (in diesem Fall für Aragonit). Da sowohl die Calciumkonzentration als auch das Löslichkeitsprodukt über die Dauer des Experiments unveränderliche Größen sind, hängt die Aragonitsättigung der Lösung ausschließlich von der Carbonatkonzentration ab. Somit ist Ammoniak in der Lage, die Aragonitsättigung der Lösung deutlich zu erhöhen. Dies führt über die zunehmende Laufzeit des Experiments zur Ausfällung von Aragonit.

In Abbildung 7.4 ist eine REM-Aufnahme der während des Experimentes ausgefällten Substanz zu sehen. Hierbei handelt es sich um Aragonit, der anorganisch aus dem Meerwasser gefällt wurde, da der Grad der Übersättigung zu hoch wurde. Meerwasser im Kontakt zu Umgebungsatmosphäre ist um den Faktor 3 an Aragonit übersättigt. Diese Übersättigung hält sich allerdings metastabil in Lösung. Ab einer Übersättigung von circa Faktor 9 fällt spontan Aragonit aus, was durch die vorherigen Experimente gezeigt wurde. Warum Aragonit ausfällt und nicht Calcit (obwohl der Übersättigungsgrad noch höher ist) konnte bisher nicht geklärt werden.

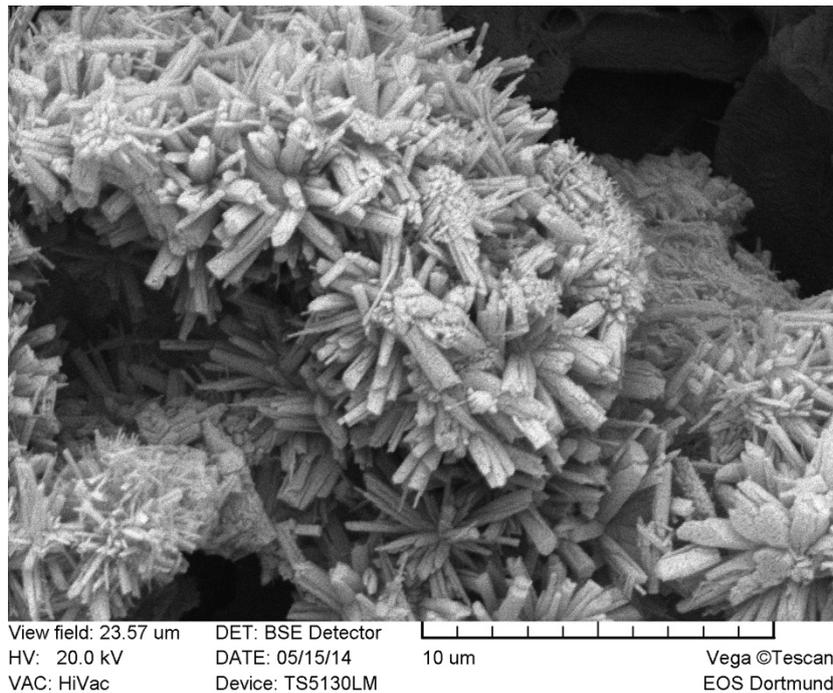


Abbildung 7.4 REM-Bild der ausgefällten weißen Substanz. Es handelt sich hier um Aragonit, der in der typischen nadeligen Form kristallisiert und sich zu Spherulen zusammenballt. Diese Struktur erinnert stark an natürliche anorganische Calciumcarbonat-Ausfällungen wie Ooide.

Ammoniak würde sich also eignen, um den Effekt einer stark an CO_2 angereicherten Archaischen Atmosphäre auf die Ausfällung von Siderit aufzuheben. Trotzdem ist Ammoniak wahrscheinlich kein Faktor, der für die Ausfällung von Siderit maßgeblich war. Dazu müsste es sichere Hinweise auf Quellen für Ammoniak in der Archaischen Atmosphäre geben. Eine Option wäre vulkanogenes NH_3 . Moderne vulkanische Gase enthalten kaum NH_3 . Es ist unwahrscheinlich anzunehmen, dass der Archaische Mantel deutlich reduzierter war als der moderne Mantel (Canil 1997) und daher ist eine deutlich erhöhte Ammoniakkonzentration in vulkanischen Gasen ebenfalls unwahrscheinlich. In einer reduzierten Atmosphäre, die sowohl Stickstoff als auch vermutlich Wasserstoff enthalten hat (Der Wasserstoffgehalt der Archaischen Atmosphäre wird immer wieder kontrovers diskutiert, allerdings ist davon auszugehen, dass alleine durch den fehlenden Abbau von vulkanogenem Wasserstoff mit atmosphärischem Sauerstoff ein gewisse Menge Wasserstoff in der Atmosphäre enthalten war, moderne vulkanische Gase enthalten ebenfalls Wasserstoff), bildet sich Ammoniak durch die Reaktion von Stickstoff mit Wasserstoff bei Blitzen. Dadurch entstanden wahrscheinlich keine großen Mengen Ammoniak, aber durch die erhöhte Stabilität aufgrund von fehlendem

Sauerstoff und die sehr große Henrykonstante von NH_3 , hätte dieser Prozess zu einer möglichen Anreicherung von Ammoniak im Meerwasser führen können. Zudem muss über die Möglichkeit von organischem Ammoniak nachgedacht werden. Die Hauptquelle für Ammoniak heutzutage ist die bakterielle Aktivität bei der Zersetzung von organischer Materie. Da organische Materie immer Aminosäuren und damit reduzierte Stickstoffverbindungen enthält (Sowohl in NH_3 als auch in Aminosäuren ist die Oxidationszahl von Stickstoff -III) setzt der Abbau organischer Materie Ammoniak frei. Es ist dabei schwierig, das Ausmaß dieses Prozesses im Archaikum zu bestimmen. Da aber höheres Leben gefehlt hat, ist dieser Prozess ebenfalls wahrscheinlich ungeeignet um größere Mengen Ammoniak zu produzieren. Allerdings würde die Ammoniakproduktion direkt am Sediment-Meerwasser-Interface stattfinden und der pH-Wert damit lokal dort erhöht werden, wo eine potentielle Sideritbildung verortet gewesen sein muss. All diesen Prozessen ist somit gemeinsam, dass sie zu einem gewissen Grad spekulativ sind und zudem nur eine sehr kleine Menge Ammoniak, wenn überhaupt, produziert haben können. Es ist kein Mechanismus offensichtlich, der einen konstanten Ammoniak eintrag hätte gewährleisten können. Zudem haben Kasting (1987) und Wolf und Toon (2010) konklusiv gezeigt, dass Ammoniak in der Atmosphäre instabil ist, da es photolytisch zu Stickstoff und Wasserstoff abgebaut wird. Damit bleibt der Einfluss von Ammoniak auf das Carbonatgleichgewicht im Archaischen Ozean spekulativ. Falls allerdings eine lokale, biologische Ammoniakgenese am Sediment-Meerwasser-Interface stattgefunden hat, wäre dieser Eingriff in das Carbonatgleichgewicht so schwerwiegend, dass eine Ableitung des CO_2 -Gehalts der Atmosphäre aus diesen Gesteinen wiederum nicht möglich ist.

8. Conclusion

8.1. Bildung von Siderit

Das erste Fazit, das hier gezogen werden kann, betrifft die Bildung von Siderit in Archaischen Superior Type Banded Iron Formations. Nach den Experimenten dieser Studie kommen wir zum Schluss, dass diese Siderite keine primären Ausfällungen aus dem Archaischen Meerwasser sind. Dagegen sprechen drei wesentliche Punkte, die hier noch mal aufgezählt werden.

- Die Absenkung der Alkalinitäten in Abhängigkeit vom CO_2 -Gehalt der Atmosphäre zeigt, dass eine Ausfällung von carbonatischer Festphase umso unwahrscheinlicher wird, je mehr CO_2 in der Atmosphäre enthalten ist. Die in der Literatur angegebenen hohen CO_2 -Gehalte in der Archaischen Atmosphäre, die auch von Ohmoto et al. 2004 aus den Sideritlagen abgeleitet wurden, hätten einen wirksamen Inhibitor gegen die Fällung des Siderits dargestellt.
- Es ist in den Experimenten nie gelungen kristallinen Siderit aus einer Lösung auszufällen. Das produzierte Material entsprach dem von Halevy et al. 2017 beschriebenen „green rust“. Es ist vorstellbar, dass diese Phase während der Diagenese zu Siderit kristallisierte. Damit wäre der Siderit aber wiederum keine primäre Ausfällung aus Meerwasser. Eine Ableitung von Archaischen pCO_2 wäre somit nicht möglich.
- Das wichtigste Argument gegen die Hypothese von Siderit als primärer Ausfällung aus Meerwasser ist aber das Fehlen von Mangan in diesen Ablagerungen. Die Experimente haben gezeigt, dass Mangan und Eisen sich in Bezug auf die Ausfällung aus Meerwasser nahezu identisch verhalten. Mangan bildet sogar eher die kristalline Phase Rhodochrosit, die wir im Experiment, im Gegensatz zu Siderit, nachweisen konnten. Eine Ausfällung von manganfreiem Siderit aus einem Meerwasser, das sowohl Eisen als auch Mangan enthält, ist nach Auswertung der oben beschriebenen Experimente nicht möglich.

Diese drei Punkte zusammen legen also den Schluss nahe, dass Siderit keine primäre Ausfällung des Archaischen Meerwassers ist. Damit muss die Herkunft dieser Sedimente anders erklärt werden. Wir stimmen grundsätzlich der Hypothese zu, dass die Siderite eine Pseudomorphose von Bakterienmatten oder Algenmatten sind, die diagenetisch mit oxidativ gefälltem Eisen(III) zu Siderit reagierten (Posth et al. 2013, Halama et al. 2016 und Tang et al. 2018). Die stratiforme Verteilung der Siderite sprechen ebenso dafür, wie die grundsätzlich leichte Kohlenstoffisotopie. In Kapitel 6.3 wurde erläutert wie schrittweise Oxidation des Meerwassers zu einer Fraktionierung von Eisen und Mangan geführt haben kann. Die Kombination aus diesen Faktoren: leichte Kohlenstoffisotopie, stratiforme Natur der Siderite und die Möglichkeit Eisen und Mangan oxidativ zu trennen, lässt die methanogene Bildung der Siderite als realistischste Möglichkeit erscheinen. Ein schematischer Ablauf dieser Bildung sähe wie folgt aus. Das eisen- und manganhaltige Archaische Meerwasser wird durch sukzessiven Anstieg des Sauerstoffgehaltes in der Atmosphäre schrittweise oxidiert. Dabei wird Eisen(II) deutlich vor (in Bezug auf Eh und in Bezug auf die zeitliche Abfolge) Mangan(II) zum jeweiligen dreiwertigen Ion oxidiert. Das in Meerwasser unlösliche Eisen(III) fällt in Form von Oxiden und Hydroxiden aus und wird am Meeresboden sedimentiert. Das Mangan verbleibt als Mn^{2+} gelöst im Meerwasser. Auf den Fe(III)-haltigen Mineralen bilden sich Algen- oder Bakterienmatten ähnlich den modernen Stromatolithen. Während der Diagenese nach Bedeckung dieser Biofilme reagiert der organische Kohlenstoff mit dem dreiwertigen Eisen in einer Redoxreaktion zu Siderit (Siehe Kapitel 6.4). Das Mangan im Meerwasser wird deutlich später bei einer fortgeschrittenen Oxidation des Meerwassers ausgefällt. Dadurch ist es in den späteren Banded Iron Formations stratigraphisch von den Sideriten getrennt. Dieses Modell erklärt die im Feld gemachten Beobachtungen sehr präzise.

8.2. Siderit als CO_2 Indikator für das Archaikum

Das zweite Fazit betrifft die Eignung der Siderite in den Superior Type Banded Iron Formations als CO_2 -Indikator für die Archaische Atmosphäre. In Ohmoto et al. 2004 wird aus den Sideriten ein CO_2 -Partialdruck der Atmosphäre von ca. 35000

ppmV abgeleitet. Unter Beachtung der oben beschriebenen Experimente lässt sich zusammenfassend sagen, dass die Ableitung nicht zulässig ist. Die Siderite eignen sich nicht als Indikator für den CO_2 -Partialdruck, da sie bei ihrer Entstehung nicht mit diesem in Gleichgewicht standen. Für diese Tatsache ergeben sich aus den vorgestellten Experimenten mehrere Gründe.

Es ist in den gezeigten Experimenten nicht gelungen durch eine direkte, inorganische Fällung aus dem Meerwasserproxy Siderit zu fällen. In keiner Kombination von CO_2 - und Eisengehalt war fester Siderit eine stabile Phase. Weder bei hohen noch bei niedrigen CO_2 -gehalten kam es zu einer Ausfällung, die ausgefällte Substanz war stattdessen ein amorpher Eisen-Carbonat-Komplex („green rust“ siehe Kapitel 5.4). Obwohl die Identifikation als green rust nicht durch Analytik bestätigt werden konnte, da die Substanz unter Atmosphäreinfluss nicht stabil ist, legen die Massenbilanzierung und die Literaturrecherche (Drissi et al. 1995, Appelo et al. 2002 und Halevy et al. 2017) diesen Schluss nahe. Es steht jedoch fest, dass es sich bei der Substanz nicht um kristallinen Siderit handelt.

Eine thermodynamische Analyse der Siderit-Stabilität in Meerwasser zeigt, dass es schwierig ist, Siderit zu stabilisieren. In Abbildung 6.1 ist die Stabilität von Siderit in Abhängigkeit vom CO_2 -Partialdruck der Atmosphäre gezeigt. Der Eisengehalt ist nach Eugster und Chou, 1973 auf 5 ppm gesetzt. Es ist zu erkennen, dass das Siderit-Stabilitätsfeld tatsächlich mit zunehmendem CO_2 -Gehalt in der Atmosphäre wächst. Dies stimmt mit der Vorhersage aus Ohmoto et al. 2004 überein. Allerdings verschiebt der gestiegene pCO_2 den pH-Wert des Meerwassers stärker zu saureren Bedingungen. Der minimale pH-Wert, bei dem Siderit noch stabil ist, verschiebt sich zwar von ca. 10 (bei 400 ppmV CO_2) auf ca. 8 (bei 40000 ppmV CO_2), aber der pH-Wert des Meerwassers sinkt auch von 8,1 auf 6,4. Damit liegt das Meerwasser wieder außerhalb des Stabilitätsfeldes von Siderit. Daraus lässt sich ableiten, dass solange der pH-Wert des Meerwassers im Archaikum nur über das Carbonatgleichgewicht gepuffert wird wie es heute der Fall ist, es sich nie im Stabilitätsfeld von Siderit befinden kann. Der gestiegene CO_2 -Gehalt in der Atmosphäre wird den pH-Wert immer stärker absenken, als er das Stabilitätsfeld von Siderit vergrößern würde.

Theoretisch existieren Möglichkeiten diesen Zusammenhang auszuhebeln und Siderit im Meerwasser zu stabilisieren. Die erste Möglichkeit bestünde in einer drastischen Erhöhung des Eisengehaltes in der Lösung. Bei einem Eisengehalt von ca. 250 ppmV würde das Sideritstabilitätsfeld so stark vergrößert, dass der pH-Effekt übertroffen würde. Eine Eisenkonzentration dieser Höhe ist allerdings selbst für das Archaikum unwahrscheinlich. Der Eisengehalt im Archaischen Ozean lag wahrscheinlich im niedrigen Zehner-ppm Bereich (Trendall 1973 und Eugster und Chou 1973). Zudem wurde in den von uns durchgeführten Experimenten mit 500 ppm Eisen in Lösung ebenfalls keine Siderit ausfällung beobachtet. Es ist also denkbar, dass eine Ausfällung von Siderit ohne Zwischenstufen thermodynamisch nicht möglich ist. Eine andere Möglichkeit ist eine Pufferung des Meerwassers über ein anderes, zusätzliches System außer dem Hydrogencarbonat-Carbonat-Puffer. Wie im Kapitel 7 gezeigt, wirkt sich ein zusätzlicher pH-Puffer im Meerwasser massiv auf das Carbonatgleichgewicht aus. Ein erhöhter Gehalt von Ammoniak im Wasser würde also zu einer Siderit ausfällung führen können.

Eine weitere Möglichkeit die Ausfällung von Siderit zu ermöglichen besteht in der Erhöhung der Carbonat-Alkalinität des Wassers

$$A_C = [HCO_3^-] + 2 \cdot [CO_3^{2-}] \quad \text{Eq. 30}$$

$$\Omega_{Siderit} = \frac{[Fe^{2+}] \cdot [CO_3^{2-}]}{K_{SP} Siderit} \quad \text{Eq. 31}$$

Aus den Gleichungen 30 und 31 geht hervor, dass die die Stabilität von Siderit letztlich auch eine Funktion der Alkalinität ist. Die Sättigung von Siderit hängt von der Konzentration der Carbonationen in der Lösung ab. Eine Erhöhung der Carbonatkonzentration bewirkt also eine Erhöhung der Sideritsättigung im Meer. Wenn sich die Alkalinität durch Zugabe von Hydrogencarbonat oder Carbonat erhöht, in der Natur passiert das zum Beispiel durch Feldspatverwitterung und den Eintrag der Verwitterungsprodukte in das Meer (siehe Kapitel 6.2), wird das

Verhältnis von Hydrogencarbonat zu Carbonat abhängig vom pH-Wert angepasst wie in Kapitel 6 dargestellt. Insgesamt führt aber jede Erhöhung der Alkalinität zu einer Erhöhung der Carbonatkonzentration und damit zu einer Erhöhung der Sideritsättigung. Damit ist eine stark erhöhte Alkalinität in der Lage eine Ausfällung von Siderit zu bewirken. Ob die Annahme eine stark erhöhten Alkalinität für den Archaischen Ozean sinnvoll ist, wird in Kapitel 6.2 diskutiert. Die Experimente dieser Arbeit wurden bei einer gegenüber heute um 100% erhöhten Alkalinität durchgeführt und haben kein Siderit produziert. Es ist aber sehr sicher anzunehmen, dass die Siderite in den Banded Iron Formations kein Produkt einer erhöhten Alkalinität sind, weil sie nahezu manganfrei sind (Pecoit et al. 2009). Die Experimente haben deutlich gezeigt, dass sich Eisen und Mangan in Bezug auf eine Fällung als Carbonatmineral nahezu identisch verhalten. Es wurde nicht festgestellt, dass über die Fällung als Carbonat eine Trennung zwischen Eisen und Mangan herbeigeführt werden konnte. Aufgrund der Tatsache, dass das Eisen in den BIFs aus hydrothermalen Fluiden stammt (Bau und Dulski 1996 und Bau und Möller 1993), diese aber heute Mangan in ähnlicher Konzentration wie Eisen enthalten (Chin et al. 1994) und damit gemäß dem Aktualismus-Prinzip im Archaikum ebenfalls enthalten haben, gibt es keinen Grund warum die Siderite in den BIFs nicht ebenfalls Mangan enthalten sollten, wenn sie direkt als Carbonat ausgefällt wurden. Somit muss man annehmen, dass diese Art der Fällung nicht aufgetreten ist.

Allgemein gesprochen führt jede Erhöhung des pH-Wertes bei Beibehaltung des Stabilitätsfeldes von Siderit oder jede Vergrößerung des Siderit-Stabilitätsfeldes bei Beibehaltung des pH-Wertes zu einer Ausfällung von Siderit (Siehe Abb. 6.2). Allerdings bedeutet jede dieser Möglichkeiten, dass die Stabilität von Siderit nicht mehr alleinige Funktion des CO_2 -Gehalts in der Atmosphäre wäre. Die so gebildeten Siderite wären nicht mehr im Gleichgewicht mit dem pCO_2 der Atmosphäre. Daher lassen sie auch keine Rückschlüsse auf dessen Höhe zu. Sie sind somit als CO_2 -Indikator in jedem Fall ungeeignet.

Es gibt Möglichkeiten, die ein Meerwasser im Archaikum in die Sideritsättigung hätten bringen können, wie oben gezeigt, aber diese Möglichkeiten sind entweder unrealistisch oder führen final zu der Fragen, warum dann in den Archaischen Banded Iron Formations Rhodochrosit als Mineral fehlt.

Ultimativ sagen also die Experimente und die darauf basierenden thermodynamischen Überlegungen aus, dass der CO_2 -Gehalt in der Atmosphäre, den Ohmoto et al. 2004, aus den Sideriten abgeleitet hat, keine Relevanz hat, da diese Siderite bei ihrer Entstehung nicht mit dem pCO_2 der Atmosphäre in Gleichgewicht gestanden haben können.

9. Ausblick - Bestimmung des Sauerstoffgehaltes in der Archaischen Atmosphäre

9.1. Der Sauerstoffgehalt in der Archaischen Atmosphäre

Der Sauerstoffgehalt in der Archaischen Atmosphäre ist ein Parameter dessen Höhe in der Forschung kontrovers debattiert wird. Der Sauerstoffgehalt dient als Gradmesser für die Unterschiedlichkeit der Archaischen Atmosphäre von der heutigen Atmosphäre. Weiterhin ist die Präsenz von Sauerstoff beziehungsweise sein Fehlen von großer Relevanz für die Ermittlung der Meerwasserzusammensetzung. Der Gedanke, dass in der Frühzeit der Erde (Archaikum und Hadaikum) der pO_2 sehr niedrig gewesen sein muss, ist schon lange etabliert. Schon 1927 wurde eine Arbeit publiziert, in der eine reduzierte Atmosphäre im Archaikum postuliert wurde (MacGregor 1927). MacGregor stützte sich besonders auf das Fehlen der typischen, roten, kontinentalen Sedimente und stellte fest, dass das Fehlen von Fe(III)-haltigen Mineralen wie Hämatit auf eine reduzierte Atmosphäre schließen lassen muss.

Eine sauerstoffarme Atmosphäre gilt allgemein auch als Voraussetzung für die Entwicklung von Leben auf der Erde, da Sauerstoff, als starkes Zellgift, zunächst eine Gefahr für primitive Mikroorganismen darstellt. Tatsächlich sind die meisten Archaeen, die allgemein als primitivste Form des Lebens angesehen werden, streng anaerobe Organismen. Für sie ist Sauerstoff toxisch. Aus diesen Gründen kommt dem Sauerstoffgehalt in der Archaischen Atmosphäre eine große Bedeutung zu. Unstrittig ist auch, dass der Sauerstoffgehalt im frühesten Proterozoikum (zwischen 2,4 und 2,1 Ga) sprunghaft und massiv angestiegen ist (Lyons et al. 2014, Holland 2002). Diese Grenze bildet das sogenannte *Great Oxidation Event* (GOE) (Bekker et al. 2004, Lyons et al. 2014). Das GOE bezeichnet hierbei den Übergang einer reduzierenden Atmosphäre, wie sie im Archaikum vorhanden war, zu einer oxidierenden Atmosphäre mit circa 2% bis 4% Sauerstoffanteil (Holland 2006). Der Beginn des GOE ist geochemisch definiert. Zu Beginn des GOE finden sich keine massenunabhängig fraktionierten Schwefelisotopen-Signale mehr in den Gesteinen (Farquhar et al. 2001 und Farquhar et al. 2000). Hierbei wird der

$\Delta^{33}\text{S}$, der $\Delta^{34}\text{S}$ und der $\Delta^{36}\text{S}$ bestimmt. Stattdessen setzt die massenabhängige Isotopenfraktionierung für Schwefel ein (Bekker 2014). Die Ein weiterer geochemischer Proxy für die Redox-Bedingungen in der Atmosphäre ist die Fraktionierung von Molybdän-Isotopen. Diese zeigen ebenfalls ein deutlichen Regimewechsel von reduziert zu oxidiert zu Beginn des Proterozoikums an (Duan et al. 2010).

Bevor aber das GOE stattfand und der Sauerstoffgehalt in der Atmosphäre auf das Maß stieg, dass er heute innehat (21%), war Sauerstoff ein Spurenelement in der Erdatmosphäre. Vor dem GOE wird ein Sauerstoffgehalt von 10^{-5} PAL (present atmospheric level) angenommen (Bekker et al. 2004, Kasting et al. 2001, Pavlov und Kasting 2002).

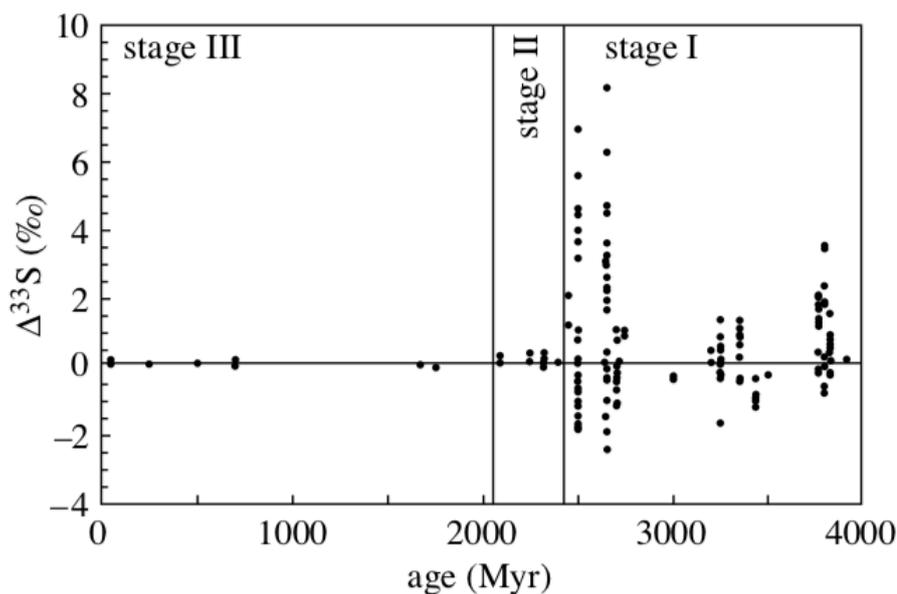


Abbildung 9.1 Zusammenfassung der MIF-S Daten der letzten 4 Ga. Auffällig ist hier, dass im Zeitraum von 4 Ga bis ca. 2,5 Ga eine breite Streuung der Schwefelisotope vorhanden ist. Diese geht mit Einsetzen des GOEs stark zurück, ist aber nicht 0. Das wird allgemein als Vorhandensein von Sauerstoff, aber in deutlich geringeren Konzentrationen als heute, interpretiert. Nach ca. 2,1 GA geht die MIF-S auf 0 zurück, was auf eine komplett oxidierte Atmosphäre hindeutet. Quelle: Holland 2006

Bei einem derzeitigen Sauerstoffgehalt von 21% entspricht das einem Gehalt von ca. 2 ppmV. Feststellbar ist der niedrige Sauerstoffgehalt, wie oben erwähnt, an massenunabhängiger Schwefelisotopen-Fraktionierung (mass independent fractionation of sulfur: MIF-S). In Abb. 9.1 ist der Verlauf der MIF-S in der Erdgeschichte gezeigt. Vor dem angenommen Einsetzen des GOE bei ca. 2,45 Ga findet sich eine breites Spektrum von Schwefel-Isotopensignalen, deren Entstehung auf massenunabhängige Fraktionierung zurückzuführen ist. Im Bereich des GOE geht diese Fraktionierung stark zurück,

verschwindet aber nicht vollständig. Es wird angenommen, dass dies auf ein Einsetzen der Oxygenierung der Atmosphäre hindeutet. Hier steigt der Sauerstoffgehalt so stark, dass Sulfid oxidiert wird. Allerdings ist die Atmosphäre noch nicht so oxidierend, dass sämtliches Sulfid zu Sulfat reagiert. Nach Abschluss des GOE bei ca. 2,1 Ga findet dann massenunabhängige Schwefelisotopen-Fraktionierung nicht mehr statt (Holland 2006). Es ist also etabliert, dass durch die Freisetzung von großen Mengen Sauerstoff der reduzierende Charakter der Archaischen Atmosphäre zu Beginn des Proterozoikums zu oxidierend gewechselt ist. Die Quellen für diesen Sauerstoff wurden kontrovers diskutiert. Die derzeit verbreitetste Theorie besagt heute, dass die Quelle für den Sauerstoff in der Photosynthese von Zucker durch chlorophyllbildende Organismen liegt.



32

Die Gleichung 32 beschreibt in Summe die Funktion der Photosynthese, bei der aus atmosphärischem CO_2 mit Hilfe der Energie des Sonnenlichts Zucker (hier Glucose) produziert wird. Als Nebenprodukt fällt Sauerstoff an. Diese Form der photosynthetischen Energiegewinnung wird als Photosystem-II bezeichnet. In der gängigen Theorie evolvierte unter den chlorophyllbildenden Mikroorganismen des Archaikums - Cyanobakterien – die Fähigkeit das Photosystem-II zu nutzen also zu Beginn des GOEs. Damit wäre das GOE ein insgesamt biotischer Prozess. Allerdings gibt es auch konträre Meinungen. In einer kürzlich erschienen Studie (Andrault et al. 2018) wird eine alternative Methode zur Oxygenierung der Archaischen Atmosphäre genannt. Hier wird der untere Mantel als Quelle für Sauerstoff vorgeschlagen. Nach dieser Theorie war der Mantel der Erde durch die tektonische Situation im Archaikum weniger stark homogenisiert, als er es heute ist. Durch eine stärkere Verbreitung von Mikroplatten, habe es keine tief gehende Subduktion von Platten-Slabs wie heute gegeben. Dadurch habe sich ein relativ oxidiertes Reservoir im unteren Mantel bilden können, das von der Atmosphäre getrennt war. Durch das Einsetzen einer Slab-Subduktion zu Beginn des Proterozoikums wurde dieses Reservoir dann in die Mantelkonvektion integriert und es wurden sehr oxidierte vulkanische Gase frei, die die Atmosphäre sukzessive oxidierten. Die Debatte über die Ursachen des GOE dauert also an.

Die Auswirkungen des GOE auf die Erde und vor allem die Zusammensetzung des Ozeans und die Bildung von Gesteinen sind allerdings unstrittig.

Das GOE, beziehungsweise die Freisetzung von Sauerstoff in die Atmosphäre, war ultimativ die Ursache für die Bildung der Superior type Banded Iron Formations, die Gegenstand dieser Arbeit sind.

Zur Bildung der BIFs musste bisher im Meerwasser gelöstes Eisen oxidiert werden. Daher ist der auffällige zeitliche Zusammenhang zwischen Bildung der BIFs und dem Einsetzen des GOE bei ca. 2,45 Ga gut erklärbar. Bevor sich freier Sauerstoff in der Atmosphäre anreichern konnte, musste erst das größte Reservoir eines Redox-Puffers an der Erdoberfläche verbraucht werden: Das im globalen Ozean gelöste Eisen(II). Es ist also anzunehmen, dass der Sauerstoff, aus welcher Quelle er auch stammte, bei seiner Entstehung zuerst zur Oxidation der Weltmeere führte und dabei durch die Oxidation von gelöstem Fe(II) zu ausgefälltem Fe(III) konsumiert wurde. Diese Oxidation führte zur Bildung der Superior type BIFs. Erst nachdem dieser sink für atmosphärischen Sauerstoff verbraucht war, konnte sich Sauerstoff in der Atmosphäre anreichern. Dafür spricht die Fraktionierung von Molbydän-Isotopen, die einen steigenden Sauerstoffgehalt im Meerwasser bereits kurz vor dem Einsetzen des GOE anzeigt (Duan et al. 2010).

Die Ursache für die Bildung von BIFs liegt also in der Freisetzung von Sauerstoff. Der dafür notwendige Sauerstoffgehalt in der Atmosphäre muss zwischen dem Prä-GOE-Level von circa 2 ppmV (siehe oben) und dem heutigen Wert gelegen haben. Der genaue Sauerstoffgehalt ist allerdings nicht bekannt. Die Entwicklung der MIF-S zeigt, dass innerhalb des Zeitraums des GOE ein niedriger Sauerstoffgehalt in der Atmosphäre herrschte, der aber höher war als der des Archaikums. Hier wird ein Ausblick auf eine weitere Methode zur Bestimmung des Sauerstoffgehaltes zu Beginn des GOE vorgestellt.

Wie weiter oben bereits erwähnt ist in den Archaischen Banded Iron Formations eine scharfe Trennung von Eisen- und Mangansedimenten auffällig (Pecoit et al. 2009). Eisen und Mangan stehen allerdings in der elektrochemischen Spannungsreihe relativ weit auseinander. Die Oxidation von Eisen(II) zu Eisen (III) findet bei +0,8V statt, die von Mangan(II) zu Mangan(III) erst bei +1,3V. Damit ergibt sich die Möglichkeit aus der scharfen Trennung von Eisen und Mangan in den BIFs, die ja durch Oxidation von den jeweiligen, löslichen, zweiwertigen Kationen aus der Wassersäule entstanden sind, eine

Abschätzung des Eh-Wertes des Meerwassers zur Zeit der Bildung der BIFs vorzunehmen. Der Eh-Wert muss so hoch gewesen sein, dass Eisen(II) oxidiert wurde, aber niedrig genug, um Mangan(II) stabil zu halten. Aus diesem Eh-Wert ließe sich ein Sauerstoffpartialdruck der Atmosphäre ausrechnen. Damit wäre es möglich den Sauerstoffgehalt innerhalb des Übergangs von einer reduzierten Atmosphäre zu einer oxidierten Atmosphäre abzuschätzen.

9.2. Anwendung der Eisen-Mangan-Fraktionierung als Sauerstoffproxy

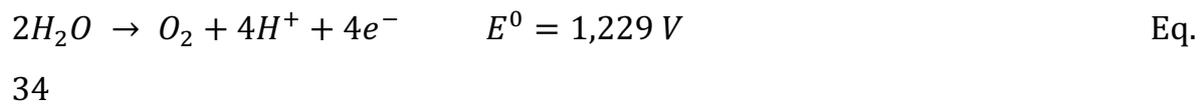
Um aus der Fraktionierung von Eisen und Mangan einen möglichen Sauerstoffgehalt zu bestimmen, muss der Eh-Wert bekannt sein, bei dem Eisen ausgefällt wird und Mangan in Lösung verbleibt. Das Prinzip dieser Bestimmung beruht zum einen darauf, dass Eisen(II) bei Oxidation zu Eisen(III) in eine in Wasser unlösliche Form gebracht wird. Wie weiter oben bereits beschrieben wird gelöstes Eisen, das als Fe^{2+} in Wasser löslich ist, als Fe^{3+} ausgefällt. Mangan ist ebenfalls als Mn^{2+} gut löslich, aber als Mn^{3+} bzw. Mn^{4+} ist es ebenfalls unlöslich. Da Mangan(II) aber erst bei höheren Eh-Werten oxidiert wird als Eisen(II), gibt es Eh-Werte in der Lösung, bei denen Eisen schon gefällt, Mangan aber noch gelöst ist. Dieser Eh-Wert sollte dem Eh-Wert des Ozeans zu Beginn des GOE entsprechen. Zu diesem Zeitpunkt waren die (eisenhaltigen) BIFs bereits gefällt, die Manganablagerungen (Pecoit et al. 2009) aber noch nicht. Wenn man diesen Eh-Wert in einen Sauerstoffpartialdruck umrechnet, erhält man somit eine gute Approximation des Sauerstoffgehalts in der Atmosphäre. Dazu wird der Partialdruck von Sauerstoff in der Lösung mittels des Henry'schen Gesetz in einen atmosphärischen Sauerstoffgehalt umgerechnet.

Um aus dem Eh-Wert der Lösung einen Sauerstoffgehalt auszurechnen, wird eine Abwandlung der Nernst'schen Gleichung benutzt:

$$E_h = E_h^0 - \frac{0,059}{n} \cdot \log \frac{[reduzierte\ Spezies]}{[oxidierte\ Spezies]} \quad \text{Eq.}$$

33

Hier ist n die Anzahl der ausgetauschten Elektronen. Für die Oxidation von Sauerstoff:



Ergibt sich dann folgende Gleichung:

$$E_h = 1,229 + \frac{0,059}{4} \cdot \log \frac{[P_{O_2}] \cdot [H^+]^4}{[H_2O]^2} \quad \text{Eq.}$$

35

Unter der Voraussetzung, dass wir in einem wässrigen System sind – was in diesen Experimenten zu jeder Zeit gegeben ist – kann die Konzentration von Wasser Eins gesetzt werden und der dekadische Logarithmus der Protonenkonzentration in den pH-Wert überführt werden:

$$E_h = 1,229 + 0,0148 \cdot \log P_{O_2} - 0,059 \cdot pH \quad \text{Eq.}$$

36

Dieser Term kann dann nach dem Sauerstoffgehalt aufgelöst werden.

$$P_{O_2} = 10^{67,567 \cdot E_h + 3,98 \cdot pH - 83,03} \quad \text{Eq.}$$

37

Mit dieser Gleichung kann die Aktivität von Sauerstoff in der Lösung bestimmt werden, die dann mittels der Henry-Gleichung und der Henry-Konstante von Sauerstoff in den atmosphärischen Sauerstoffgehalt umgerechnet werden kann.

$$H^{cp} = \frac{c_L}{p}$$

$$K_H^{cc}(O_2) = 3,2 \cdot 10^{-2} \quad \text{Eq.}$$

38

Somit lässt sich letztlich mit ausschließlich bekannten Variablen (Eh- und pH-Wert) ein Sauerstoffgehalt der mit dieser Lösung im Gleichgewicht stehenden Atmosphäre ermitteln.

Zusätzlich ist es möglich rein experimentell vorzugehen. Dazu wird ein Meerwasserproxy mit äquivalenten Anteilen von Eisen und Mangan - jeweils zweiwertig also löslich – versetzt und mit einer Atmosphäre gespült, deren Sauerstoffgehalt schrittweise zunimmt. Anschließend wird die Lösung auf ihr Eisen/Mangan-Verhältnis mittels ICP-MS untersucht. Je niedriger das Fe/Mn-Verhältnis ist, desto näher ist der Sauerstoffgehalt an dem, der zu Beginn des GOE vorherrschte.

9.3.Methoden

Die Experimente zur Bestimmung des Sauerstoffgehalts ähneln stark den bisher vorgestellten Versuchen zur Auswirkung von CO_2 auf die Fällung von Siderit (Siehe Kapitel 4). Sie wurden in dem gleichen Meerwasser-Proxy für Archaisches Meerwasser durchgeführt. Hierzu wurde MilliQ®-Wasser mit 3,5% $NaCl$ versetzt und die Carbonat-Alkalinität mit $NaHCO_3$ auf $4500 \frac{\mu mol}{kg}$ eingestellt. Dieser Proxy wurde dann mit einer reduzierten Atmosphäre gespült und mit einem Magnetrührer gerührt, um die Durchmischung zu maximieren. Wie bei den vorgehenden Experimenten wurden technische Gasmischungen der Firma AirLiquide (Crystal®-Gemisch) mit einer zertifizierten Mischgenauigkeit von < 2% Abweichung vom Sollwert verwendet. Es handelte sich um stickstoffbasierte Gasmischungen denen 500 ppmV H_2 , 1000 ppmV CH_4 und 40000 ppmV CO_2 beigemischt waren. Wie schon vorher gilt auch hier, dass diese Gasmischungen keine Annahme der tatsächlichen Zusammensetzung der Archaischen Atmosphäre darstellen sollen. Die Zusammensetzung wurde so gewählt, dass sie die Bedingungen, die angenommen wurden, möglichst gut simuliert und die Experimente erleichtern. Die Zugabe von Methan und Wasserstoff diente der Aufprägung eines reduzierten Eh-Wertes, damit zweiwertiges Eisen stabil in der Lösung gehalten werden konnte, bevor es oxidiert wurde. Der hohe CO_2 -Gehalt entspricht dem von Ohmoto et al. 2004 angenommenen Wert und ist zudem innerhalb der Abschätzungen für das Archaikum ein

realistischer Wert. Zudem verhindert ein so hoher CO_2 -Partialdruck die Ausfällung von Eisen in Form eines Carbonats – wie weiter oben gezeigt wurde – was ansonsten die Ergebnisse verfälscht hätte.

Zu Beginn jedes Experiments wurde also der Meerwasser-Proxy mit dieser reduzierten Atmosphäre gespült. Dabei wurde kontinuierlich der pH- und Eh-Wert der Lösung mit Elektroden der Firma Meinsberg gemessen und von einem Multiparameter-Messinstrument LM2000 der gleichen Firma aufgezeichnet. Nachdem sich zwischen Lösung und der reduzierten Atmosphäre ein Gleichgewicht eingestellt hatte - nach etwa 24 Stunden – wurde dem Proxy dann 50 ppm Eisen und Mangan als zweiwertiges Chlorid - $FeCl_2$ - beziehungsweise $MnCl_2$ -Pulver - beigegeben. Danach wurde die Lösung weitere 24h mit der reduzierten Atmosphäre gespült. Nachdem ein Gleichgewicht in Eh- und pH-Wert eingestellt war, wurde zu der reduzierten Atmosphäre eine oxidierende mittels eines Dreiwege-Hahns im Verhältnis 1:1 zugemischt. Die oxidierenden Atmosphären waren ebenfalls Crystal®-Gemische der Fa. AirLiquide. Sie bestanden ebenfalls aus Stickstoff dem 40000 ppmV CO_2 zugemischt waren. Durch Zumischung der oxidierenden Atmosphäre sollte der CO_2 -Partialdruck nicht verändert werden. Weiterhin war dem Stickstoff 1%, 0,5% und 0,1% Sauerstoff zugemischt. Daraus resultierte dann in der Mischung der beiden Atmosphären eine Gesamtzusammensetzung von 40000 ppmV CO_2 , 250 ppmV H_2 , 500 ppmV CH_4 und 0,5%, 0,25% oder 0,05% O_2 .

Nach weiteren 24h wurde der Magnetrührer abgeschaltet und die Gaszufuhr über den Flüssigkeitsspiegel gelegt, damit entstandenes Präzipitat absedimentieren konnte und eine möglichst feststoff-freie Lösung beprobt werden konnte. Diese Probennahme erfolgte wiederum 24h nach Abschalten des Rührers. Es wurden zwei Aliquote à 4,8 ml der obenstehenden Lösung abgenommen und mit 0,2 ml konzentrierter, hochreiner Salpetersäure angesäuert, um ein nachträgliches Ausfallen von Eisen aus der Lösung zu verhindern.

Diese Proben wurden dann mit der Thermo Scientific SF-ICP-MS Element XR des Steinmann-Instituts auf ihr Eisen-Mangan-Verhältnis untersucht. Dazu wurde die ICP-MS mit Standardlösungen kalibriert, die den gleichen $NaCl$ -Gehalt aufwiesen, wie die zu messenden Lösungen. Zusätzlich wurden Referenzmaterialien mit zertifiziertem Eisen- bzw. Mangangehalt gemessen. Diese konnten mit hinreichender Genauigkeit (<5% Abweichung) reproduziert werden (Siehe Tabelle 9.1).

Tabelle 9.1 Bestimmung der Eisen- und Mangangehalte der Referenzmaterialien zur Verifizierung der Anwendbarkeit der gewählten Messparameter.

Referenzmaterial	Eisen [μg]	Zert.-Wert [μg]	Abweichung [%]	Mangan [μg]	Zert.-Wert [μg]	Abweichung [%]
TM26.4	21,7	21,3	1,9	11,2	10,9	2,4
SPS-SW2	99,7	100,0	-0,3	50,5	50,0	1,0

Gemessen wurden die Massen ^{56}Fe , ^{55}Mn und ^{103}Rh als interner Standard zur Driftkorrektur. Alle Massen wurden in medium und high resolution gemessen, um Probleme mit interferierenden Spezies wie $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}$ und $^{40}\text{Ca}^{16}\text{O}$ für Eisen beziehungsweise $^{39}\text{K}^{16}\text{O}$ und $^{15}\text{N}^{40}\text{Ar}$ für Mangan auszuschließen. In beiden Auflösungen wurden je 15 runs und passes gemessen was einer totalen Messzeit pro Probe von 1:01 Minuten entspricht.

9.4. Ergebnisse

Die ersten Ergebnisse dieser Experimente sind im Wesentlichen Analysen des Eisen-Mangan-Verhältnisses in Abhängigkeit vom Eh-Wert der Lösung bei der Probennahme, sowie die Eh- und pH-Verläufe dieser Experimente. Der pH-Verlauf eines exemplarischen Versuchs ist in Abbildung 9.3 dargestellt. Die relevanten Änderungen sind mit den Zahlen 1 - 3 markiert. Der pH-Wert erfährt im Laufe dieses Experimentes nur eine sehr markante Änderung. Bei Punkt 1 passt sich der pH-Wert der Lösung dem stark erhöhten CO_2 -Partialdruck der reduzierten Atmosphäre von 40000 ppmV an. Daraus resultiert eine starke Abnahme des pH. Der Grund für diese Abnahme ist in den Kapiteln 2 & 3 ausführlich beschrieben. Danach stellt sich ein Gleichgewicht im pH ein, dass nur noch einmal minimal durch das Zuschalten der oxidierenden Atmosphäre bei Punkt 2 beeinflusst wird. Bei Punkt 3 hat sich ebenfalls ein Gleichgewicht mit der neuen Atmosphärenzusammensetzung – 1:1 Mischung der reduzierenden und der oxidierenden

Atmosphäre – eingestellt. Dieses Gleichgewicht besteht dann bis zum Ende des Experiments. Insgesamt ist der pH-Verlauf dieses Experiments wenig aussagekräftig.

Der Eh-Verlauf von Versuch FG-258, der in Abbildung 9.3 dargestellt ist, weist deutlich mehr Varianz und Gleichgewichtsverschiebungen auf. Zu Beginn des Experiments bei Punkt 1 steht die Anpassung des Eh auf die Zuschaltung der reduzierenden Atmosphäre. Dadurch wurde physikalisch gelöster Sauerstoff aus dem System entfernt und der Eh-Wert der Lösung abgesenkt. Der Eh-Wert durchläuft in Folge dessen ein lokales Minimum bei Punkt 2. Es kam bei vielen Experimenten vor, dass der Eh-Wert zu Beginn ein Minimum erreicht und danach noch einmal ansteigt. Der Grund dafür ist bisher unbekannt. Bei Punkt 3 wurden 50 ppm Eisen und Mangan wie oben beschrieben als Chlorid-Pulver hinzugegeben. Durch den Eintrag einer sehr reduzierten Spezies – Eisen(II) – sinkt der Eh-Wert danach drastisch ab. Dieser Abfall wurde bei allen Experimenten beobachtet, denen Eisen(II) zugegeben wurde. An Punkt 4 hat sich dann mit dem Eisen-gehalt der Lösung und der reduzierenden Atmosphäre ein neues Gleichgewicht eingestellt. Dieses Gleichgewicht wurde bei Punkt 5 durch das Zuschalten der oxidierenden Atmosphäre (in diesem Experiment mit 0,5% Sauerstoff) unterbrochen. Die Reaktion des Systems auf die Zufuhr von Sauer-

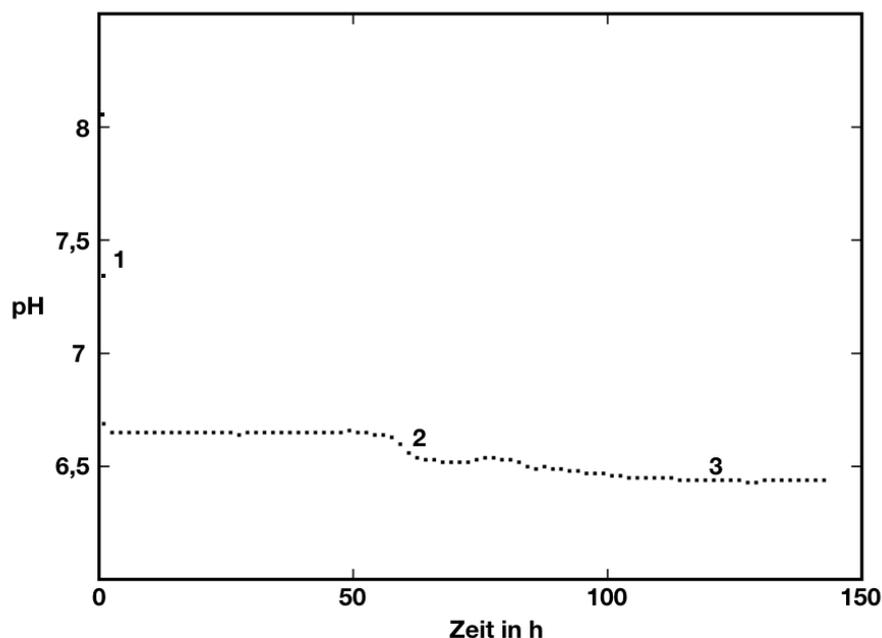


Abbildung 9.2 pH-Verlauf des Experiments FG-258. Die relevanten Änderungen sind mit den Zahlen 1 – 3 markiert und werden im Fließtext erläutert.

stoff war ein starker Anstieg des Eh-Wertes. Auch dieser durchläuft zwischen Punkt 5 und Punkt 6 ein Minimum. Hier ist davon auszugehen, dass sich physikalisch gelöster Sauerstoff in der Lösung angereichert hat und erst danach durch die Oxidation von Eisen(II) zu Eisen(III) konsumiert wurde. Dadurch sank der Eh-Wert wieder leicht ab, bis ab Punkt 6 das System kontinuierlich weiter oxidiert wurde. Solange sich noch Eisen(II) im System befand, konnte sich kein Gleichgewichtszustand einstellen, da weiterhin Eisen(II) oxidiert wurde. Diese Reaktion lief durch die permanente Zufuhr weiterhin ab. Bei Punkt 7 ist aber die Rate der Oxidation gleichbleibend auf einem niedrigen Niveau, daher wurde danach das Experiment beendet und der Eh-Wert von Punkt 7 als Eh-Wert für die in Kapitel 9.2 gezeigte Reaktion genommen, um damit einen Sauerstoffgehalt in der Lösung auszurechnen, der einem Zeitpunkt der kontinuierlichen Eisenoxidation entspricht.

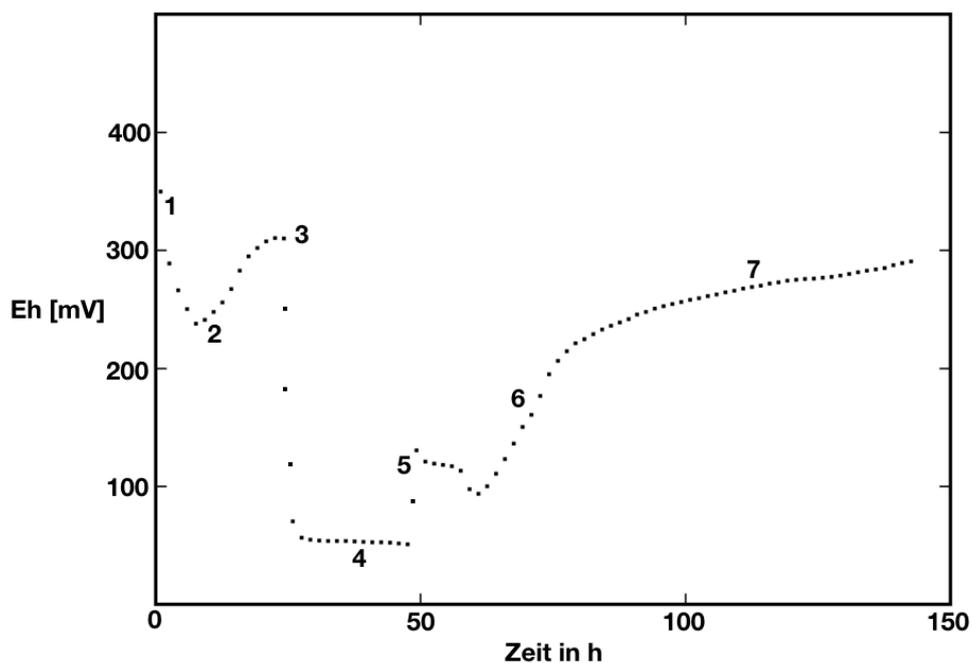


Abbildung 9.3 Eh-Verlauf des Experiments FG-258. Die relevanten Änderungen sind mit den Zahlen 1 – 7 markiert und werden im Fließtext erläutert.

Dieser Zeitpunkt erscheint als gutes Analogon für die Bildungsbedingungen von BIFs im Archaikum.

Die zweiten, bereits jetzt vorliegenden Resultate, sind die ICP-MS-Bestimmungen des Eisen-Mangan-Verhältnisses in Abhängigkeit vom Oxidationsgrad – also des Eh-Werts – der Lösung. Diese Verhältnisse zeigen ein sehr eindeutiges Bild. In Abbildung 9.5 ist

gezeigt, wie sich das Verhältnis von Eisen zu Mangan in der Lösung verändert, wenn die Lösung zunehmend oxidiert wird. Hier ist deutlich zu sehen, dass das Verhältnis von Eisen zu Mangan bei reduzierten Bedingungen zwischen ~ 100 und ~ 300 mV bei ungefähr 0,8 liegt. Bei weiterer Oxidation fällt das Verhältnis stark ab auf nahezu 0. Ab 350 mV Eh ist fast alles Eisen aus der Lösung entfernt worden und ausschließlich Mangan ist in Lösung verblieben. Die Entfernung von Eisen aus der Lösung durch Oxidation des löslichen Eisen(II)

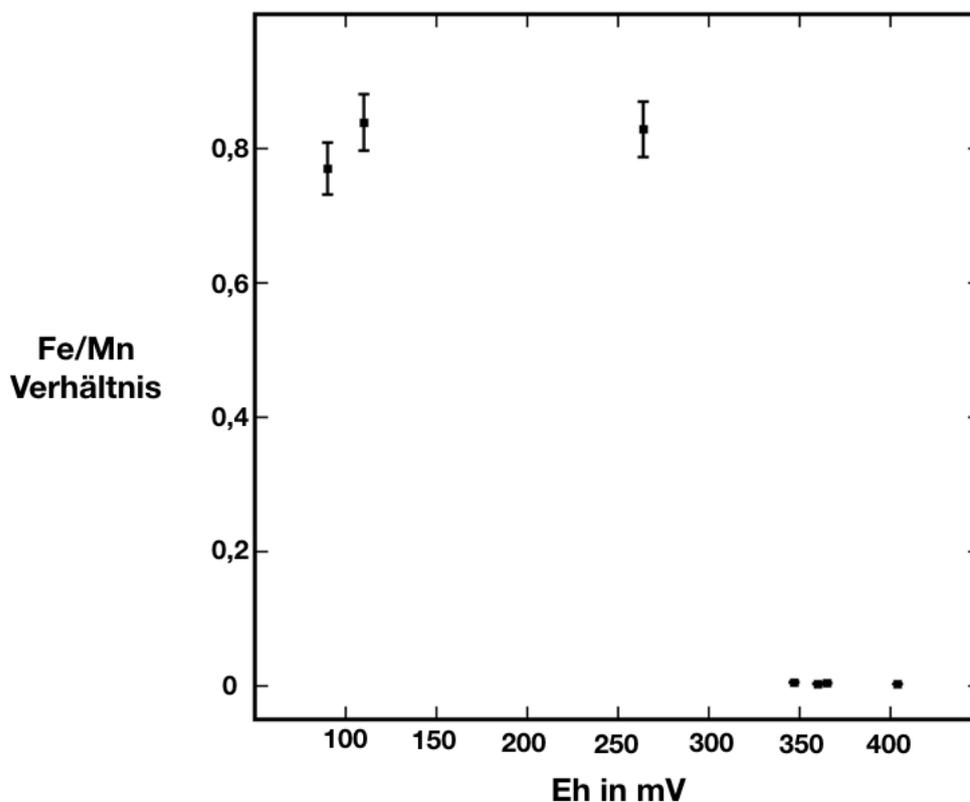


Abbildung 9.4 Abhängigkeit des Eisen-Mangan-Verhältnisses zum Eh-Wert der Lösung. Der Fehler auf dem Verhältnis ist mit 5% Abweichung dargestellt. Das ist mehr als die kombinierten Standardabweichungen des Eisen- und des Mangangehaltes.

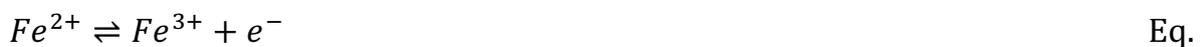
in unlösliches Eisen(III) geschieht also in einem relativ engen Eh-Fenster zwischen ca. 300 und 350 mV. Wenn nun aber diese Eh-Werte in die Gleichung eingesetzt werden, die in Kapitel 9.2 aufgestellt wurde, erhält man sehr niedrige Sauerstoffpartialdrücke von unter 2 pptV. Diese sind natürlich nicht realistisch in einem experimentellen Setup, wie es für diese Versuche gewählt wurde und in dem permanent Sauerstoff eingeleitet

wurde. Allein aus diesen Eh-Werten lässt sich also noch keine genaue Bestimmung des Sauerstoffgehaltes vornehmen.

Weitere Ergebnisse liegen zu diesem Zeitpunkt noch nicht vor. Zusätzliche Versuchsreihen befinden sich aber in Planung (siehe Kapitel 9.6).

9.5. Diskussion

Die Resultate der Ergebnisse waren bisher nicht geeignet um eine realistische Abschätzung der Sauerstoffaktivität im Reaktor zu bestimmen. Die Ursachen hierfür liegen maßgeblich in der Komplexität des Systems. Die verschiedenen redoxaktiven Spezies bestimmen gemeinsam den Eh-Wert der Lösung. Die in Kapitel 9.2 aufgestellte Gleichung hat als wesentliche Prämisse, dass der Eh-Wert des Systems maßgeblich von Sauerstoff bestimmt wird. In den durchgeführten Experimenten wird der Oxidationsgrad aber von wesentlich von der Oxidation von Eisen(II) bestimmt.



39

Dieses Gleichgewicht ist maßgeblicher für den resultierenden Eh-Wert als der Sauerstoffgehalt der Lösung. Das ist deutlich an der in Kapitel 9.4 gezeigten Eh-Kurve zu sehen. Hier hat die Zugabe von $FeCl_2$ -Pulver eine deutlich stärker reduzierende Auswirkung auf den Eh-Wert als der Entzug von Sauerstoff aus der Atmosphäre. Daher ist es nicht möglich den gemessenen Eh-Wert direkt für die Bestimmung von Sauerstoff zu verwenden. Um die Sauerstoffaktivität im Experiment zu bestimmen muss die Konzentration der jeweiligen oxidierten und reduzierten Spezies der beiden Metalle bekannt sein.

Ein weiteres Problem bei der Interpretation dieser Experimente ist der nicht verwirklichte Gleichgewichtszustand. Die Oxidation von zweiwertigem Eisen ist ein kontinuierlicher Prozess, der bei permanenter Sauerstoffzufuhr abläuft bis das Eisen in der Lösung komplett oxidiert ist. Im Eh-Verlauf (siehe Kapitel 9.4) ist zwar eine Verlangsamung des Eh-Anstiegs sichtbar, aber kein Gleichgewicht. Eine Bestimmung des Eh-

Wertes kann daher nur außerhalb des Gleichgewichtszustandes erfolgen. Das Bestimmen eines Sauerstoffgehaltes aus dem Eh-Wert führt daher in das Dilemma, dass solange Eisen(II) noch vorhanden ist, kein Gleichgewichts-Eh-Wert eingestellt werden kann und sobald Eisen(II) komplett oxidiert wurde der Eh-Wert nicht mehr repräsentativ für das Archaische Meerwasser ist. Der Abschluss Eh-Wert ist daher nicht mehr repräsentativ, da – wie oben bereits formuliert – der Eh-Wert auch eine Funktion des Gehalts an reduziertem Eisen(II) ist.

Trotzdem ist es gelungen in diesen Experimenten einen Eh-Wert zu bestimmen, bei dem eine selektive Oxidation von Eisen gegenüber Mangan stattfindet. Ein Eh-Wert von 300mV bis 350mV wäre somit eine realistische Abschätzung des Eh-Wertes während der Bildung der Archaischen Superior type Banded Iron Formations.

9.6. Ausblick auf zukünftige Experimente

Die hier vorgestellten Experimente sind in diesem Projekt nur ein Einstieg in mögliche weitere Versuche. Bis jetzt ist die Anzahl der durchgeführten Versuche zu gering, um eine statistisch signifikante Auswertung zu erlauben. Daher müssen als erster, weiterer Schritt die hier vorgestellten Experimente wiederholt werden und auch die Zahl der ICP-MS-Analysen muss erhöht werden. Wie in Kapitel 9.5 beschrieben ist die Berechnung eines Sauerstoffgehaltes aus dem Eh-Wert eines Experiments zu fehlerbehaftet, um eine realistische Abschätzung des Sauerstoff-Partialdrucks in der Archaischen Atmosphäre vorzunehmen. Der Hauptgrund für diese Unsicherheit besteht in der Dominanz des Redox-Systems durch das Gleichgewicht zwischen Eisen(II) und Eisen(III). Um belastbare Aussagen über die Sauerstoff-Aktivität machen zu können, müsste das Verhältnis von reduziertem zu oxidiertem Eisen in der Lösung bekannt sein. Die Bestimmung des Fe^{2+} zu Fe^{3+} Verhältnisses müsste in der Lösung *in situ* erfolgen. Eine Möglichkeit für diese Bestimmung wäre eine Chromat- bzw. Vanadat-Redox-Titration. Hiermit ließe sich dann das Fe^{2+} zu Fe^{3+} Verhältnis direkt bestimmen. Unter der Annahme, dass Mangan keinen großen Einfluss auf das Redox-Gleichgewicht hat – die Zugabe von $MnCl_2$ hat in den bisherigen Experimenten keinen nennenswerten Einfluss auf den Eh-Wert des

Systems gehabt – ließe sich dann der Sauerstoffgehalt präziser bestimmen, der im Moment der Probennahme vorherrscht.

10. Fazit

Es sollte die Frage beantwortet werden, ob die von Ohmoto et al. 2004 aufgezeigte Methode zur Bestimmung des CO_2 -Partialdrucks zu belastbaren Ergebnissen führen kann. Aufgrund des negativen Einflusses von CO_2 in der Atmosphäre auf die Stabilität von Carbonat-Mineralen, bestehen Zweifel an der Gültigkeit der Prämisse dieser Methode, dass die Siderite in den Superior type BIFs eine primäre Ausfällung aus Meerwasser sind. Es konnte gezeigt werden, dass ein hoher CO_2 -Gehalt, wie er im Archaikum angenommen wird (siehe Kapitel 3.3), den Carbonatgehalt im Meerwasser so stark absenkt, dass die Sättigung an Siderit zu stark absinkt, um direkt aus dem Meerwasser zu kristallisieren. Zudem konnte in zahlreichen Experimenten nie eine direkte Ausfällung von Siderit beobachtet werden, trotz starker Übersättigung an Eisen und Carbonat. Damit ist die zentrale Frage der Arbeit beantwortet: Die von Ohmoto et al. 2004 postulierte Methode zur Bestimmung des Archaischen CO_2 -Partialdrucks aus Sideriten in Superior type Banded Iron Formations hält einer experimentellen Überprüfung nicht stand. Damit weisen die Ergebnisse dieser Arbeit stark auf eine biogene Bildung dieser Siderite hin wie sie in der Literatur postuliert wird (bspw. Posth et al. 2013, Heimann et al. 2010). Eine weiterer Teilaspekt dieser Arbeit ist die Simulation des Einflusses anderer pH-aktiver Atmosphärenbestandteile wie zum Beispiel Ammoniak (siehe Kapitel 7). Zwar ist die Anwesenheit von Ammoniak in der Archaischen Atmosphäre bestenfalls stark umstritten, die durchgeführten Experimente zeigen jedoch, dass eine abweichende Atmosphärenkomposition einen massiven Einfluss auf das Gleichgewicht des pH-Wertes mit dem CO_2 -Partialdruck der Atmosphäre haben kann. Es sollte also auch in weiteren Untersuchungen beachtet werden, dass das System Archaische Atmosphäre – Archaischer Ozean möglicherweise deutlich komplexer ist und dass die pH-Pufferung komplexer sein konnte, als sie es heute ist.

Der letzte Teilaspekt, der nur in Form eines Ausblicks auf zukünftige Arbeit angesprochen wurde, war der Versuch einer Bestimmung des Sauerstoffgehaltes in der Archaischen Atmosphäre aufbauend auf der oxidativen Trennung zwischen Eisen und Mangan bei der Ausfällung der Superior type BIFs. Hier konnten nur die ersten Ansätze präsentiert werden. Aber es zeigt sich, dass die Theorie (Eisen oxidiert bei einem niedrigeren

Eh-Wert als Mangan, sodass aus der Trennung ein Sauerstoffgehalt abgeleitet werden kann) experimentelle Anwendbarkeit besitzt. Die Durchführung der konkreten, systematischen Experimente liegt allerdings noch in der Zukunft.

Zu einer kritischen Betrachtung des eigenen Ansatzes gehört auch immer das Hinterfragen möglichen Schwächen in diesem Ansatz. In der hier vorgestellten Arbeit ist ein wesentlicher Unsicherheitsfaktor die angenommene Alkalinität des Proxys. Da die ausbleibende Sättigung des Proxys an Siderit eine alleinige Funktion des zu niedrigen Carbonatgehaltes ist, könnte eine Erhöhung der Alkalinität und damit eine Erhöhung der Carbonat-Konzentration zur Sättigung an Siderit führen. Die Alkalinität ist mit 4500 $\mu\text{mol/kg}$ bereits doppelt so hoch angesetzt, wie sie es im heutigen globalen Ozean ist. Zudem gibt es keine Hinweise auf eine erhöhte Carbonat-Alkalinität im Archaischen Ozean. Ein starker Hinweis auf eine solche erhöhte Carbonat-Konzentration wären beispielsweise großflächige Ausfällungen von anorganischem Calcit. Diese sind nicht bekannt. Trotzdem bleibt die Möglichkeit, dass diese Calcite aus anderen Gründen fehlen und der Carbonat-Gehalt des Meerwassers deutlich höher war als in diesen Experimenten angesetzt. Eine weitere Möglichkeit, die nicht ausgeschlossen werden kann, ist der Einfluss von anderen pH-aktiven Spezies, die bisher nicht bekannt sind. Die Experimente mit Ammoniak haben gezeigt, dass eine weitere Komponente im System einen massiven Einfluss auf die Siderit-Sättigung haben kann. Allerdings bliebe die Grundthese, dass man aus diesen Sideriten keinen CO_2 -Partialdruck ableiten kann, davon unberührt. Eine weitere Schwäche, die in der Systematik ausgemacht werden könnte, ist ein möglicher Einfluss von Calcium und Magnesium auf das System. Ein komplettes Fehlen von Calcium oder Magnesium im Archaischen Meerwasser, würde eine erhöhte Carbonat-Konzentration kaschieren und somit wie oben beschrieben die Anwendbarkeit dieser Studie einschränken. Es gibt allerdings keine Hinweise auf fehlendes Calcium oder Magnesium, da beide Elemente durch den Eintrag von Verwitterung von Basalten ins Meerwasser gelangen und diese Prozesse auch im Archaikum schon abgelaufen sein müssen. Zuletzt muss gesagt werden, dass in dieser Arbeit keine eigene Alternative zum von Ohmoto et al. 2004 präsentierten Modell entworfen werden konnte. Eine Möglichkeit zur Bestimmung des Archaischen CO_2 -Partialdrucks kann hier nicht angegeben werden.

In Kürze zusammengefasst sagen die hier vorgestellten Experimente aus, dass die von Ohmoto et al. 2004 entworfene Methode zur Bestimmung des CO_2 -Gehalts in der Archaischen Atmosphäre aufgrund von Siderit in den Superior type Banded Iron Formations wahrscheinlich nicht anwendbar ist und der Ansatz zur biogenen Bildung dieser Gesteine eher zutreffend ist. Allerdings ist diese Frage auch mit den hier vorgestellten Ergebnissen nicht abschließend zu beantworten und bedarf weiterer Forschung mit potentiell neuen Ansätzen und bisher nicht verwendeten Proxies, um diese Frage abschließend zu klären.

VIII. Anhang

a. Experimente (tabellarische Übersicht)

Tabelle VIII.1: Tabellarische Auflistung aller für diese Arbeit durchgeführten Experimente. Angegeben sind die fortlaufende Probennummer, die Art der Lösung (ob künstliches Meerwasser/Proxy (KMW) oder natürliches Meerwasser (MW)), die grundlegende Art der Atmosphäre (reduzierend, das heißt mit Wasserstoff und Methan, wie im Text beschrieben (red) oder oxidierend mit Sauerstoff (ox.)). Der CO_2 -Partialdruck ist in ppmV angegeben. pH wird angegeben soweit gemessen und der Metallgehalt der Lösungen. Unter dem Punkt Analyse steht der grundlegende Zweck des Experiments.

Probennummer	Lösung	Atm.	pCO ₂ [ppmV]	pH	Fe [ppm]	Mn [ppm]	Analyse
FG-99	KMW	red	0	10,13	50		TA
FG-100	KMW	red	0		100		TA
FG-101	KMW	red	0		100		TA
FG-102	KMW	red	0	8,9	100		TA
FG-103	KMW	red	0	9,39	0		TA
FG-104	KMW	red	0	7,76	100		TA
FG-105	KMW	red	0		100		TA
FG-106	KMW	red	0	9,54	100		TA
FG-107	KMW	red	0	8,01	100		TA
FG-108	KMW	red	0	8,47	100		TA
FG-109	KMW	red	0	8,16	100		TA
FG-110	KMW	red	0	8,15	100		TA
FG-111	KMW	red	0	6,57	200		TA
FG-112	KMW	red	0		500		TA
FG-113	KMW	red	0	5,85	500		TA
FG-114	KMW	red	1000	6,83	100		TA
FG-115	KMW	red	1000	4,95	500		TA
FG-116	KMW	red	1000	5,64	200		TA
FG-117	KMW	red	1000		500		TA
FG-118	KMW	red	1000	6,47	50		TA
FG-119	KMW	red	0	8,19	50		TA
FG-120	KMW	red	0		200		TA
FG-121	KMW	red	1000		500		TA
FG-122	KMW	red	5000		100		TA
FG-123	KMW	red	5000		100		TA
FG-124	KMW	red	5000	7,58	0		TA
FG-125	KMW	red	1000	8,23			TA
FG-126	KMW	red	0	9,19	0		TA

FG-127	KMW	red	5000	7,02	200	TA
FG-128	KMW	red	5000	7,03	500	TA
FG-129	KMW	red	5000	7,51	500	TA
FG-130	KMW	red	5000	7,55	50	TA
FG-131	KMW	red	0		50	50 TA
FG-132	KMW	red	0		25	25 TA
FG-133	KMW	red	0		100	100 TA
FG-134	KMW	red	0	6,93	200	200 TA
FG-135	KMW	red	0	7,25	100	100 TA
FG-136	KMW	red	5000	7,19	100	TA
FG-137	KMW	red	5000	7,09	50	TA
FG-138	KMW	red	0	8,85		50 TA
FG-139	KMW	red	0	8,14		100 TA
FG-140	KMW	red	0	8,2		200 TA
FG-141	KMW	red	0	7,32		500 TA
FG-142	KMW	red	1000	8,22		50 TA
FG-143	KMW	red	1000	7,76		100 TA
FG-144	KMW	red	1000	7,22		200 TA
FG-145	KMW	red	1000	7,36		500 TA
FG-146	KMW	red	5000	7,18		500 TA
FG-147	MW	ox	390			TA
FG-148	MW	ox	0	7,5		TA
FG-149	MW	ox	0	7,55		TA
FG-150	MW	ox	390	8,42		TA
FG-151	MW	ox	390	8,43		TA
FG-152	MW	ox	0	9,3		TA
FG-153	MW	ox	390	8,14		TA
FG-154	MW	ox	0	8,68		TA
FG-155	MW	ox	390			TA
FG-156	MW	ox	0			TA
FG-157	MW	ox	0			TA
FG-158	MW	ox	0	8,62		TA
FG-159	MW	ox	390			TA
FG-160	MW	ox	390			TA
FG-161	MW	ox	0	8,85		TA
FG-162	MW	ox	0	8,85		TA
FG-163	MW	ox	280	8,25		TA
FG-164	MW	ox	280	8,25		TA
FG-165	MW	ox	0	8,19		TA
FG-166	MW	ox	280	8,3		TA
FG-167	MW	ox	280	8,31		TA
FG-168	MW	ox	280	8,3		TA
FG-169	MW	ox	280	8,3		TA
FG-170	MW	ox	280	8,29		TA
FG-171	KMW	red	5000	7,5		50 TA

FG-172	KMW	red	5000	7,47		100	TA
FG-173	KMW	red	5000	7,43		200	TA
FG-174	KMW	red	5000	6,95		500	TA
FG-175	KMW	red	5000	7,07		300	TA
FG-176	KMW	red	5000	6,86		400	TA
FG-177	KMW	red	5000	6,85		500	TA
FG-178	KMW	red	5000	7,04		300	TA
FG-179	KMW	red	5000	7,51		100	TA
FG-180	KMW	red	1000	7,08		400	TA
FG-181	KMW	red	1000	---	350		TA
FG-182	KMW	red	1000	6,77	350		TA
FG-183	KMW	red	1000	7,38	50		TA
FG-184	KMW	red	1000	7,48	100		TA
FG-185	KMW	red	1000		200		TA
FG-186	KMW	red	0	6,82	200		TA
FG-187	KMW	red	0	8,45	100		TA
FG-188	KMW	red	0	6,55	350		TA
FG-189	KMW	red	0	6,31	500		TA
FG-190	KMW	red	0	8,58	50		TA
FG-191	KMW	red	0	6,56	500		TA
FG-192	KMW	red	1000	6,49	200		TA
FG-193	KMW	red	1000	6,64	500		TA
FG-194	KMW	red	1000		25	25	TA
FG-195	KMW	red	1000		100	100	TA
FG-196	KMW	red	5000	7,26			TA
FG-197	MW	ox	700	8,08			TA
FG-198	MW	ox	700	8,08			TA
FG-199	MW	ox	700	8,08			TA
FG-200	MW	ox	700	8,09			TA
FG-201	MW	ox	700	8,09			TA
FG-202	MW	ox	700	8,02			TA
FG-203	MW	ox	700	8,02			TA
FG-204	MW	ox	400	8,21			TA
FG-205	MW	ox	400	8,22			TA
FG-206	KMW	ox	700				TA
FG-207	MW	ox	0	8,38			TA
FG-208	MW	ox	20000				TA
FG-209	MW	ox	380				zentrifugiert
FG-210	KMW	red	0		25		TA
FG-211	KMW	red	0		0	25	TA
FG-212	KMW	red	0	6,45	100		TA
FG-213	KMW	red	0	6,13	100		TA
FG-214	MW	red	0	7,55	100	100	TA
FG-215	MW	red	0	9,08			Fehlschlag
FG-216	MW	red	0	8,21	50	50	TA

FG-217	KMW	red	0			Fehlschlag
FG-218	KMW	red	0	200		ICP-MS
FG-219	KMW	red	0	100		ICP-MS
FG-220	KMW	red	0	500		ICP-MS
FG-221	KMW	red	5000	500		ICP-MS
FG-222	KMW	red	5000	200		Fehlschlag
FG-223	KMW	red	5000	200		Fehlschlag
FG-224	KMW	red	5000	200		ICP-MS
FG-225	KMW	red	5000	100		ICP-MS
FG-226	KMW	red	5000	50		ICP-MS
FG-227	KMW	red	1000	500		ICP-MS
FG-228	KMW	red	1000	200		ICP-MS
FG-229	KMW	red	1000	100		ICP-MS
FG-230	KMW	red	1000	50		ICP-MS
FG-231	KMW	red	1000		500	ICP-MS
FG-232	KMW	red	1000		200	ICP-MS
FG-233	KMW	red	1000		100	ICP-MS
FG-234	KMW	red	0		500	ICP-MS
FG-235	KMW	red	0		200	ICP-MS
FG-236	KMW	red	0		100	ICP-MS
FG-237	KMW	red	0		50	ICP-MS
FG-238	KMW	red	0		500	ICP-MS
FG-239	KMW	red	1000		50	ICP-MS
FG-240	KMW	red	1000		50	ICP-MS
FG-241	KMW	red	5000		500	ICP-MS
FG-242	KMW	red	0	50		ICP-MS
FG-243	KMW	red	5000		200	ICP-MS
FG-244	KMW	red	5000		100	ICP-MS
FG-245	KMW	red	5000		50	ICP-MS
FG-246	KMW	red	0		500	ICP-MS
FG-247	KMW	red	1000		50	ICP-MS
FG-248	MW	red	5000			anderes
FG-249	MW	red	0			anderes
FG-250	KMW	red	40000	50	50	Fehlschlag
FG-251	KMW	red	40000	8,26	50	50 ICP-MS
FG-252	KMW	red	40000		50	50 anderes
FG-253	KMW	red	40000		50	50 anderes
FG-254	KMW	red	40000			TA
FG-255	KMW	red	40000		50	50 Fehlschlag
FG-256	KMW	red	40000		50	50 ICP-MS
FG-257	KMW	red	40000		10	10 anderes
FG-258	KMW	red	40000		50	50 ICP-MS
FG-259	KMW	red	40000		50	50 ICP-MS
FG-260	KMW	red	40000		50	50 ICP-MS

b. Exemplar der Veröffentlichung dieser Arbeit



ELSEVIER



Available online at www.sciencedirect.com

ScienceDirect

Geochimica et Cosmochimica Acta 214 (2017) 209–225

Geochimica et
Cosmochimica
Acta

www.elsevier.com/locate/gca

Siderite cannot be used as CO₂ sensor for Archaean atmospheres

Fabian Gäb^{a,*}, Chris Ballhaus^{a,*}, Jan Siemens^{b,c}, Alexander Heuser^{a,d},
Moritz Lissner^a, Thorsten Geisler^a, Dieter Garbe-Schönberg^e

^a Steinmann Institut, Universität Bonn, 53115 Bonn, Germany

^b INRES, Universität Bonn, 53121 Bonn, Germany

^c IFZ Universität Gießen, 35392 Gießen, Germany

^d GEOMAR Helmholtz-Zentrum für Ozeanforschung Kiel, 24148 Kiel, Germany

^e Institut für Geowissenschaften, Universität Kiel, 24118 Kiel, Germany

Received 25 July 2016; accepted in revised form 12 July 2017; available online 21 July 2017

Abstract

It was proposed to utilize siderite FeCO₃ in mid to late Archaean Superior type banded as a proxy to constrain the CO₂ partial pressure of Archaean atmospheres. Implicit in this proposition is that siderite was a primary carbonate mineral that crystallized directly from Fe²⁺ enriched Archaean seawater, in equilibrium with atmospheric CO₂. To our knowledge that proposition has not been demonstrated to be valid. We test with water-gas exchange experiments under controlled CO₂ partial pressures if siderite can be stabilized as a primary mineral in Fe²⁺ bearing seawater. Reduced seawater proxies enriched in Fe²⁺ and Mn²⁺ are equilibrated with reduced N₂-CH₄-CO₂-H₂ gas phases with variable CO₂. The solid phases stabilized in Fe²⁺ enriched water compositions are amorphous ferrous iron hydroxy carbonates. Crystalline siderite FeCO₃ is not found to be a stable phase. The phases precipitating from Mn²⁺ enriched water include crystalline rhodochrosite MnCO₃ and possibly amorphous Mn-enriched phases. Based on these results we advise against using siderite in banded iron formations as a CO₂ sensor for the Archaean atmosphere.

© 2017 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Keywords: Banded iron formations; Siderite; Archaean atmosphere; Archaean seawater

1. INTRODUCTION

Atmosphere and seawater are the reservoirs of the Earth whose compositions are very well known and easily analyzed. Yet at the same time they are reservoirs for which we have no fossil equivalents preserved, gas inclusions in ice cores being exempted. Hence if we wish to quantify seawater and atmosphere compositions of the more distant geological past we are dependent on proxies. Traditional proxies are weathering patterns within ancient soils (Rye et al., 1995; Watanabe et al., 2000; Driese et al., 2011),

redox sensitive detrital phases in ancient sediments (Ohmoto, 1999), and marine chemical sediments whose compositions may respond to variations in atmosphere and seawater compositions.

For Archaean times prior to 2.3 Ga Superior-type banded iron formations (BIF) are important proxies. These sediments are so suitable because no recent sedimentary equivalents are known that are directly comparable to BIF (Bekker et al., 2014). Hence BIF may record environmental conditions fundamentally different from those of today (Cloud, 1973; Holland, 1984; Bau and Dulski, 1996; Bekker et al., 2014): high background concentrations in Fe²⁺ in ocean water, a low free oxygen content in the atmosphere and the water, potentially elevated atmospheric CO₂, and reduction potentials (Eh) in the water column

* Corresponding authors.

E-mail addresses: fgaeb@uni-bonn.de (F. Gäb), ballhaus@uni-bonn.de (C. Ballhaus).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2017.07.027>

0016-7037/© 2017 Elsevier Ltd. All rights reserved.

within the stability field of Fe^{2+} or $\text{Fe}(\text{OH})^+$. The major accumulation of BIF before and around the Great Oxidation Event (GOE) at ca. 2.3 Ga (Farquhar et al., 2014) heralded a fundamental change in environmental conditions that ultimately led to modern surface conditions: iron-poor ocean water, ferric iron being the only stable oxidation state of iron under surface conditions, an atmosphere enriched in free O_2 and depleted in CO_2 , and an increased diversification of marine life.

Superior-type banded iron formations consist mainly of iron oxide, iron silicate, and chert, alternating with each other on the centimeter to millimeter scale (Trendall and Blockley, 1970; Trendall, 2002; Bekker et al., 2014). The precursor minerals to these deposits are not well constrained (Eugster, 1969; Eugster and Chou, 1973; Pecoits et al., 2009; Bekker et al., 2014) but consensus seems to exist that the mesoscale layering on the centimeter scale is primary (Trendall and Blockley, 1970; Trendall, 1973, 2002; Krapez et al., 2003; Bekker et al., 2014). Within the oxide-silicate-chert alternations, millimeter thick layers and micro nodules of siderite FeCO_3 may occur (Bekker et al., 2014). Siderite is often considered primary (Klein and Beukes, 1989; Kaufman et al., 1990; Ohmoto et al., 2004; Rosing et al., 2010) because its distribution in BIF sequences is stratiform. If that is so, seawater that precipitated FeCO_3 could record atmospheric CO_2 content, because today inorganic carbon speciation and pH of surface seawater are buffered by the CO_2 partial pressure of the atmosphere.

Ohmoto et al. (2004) and Rosing et al. (2010) were the first to point out the potential of siderite as a quantitative CO_2 sensor. Both groups of authors argued that siderite crystallized directly from seawater and that it formed in equilibrium with atmospheric CO_2 . The conclusions reached are, however, conflicting. Ohmoto et al. (2004) suggested that siderite would indicate a *minimum* pCO_2 of $\sim 40,000$ ppmV and that below that pCO_2 Fe silicates would have been the stable phases in SiO_2 enriched, Fe^{2+} bearing seawater. Rosing et al. (2010) argued that the coexistence of siderite with magnetite defines a *maximum* CO_2 content of ~ 2500 ppmV above which magnetite would have become unstable. Both approaches have their problems: (1) It is not generally agreed that Fe silicate or magnetite in BIF were primary precipitates (cf. Trendall, 1973; Holland, 1973; Beukes and Klein, 1992; Reinhard and Planavsky, 2011; Dauphas and Kasting, 2011; Bekker et al., 2014); (2) it has not yet been demonstrated that crystalline FeCO_3 could crystallize directly from Fe^{2+} bearing, reduced seawater, and (3) it goes against the thermodynamic principles of the $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ system that high CO_2 would stabilize carbonate minerals in water (see Section 3). Furthermore, the phase diagram presented by Ohmoto et al. (2004) violates the Schreinemaker's rules (Zen, 1966) in that divariant fields cannot be bordered by univariant lines that intersect each other at angles greater than 180° . The phase diagram presented by Rosing et al. (2010) leaves open the question if magnetite can really be considered to have been a primary phase in redox equilibrium with siderite at the time of BIF deposition (cf. Dauphas and Kasting, 2011).

Consensus is emerging that siderite layers in BIF formed diagenetically by electron exchange between ferric iron and organic carbon (cf. Posth et al., 2008, 2013; Halama et al., 2016 and refs. therein). The authors of this contribution tend to agree with that mode of origin. Nonetheless, if siderite is to be used as CO_2 sensor (Ohmoto et al., 2004; Rosing et al., 2010) it is essential to demonstrate that this phase may precipitate directly from seawater in equilibrium with atmospheric CO_2 . Here we report novel inorganic seawater–gas exchange experiments under controlled redox, pH, and pCO_2 conditions at 25°C and ambient pressure. Our data suggest that siderite cannot be stabilized in Fe^{2+} bearing solution, neither at high nor at low pCO_2 . By performing liquid–gas exchange experiments with seawater proxies enriched in both Fe^{2+} and Mn^{2+} we may also deduce that the CO_2 content of the atmosphere cannot have been a variable contributing greatly to BIF sedimentation. Had CO_2 played a major role it would have been difficult to reconcile why BIF sediments are practically Mn-free.

2. EXPERIMENTAL METHODS

2.1. Technical setup

The equilibration experiments were carried out in a specially designed glass reaction vessel with five standard glass taper joints. Two of the joints accommodate the Eh and pH electrodes and two others the gas inlet and outlet pipes. A fifth taper joint is situated on top of the vessel to facilitate the addition of chemicals to the solutions (FeCl_2 , MnCl_2) while an experiment is running. The vessel volume below the inlets takes 375 ml of solution. The head space above the inlets is about 200 ml, and it is constantly replenished by a gas phase.

The liquid compositions were bubbled with commercial gas mixtures. To simulate oxidized conditions (chapter 3) we used artificial air ($\text{N}_2:\text{O}_2 = 4:1$) doped with CO_2 concentrations of <10 , 200, 400, 1000, 5000, 20,000, and 1,000,000 ppmV. The latter gas is ultrapure CO_2 with traces (<10 ppmV) of air. For the reduced experiments (chapter 4), the gas phase was ultra-pure N_2 gas (<10 ppmV O_2) with 1000 ppmV CH_4 , 500 ppmV H_2 , and variable amounts of CO_2 ranging from <10 to 5000 ppmV. That pCO_2 range is conservative given the ranges in CO_2 proposed for Archaean atmospheres (Gough, 1981; Kasting, 1987, 1993; Kasting and Ackerman, 1986; Rye et al., 1995; Ohmoto et al., 2004; Kasting and Howard, 2006; Lowe and Tice, 2007; Haqq-Misra et al., 2008; Rosing et al., 2010) that go up to several bars. All gases were commercial compositions mixed in the desired proportions by the gas supplier (Westfalen Gas/AirLiquide). The gas flow rates into the liquid were around 0.1 L min^{-1} . While bubbled with the gas, the solutions were stirred vigorously with a magnetic stirrer to break up larger gas bubbles and disperse them finely in the solution. Temperature was held constant at $25 \pm 0.2^\circ\text{C}$ by suspending the reaction vessel in a temperature water bath.

The pH was recorded during gas-liquid reaction with an Ag/AgCl hydrogen ion sensitive glass electrode (EGA 151, Meinsberg). The electrode measures the emf against the

Ag-AgCl equilibrium and was calibrated with Merck standard solutions at pH 4, and 7. The precision is around ± 0.02 units in pH. The reduction potential (Eh) was monitored with an electron sensitive Ag/AgCl combination glass electrode and quantified against the reduction potential of an internal Ag/AgCl reference electrode in 3n KCl solution. Both pH and Eh were recorded continuously during equilibration with a PC.

After attainment of equilibrium, usually when pH and Eh had remained constant for at least 8 h, the magnetic stirrer was turned off and the gas inlet lifted to the head space of the vessel to allow for any solid to settle out of suspension. Finally, after the solution had cleared aliquots were siphoned off by lowering the gas outlet tube into the solution and lifting the inlet to the headspace, using the slight gas overpressure to drive out solutions. Solid phases were sampled by concentrating the precipitate in a corner of the reaction vessel and sucking it up along with some solution with a glass syringe. Prior to sampling the syringe was flushed with the equilibrium gas to minimize exposure to air. At no time during sampling did the samples come in contact with the ambient atmosphere.

2.2. Experiments with modern seawater

The experimental setup was tested by reacting modern seawater with oxidized, CO₂-bearing N₂-O₂ gases (N₂:O₂ = 4:1) gases and precipitating CaCO₃ carbonates. The thermodynamics of CaCO₃ in seawater are well known (cf. Zeebe and Wolf-Gladrow, 2001) but results presented here reveal some hitherto unreported details that may be relevant for the potential precipitation of siderite from Archaean ferrous iron bearing ocean water.

The seawater for these experiments came from the Aegean Sea near the island of Sifnos. Its salinity was determined by ICP-OES analysis at 38‰ NaCl equiv. The Ca²⁺ concentration, also analyzed with ICP-OES, is 12,000 μmole kg⁻¹ (μM). The total alkalinity (TA), defined as $[\text{HCO}_3^-] + 2 \times [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{B}(\text{OH})_4^-] + [\text{OH}^-] + 2 \times [\text{PO}_4^{3-}] + [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{SiO}(\text{OH})_3^-] - [\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{HSO}_4^-]$ was titrated with 0.1n HCl at 2698 ± 24 μM, identical to the TA reported by Schneider et al. (2007) for Mediterranean seawater. In seawater around 97% of TA is carbonate alkalinity CA, defined as $[\text{HCO}_3^-] + 2 \times [\text{CO}_3^{2-}] - [\text{H}_3\text{O}^+]$. Aegean seawater is CaCO₃ oversaturated. At ambient CO₂ partial pressure (400 ppmV CO₂) and with the stoichiometric equilibrium constant (K_{sp}) of aragonite from Mucci (1983) Ω_{arg} (the degree of oversaturation) is calculated at around 3 (see Section 3).

2.3. Archaean seawater experiments

Experiments to model the precipitation of FeCO₃ and MnCO₃ from Archaean seawater are more demanding. For one, the composition of Archaean seawater is not well known. We can only be confident that at the time of BIF deposition, seawater must have carried in solution Fe²⁺ concentrations in the low tens of ppm range (Eugster and Chou, 1973) and roughly equal concentrations in Mn²⁺. The Mn²⁺ ion is, at first sight, no component of importance

because Superior type BIF tend to be poor in Mn: for Hamersley iron ore Pecoits et al. (2009) reported bulk Mn/Fe weight ratios of $\sim 7.1 \times 10^{-4}$. However it is agreed based on REE spectra of BIF (Bau and Möller, 1993; Bau and Dulski, 1996) that much of the Fe²⁺ came from submarine hydrothermal vents. Modern hydrothermal vent fluids release to seawater as much Mn²⁺ as Fe²⁺ (Von Damm, 1990; Chin et al., 1994; Kump and Seyfried, 2005; Hannington et al., 2005; Reeves et al., 2011), so Mn²⁺ must be considered as a species in addition to Fe²⁺. If Mn-rich phases are co-precipitated with Fe²⁺ enriched phases we have a problem explaining the Mn-poor nature of Superior-type BIF.

A second complication is that Archaean atmospheric compositions are poorly constrained. Before the GOE oxygen was much depleted relative to the present-day atmospheric oxygen level and potentially up to 12 orders of magnitude lower than today (Pavlov and Kasting, 2002). Agreement also exists that Archaean atmospheres contained elevated CO₂ and/or CH₄. Those gas species are needed to compensate via infrared absorption for the lower luminosity of the Sun (Owen and Cess, 1979; Kasting, 1987) and keep surface temperature within the stability of liquid H₂O (Kasting and Ackerman, 1986). A third complication is a technical requirement when simulating Archaean conditions: during experimentation the redox potential must be controlled because the water has to be kept within an Eh-pH stability field where Fe²⁺ and Mn²⁺ are stable species.

The first trials were carried out with modern Aegean seawater doped with 25 ppm Fe²⁺ but these experiments were abandoned. Natural modern seawater bears the danger of precipitating CaCO₃ in addition to Fe²⁺ and Mn²⁺ bearing phases when the pCO₂ is within carbonate stability. Because residual CA, Fe²⁺, and Mn²⁺ in solution (i.e., after phase precipitation) are the principal variables needed to constrain the composition of solid Fe²⁺ and Mn²⁺ bearing precipitates, it was decided to use a seawater proxy chemically less complex than modern seawater to avoid the extraction of CA by CaCO₃.

The matrix was Milli-Q water with 3.5 wt.% NaCl, identical to the salinity of modern seawater. Given the long residence times of Na⁺ and Cl⁻ (tens of millions of years) there is no reason to assume that the NaCl concentration of Archaean seawater was much different from that of today. Carbonate alkalinity (CA) was set with NaHCO₃ to 4500 μM, resulting in a pH at ambient pCO₂ (400 ppmV) of ~ 7.8 . Our chosen CA is two times higher than the CA of modern seawater and was held constant throughout in all starting solutions. It was decided to work with elevated CA (see Section 5.3) to promote the stabilization of Fe²⁺ and Mn²⁺ carbonate species - if they are stable at all. Sulfate was not added to the proxy. Canfield (1998), Habicht et al. (2002), and Crowe et al. (2014) argued that Archaean seawater was much depleted in sulfate compared to modern seawater. Field evidence suggests that Archaean evaporites went from CaCO₃ and dolomite directly to halite without much evidence for extensive gypsum or anhydrite deposition (Kempe and Degens, 1985; Grotzinger and Kasting, 1993; Eriksson et al., 2005). For reasons given above we also left out Ca²⁺ and Mg²⁺ to avoid extraction of CA

by aragonite or calcite. That is not to imply that Archaean seawater was depleted in these cations; in fact the opposite may be true since there was negligible Ca-Mg bio-extraction at Archaean times (Grotzinger, 1989; Sumner and Grotzinger, 1996a, 1996b). Ferrous iron and Mn^{2+} were added to the proxy in the form of $FeCl_2$ and $MnCl_2$ powders but only after Eh-pH equilibrium was established between liquid and gas. The concentrations of Fe^{2+} and Mn^{2+} were 50, 100, 200 and 500 ppm, higher than Fe^{2+} estimates for the Archaean ocean (low tens of ppm; Eugster and Chou, 1973; Holland, 1984; Grotzinger and Kasting, 1993; Trendall, 2002). If our elevated Fe^{2+} concentrations do not stabilize siderite, that phase should not have been stable in more dilute solutions.

The gas phase used for equilibration was the reduced N_2 composition with CH_4 and H_2 as minor components (Section 2.1). Its CO_2 content was certified by the supplier to <10 ppmV. Added to this gas phase were 1000 or 5000 ppmV CO_2 to quantify the effect of pCO_2 and pH on phase stability. Again, as with the seawater proxy we do not intend to imply that our reduced gases accurately reflect Archaean atmospheres but CH_4 and H_2 are required to keep the redox potentials of the system within Fe^{2+} stability.

2.4. Sample analysis

Total alkalinities were determined by titrating 50 ml of solution with 0.1 n HCl Merck standard solution while the solution was vented with its equilibrium gas. The amount of acid used is equivalent to the total alkalinity (TA) of the sample. Titration with 0.1 n HCl was continued until a pH of 4.5 was reached. At this pH all anionic carbon species are neutralized to $CO_2(aq)$.

Dissolved inorganic carbon (DIC) concentrations were quantified with a TOC-VCPH analyzer (Shimadzu, Duisburg, Germany). Solution samples were injected into headspace-free vials sealed with a septum. An aliquot of 5 ml was then injected from the vials into a reactor, acidified with excess H_3PO_4 , and sparged with a stream of CO_2 -free synthetic air. The H_3PO_4 acid liberated all DIC from the sample as gaseous CO_2 . The CO_2 content of the carrier gas was then quantified by infrared spectroscopy. The IR spectrometer was calibrated before and after each block of DIC analyses with four H_2O - $NaHCO_3$ - Na_2CO_3 standard solutions containing 10, 25, 50, and 100 mg (833, 2082, 4163, and 8326 μM) DIC per kg water. The blank was the DIC in milli-Q water in equilibrium with ambient atmosphere which is calculated at 13.5 μM (Henry constant of $CO_2 = 3.38 \times 10^{-2}$ mole kg^{-1} atm $^{-1}$). The detection limit was set at three times that blank. For further analytical details see Siemens et al. (2012).

Metal contents were quantified with a Thermo Scientific SF-ICP-MS Element XR. Soon after a sample solution was taken it was acidified with ultra-pure HNO_3 (0.2 ml concentrated ultra-pure HNO_3 per 4.8 ml solution) to stabilize the metal species in solution. Prior to analysis the sample solutions were diluted further with 0.28 n ultra-pure HNO_3 by a factor of 10,000 or 20,000 (depending on the metal content expected in solution) in order to lower Fe and Mn in solu-

tion to concentrations between 1 and 25 ng/g. In addition, solutions were doped with 1 ng/g Sc to use Sc concentrations as internal standard. Iron and manganese concentrations were quantified against standard solutions with 1, 5, 10, and 25 ng/g Fe and Mn in the same HNO_3 matrix as the samples. The calibration solutions were prepared from commercial single element standards. Calibration curves derived from standard measurements had an $R^2 > 0.999$ for all elements. All standard solutions contained, in addition, 130 ng/g NaCl to match the ionic strengths of the unknowns. Samples were introduced into the plasma by a double-pass glass spray chamber (lower part cyclonic, upper part Scott-type) and a MicroMist nebulizer (uptake rate $\sim 100 \mu L \text{ min}^{-1}$). The Ar sample gas flow was set at 1.2 L min^{-1} . Isotopes quantified were ^{45}Sc , ^{55}Mn , ^{56}Fe , and ^{57}Fe by measuring eight samples per peak (sample time 10 to 20 ms) and 80 cycles in total (20 runs with 4 passes). Measurements were done in medium resolution ($m/\Delta m > 4000$). Data reduction included a correction for background signals (less than 1% for all measured elements) and signal drift. Subsequently all measured Fe and Mn concentrations were corrected to match the internal Sc concentration (1 ng/g Sc).

Precipitates of the modern oxidized seawater experiments (largely aragonite) were characterized by standard XRD powder diffraction using a Bruker X-ray powder diffractometer (CuK_{α} radiation). The internal standard was metallic Si. Precipitates from reduced Fe^{2+} bearing seawater were sampled with a thin-walled glass syringe and analyzed with confocal Raman spectroscopy through the walls of the glass syringe. Raman shifts were measured with a high-resolution Jobin Yvon HR800 Raman system using a He-Ne (632 nm) laser as excitation source. The laser was focused through a 10 times objective lens with a numerical aperture of 0.4. The laser energy was about 7 mW on the sample surface. Raman signals were collected five times for 60 s in 180° backscattering geometry. The scattered Raman light was dispersed by a grating of 1800 grooves per mm, after having passed a 100 μm entrance slit and a 1000 μm confocal hole. The spectral resolution with these adjustments was about 1.8 cm^{-1} in the frequency range of interest, as determined empirically by the widths of Ne lines.

3. THE CARBONATE SYSTEM IN MODERN SEAWATER

Carbonate minerals that may precipitate from modern seawater are aragonite and Mg-bearing calcite. These phases are only stable when

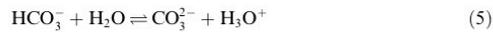
$$\Omega_{\text{arg, cal}} \geq [Ca^{2+}] \times \frac{CO_3^{2-}}{K_{\text{SP arg, cal}}} \quad (1)$$

where Ω is the saturation degree of the solution with respect to aragonite or calcite, $[Ca^{2+}]$ and $[CO_3^{2-}]$ the concentrations of the species in solution, and K_{SP} the stoichiometric equilibrium constant of the $CaCO_3$ phase (cf. Mucci, 1983; Andersson, 2014). Water is saturated with $CaCO_3$ when $\Omega \geq 1$. The Ω_{arg} of Aegean seawater is ~ 3 , and Ω_{cal} around 7.

In modern seawater the concentration of CO_3^{2-} in Eq. (1) is a function of CA and the pCO_2 of the atmosphere that is in exchange equilibrium with seawater. The first parameter, CA, quantifies the concentration of inorganic carbon (DIC) introduced into ocean water by the long-term carbon cycle, mostly by continental runoff and submarine hydrothermal activity (Berner, 1992). The second parameter, atmospheric pCO_2 , determines the carbon speciation in seawater, through the equilibria:



and



where CO_2, aq is physically dissolved CO_2 and H_2CO_3 carbonic acid. When the pCO_2 increases H_3O^+ is produced, causing the $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$ ratio, Ω , and pH to fall. On a short term, rising pCO_2 acidifies seawater (Caldeira and Wickett, 2000; Doney et al., 2009) and destabilizes carbonate minerals, first aragonite then calcite (which is contrary to the notion of Ohmoto et al. (2004) that elevated CO_2 would have stabilized siderite in Archean seawater). On the longer term though the relations between pCO_2 , CA, and Ω are more complex: with time, elevated atmospheric CO_2 increases surface weathering rates and promotes the influx of Ca^{2+} and CA into seawater, ultimately raising Ω until CaCO_3 phases are re-stabilized (Berner, 1992).

Results of the equilibration experiments are compiled in Figs. 1 and 2 and Table 1. As predicted by Eqs. (2) to (4) the pH fell as the CO_2 content of the gas phase was increased (Fig. 1A). Over much of the CO_2 ppmV range covered here measured pH agreed well with the pH calculated thermodynamically using PHREEQC (Parkhurst, 1995). Carbonate alkalinity (CA) stayed constant over a wide range of CO_2 (white region in Fig. 1B) again as predicted by theory (Zeebe and Wolf-Gladrow, 2001). Only at very low and very high pCO_2 were deviations noted from theory, as follows: below a CO_2 content of ~ 150 ppmV the $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$ ratio and Ω_{arg} were so high in Aegean seawater that aragonite was precipitated (Fig. 2A) extracting CA from the solution in the form of CaCO_3 ; and above ca. 50,000 ppmV the H_3O^+ anion became so abundant (and pH so low) that charged carbon species derived from the long-term carbon cycle were neutralized to CO_2, aq and extracted in the form of gaseous CO_2 by the gas (grey shaded areas in Fig. 1B).

We have sampled aliquots of the solutions at each pCO_2 and analyzed them for DIC (Fig. 2B). With increasing CO_2 , DIC increased as expected although the actual dependence between pCO_2 and DIC was found surprisingly small. While the CO_2 of the gas phase was increased from <10 to 1,000,000 ppmV by a factor of $>100,000$ (Table 1) the DIC in the equilibrium seawater only increased by a factor of 15. The reason for this apparent disparity is that a large proportion of the DIC in Aegean seawater is long-term DIC ($\sim 80\%$ at ambient atmospheric CO_2) that was entrained by continental runoff in the form of HCO_3^- . In

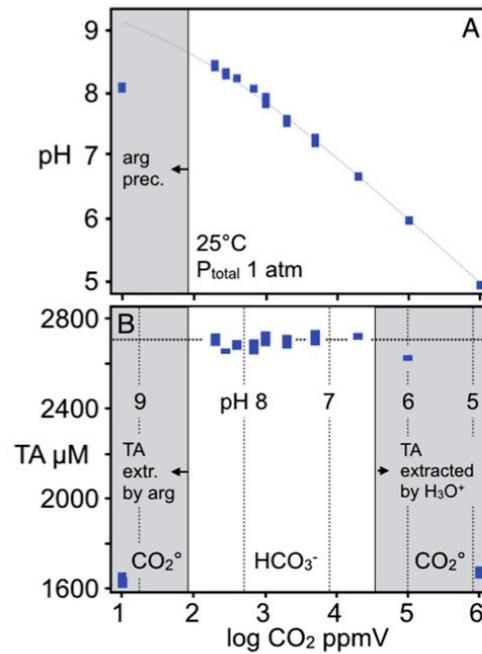


Fig. 1. Aegean seawater exposed to $\text{N}_2:\text{O}_2$ (80:20) gas mixtures with variable CO_2 contents. A - pH as a function of CO_2 in the equilibrium gas phase; the dashed line represents pH values calculated with PHREEQC (Parkhurst, 1995), symbol lengths reflect two standard deviations of the mean (cf. Table 1); the low pH experiment at <10 ppmV lost CA and DIC by aragonite precipitation. B - total alkalinity (TA) of Aegean seawater titrated with 0.1 n HCl while each water sample was kept in exchange equilibrium with its respective equilibrium pCO_2 . Contours are the pH values of Table 1 and Fig. 1A. White region denotes the pCO_2 range within which TA is independent of the gas composition ($\sim 2700 \mu\text{M}$; Schneider et al., 2007), where HCO_3^- is the most abundant species. Grey shaded areas discriminate the pCO_2 (pH) regions where TA is extracted: below ~ 150 ppmV CO_2 (CO_3^{2-} most stable) by aragonite, and above $\sim 50,000$ ppmV CO_2 by exchange of CO_2 with the gas phase (see text).

terms of concentration (not speciation) this long-term DIC is independent of the pCO_2 of the atmosphere. Therefore its concentration cannot be influenced by short-term variations in atmospheric pCO_2 and cannot be extracted - unless the CO_2 of the gas phase is so high ($>50,000$ ppmV) that long-term bicarbonate can be neutralized to CO_2, aq , or so low ($<150 \mu\text{atm}$) that CO_3^{2-} is extracted in the form of aragonite (grey-shaded regions in Fig. 2B). A similar situation is noted with respect to sulfate (SO_4^{2-}) in seawater: the concentration of that anionic complex is also decoupled from the SO_2 partial pressure of Earth's atmosphere and controlled entirely by sulfide and sulfate weathering rates on continental surfaces and hydrothermal cycling of seawater through rocks of the ocean floor.

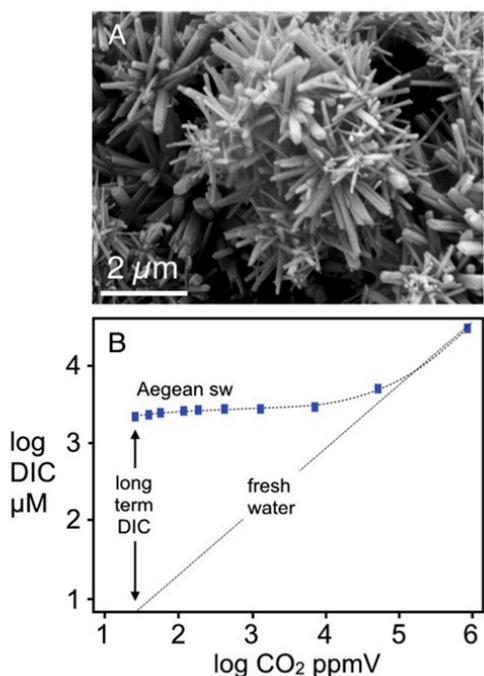


Fig. 2. Aegean seawater exposed to $N_2:O_2$ (80:20) gas mixtures with variable CO_2 contents. A - secondary electron image at 20 kV and 1 nA of aragonite aggregates precipitated from Aegean seawater while the solution was reacted with <10 ppmV CO_2 . The precipitates form aggregates of aragonite needles radially arranged around a nucleus, vaguely reminiscent of the cores of $CaCO_3$ ooids. B - dissolved inorganic carbon (DIC) as a function of the CO_2 content of the gas phase (blue symbols). No datapoint for <10 ppmV CO_2 because seawater exposed to that pCO_2 loses DIC by precipitating aragonite (Fig. 1B). The dashed line illustrates for comparison the DIC of pure H_2O , calculated with the Henry constant K_H (3.38×10^{-2} mole kg^{-1} atm $^{-1}$) of eqn. (2). The long-term DIC in Aegean seawater is given by the difference in DIC between seawater and that of pure water (arrow) at any given pCO_2 .

The significance of these experiments lies in the fact lowering - not increasing - CO_2 contents in an atmosphere helps to stabilize crystalline carbonate phases in water (Fig. 3), contrary to the thermodynamic analysis of Ohmoto et al. (2004). This is illustrated best by the trials at a $pCO_2 <10$ ppmV where aragonite was precipitated spontaneously from solution (Table 1). The experiments also reveal that extremely high pCO_2 as envisioned e.g. by Kasting and Ackerman (1986) may be problematic for ocean water chemistry. At a CO_2 content above ca. 50,000 ppmV, the dominant DIC species in seawater is CO_2 , and that species can easily exchange with atmosphere via Henry's law (Eq. (2)), lowering the CA of seawater (Fig. 1B).

4. THE CARBONATE SYSTEM IN AN ARCHAIC SEAWATER PROXY

4.1. Reaction of Fe^{2+} bearing artificial seawater with a reduced gas

A suitable way to understand how the cations Fe^{2+} and Mn^{2+} behave in the seawater proxy is to monitor with time the evolution of pH and Eh during water-gas equilibration. In Fig. 4 we show a typical time series experiment with 200 ppm Fe^{2+} in solution, reacted with 5000 ppmV CO_2 in the reduced $N_2-CH_4-H_2$ gas phase. The relevant events are marked along the curves (points 1 to 7). Because Eh and pH are dependent variables we display the redox potential as ΔEh by normalizing measured Eh to the minimum possible Eh (i.e., H_2O in equilibrium with 1 atm H_2 , $pO_2 = 10^{-83}$ atm) at the respective pH. The normalization equation is $\Delta Eh = Eh_{measured} + 0.059 \times pH$, and ΔEh is given in mV. The normalization allows proton and electron activities to be considered independently of each other although in reality the two parameters are anti-correlated.

Point 1 in Fig. 4A at a ΔEh of ~ 880 mV marks the addition of the reduced gas phase to the solution. Within minutes the ΔEh fell to 480 mV (point 2). We suggest that with exposure to the oxygen-free gas, physically dissolved $O_{2,aq}$ was purged. Following a ΔEh minimum, a steady state ΔEh of around 700 mV was reached. At point 3, after 23 h, 200 ppm Fe^{2+} were added to the reaction vessel in the form of $FeCl_2$ powder. In response ΔEh dropped instantly to less than 50 mV (point 4) and soon after approached a minimum close to the lowest possible ΔEh of zero (point 5). Apparently, electrons were supplied to the solution by oxidation of Fe^{2+} . The ferric/ferrous ratio in solution at that point is calculated with the Nernst equation at 1.9×10^{-13} . Minutes after $FeCl_2$ addition, the solution became turbid by flocculating a darkish green solid phase. In response the ΔEh increased slightly but remained within the ΔEh field where Fe^{2+} is the dominant aqueous species. At point 6 the magnetic stirrer was turned off. The gas inlet was raised to the headspace of the vessel to allow the precipitate to settle. The ferric/ferrous ratio in solution at that point was 2.2×10^{-10} . The experiment was terminated after 70 h (point 7) after which solution and precipitate were sampled.

Following exposure to the gas phase the pH of the solution (Fig. 4B) dropped within an hour to around 7.5 (point 2). Apparently the CO_2 of the gas (5000 ppmV) was hydrolyzed liberating protons to the solution (Eq. (4)). Methane and H_2 are not likely to be pH sensitive as these species do not hydrolyse in water. This was ascertained by exposing modern seawater to reduced $N_2-CH_4-H_2$ and oxidized N_2-O_2 gases with the same pCO_2 (5000 ppmV), and the pH was found identical. The slight drop in pH (to point 4) is thought to record a short-lived departure from equilibrium when $FeCl_2$ was added. With the onset of solid phase precipitation a slight but steady decrease in pH was recorded. We assume (and confirm below) that the solid extracted the anionic species CO_3^{2-} , perhaps in addition to some HCO_3^- . After the magnetic stirrer was turned off and the gas inlet raised to the headspace (point 6) the pH remained stable until at point 7 the experiment was terminated.

Table 1

Experiments with modern seawater and an oxidized N₂:O₂ (80:20) gas with variable CO₂ (in ppmV). Averages ±2 sigma, in parentheses the number of trials or aliquots analyzed for the respective parameter. n/a not analyzed, n.d. not determined, n.c. not calculated, d.l. detection limit, μM is μmole kg⁻¹. Carbon speciations calculated from TA and pH with the stoichiometric equilibrium constants of [Miller et al. \(2006\)](#). For details see text.

pCO ₂ μatm	pH values n runs	Total alkalinity μmole kg ⁻¹	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻ μmole kg ⁻¹	CO _{2,aq}	Total DIC μmole kg ⁻¹
<10	>9 (see text)	1630 ± 30 (3)	n/c	n/c	n/c	1974 ± 27 (11)
200	8.44 ± 0.03 (5)	2714 ± 28 (3)	1798	461	5	2263 ± 19 (9)
280	8.3 ± 0.02 (4)	2631 ± 5 (2)	2019	375	8	2400 ± 8 (11)
400	8.21 ± 0.02 (3)	2687 ± 14 (3)	2177	329	10	2515 ± 16 (36)
700	8.08 ± 0.01 (3)	2634 ± 29 (3)	2392	268	15	2674 ± 38 (9)
1000	7.87 ± 0.07 (10)	2717 ± 24 (6)	2510	174	26	2708 ± 38 (6)
2000	7.55 ± 0.04 (4)	2690 ± 24 (4)	2587	87	55	2727 ± 61 (6)
5000	7.24 ± 0.05 (5)	2732 ± 39 (2)	2642	44	115	2800 ± 78 (6)
20000	6.66 ± 0.01 (4)	2714 ± 7 (11)	2639	13	437	3087 ± 29 (6)
100000	5.97 ± 0.02 (5)	2618 ± 6 (10)	2788	4	2263	5054 ± 52 (6)
1E+06	4.94 (1)	1666 (1)	3148	2	27,384	30,530 ± 300 (3)

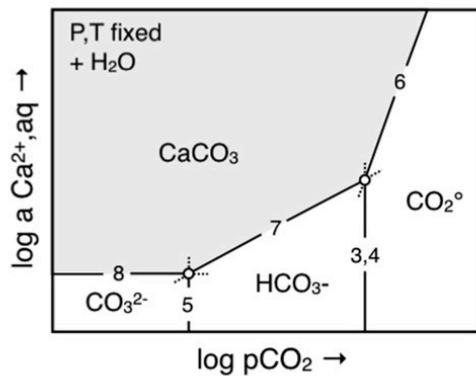


Fig. 3. A Schreinemaker's analysis of the Ca-C-H-O system to illustrate that CaCO₃ is most stable at low pCO₂ and high pH. Equilibria (3) to (5) limit the stability fields of CO_{2,aq}, HCO₃⁻, and CO₃²⁻ and are given in the text. Equilibria limiting the CaCO₃ stability field (shaded in grey) are Ca²⁺ + 3H₂O + CO₂ = CaCO₃ + 2H₃O⁺ (6); Ca²⁺ + HCO₃⁻ + H₂O = CaCO₃ + H₃O⁺ (7); and Ca²⁺ + CO₃²⁻ = CaCO₃ (8). The pH/Ca²⁺ combinations at the two invariant points [CO₃²⁻] and [CO₂] are 6.3 pH/9.3 × 10⁵ μM and 10.3 pH/5.4 × 10³ μM respectively, calculated with PHREEQC for modern seawater. The diagram shows that at given Ca²⁺ increasing pCO₂ tends to destabilize crystalline CaCO₃ and likely other CO₃²⁻ bearing solids potentially stable in modern and ancient seawater (cf. Eq. (1)).

4.2. Reaction of Mn²⁺ bearing seawater with a reduced gas

In the Mn²⁺ bearing experiments changes in ΔEh and pH over time were more subtle ([Fig. 5](#)). After the gas flow was turned on (point 1) a drop in ΔEh to ~520 mV was noted (point 2). After 23 h 200 ppm Mn²⁺ were added in the form of MnCl₂ (point 3) but in contrast to FeCl₂ addition no significant response in ΔEh was noted ([Fig. 5A](#)). The standard reduction potential (E°) of the Mn³⁺ + e⁻ = Mn²⁺ equilibrium is 1510 mV, i.e. well outside the scale

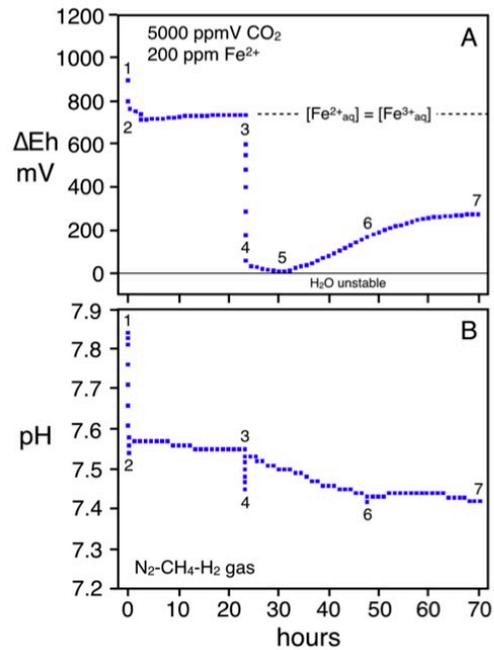


Fig. 4. Reaction progress with respect to ΔEh and pH within a solution with 200 ppm Fe²⁺ equilibrated with 5000 ppmV CO₂ (in N₂-H₂-CH₄ matrix). For numbers along the curves refer to text. Along the ferric-ferrous equiline defined by Fe³⁺ + e⁻ = Fe²⁺ the concentrations of the aqueous species are identical (E° = 770 mV) (see also [Fig. 5](#)). Ferric/ferrous ratios in solution are: 1.9 × 10⁻¹³ at point (5), 2.2 × 10⁻¹⁰ (6), 1.1 × 10⁻⁸ (7).

of [Fig. 5A](#), so at the time of MnCl₂ addition the solution was already so reduced that practically no Mn²⁺ was oxidized to Mn³⁺. Soon after Mn²⁺ addition a whitish solid was starting to precipitate, again not evident in the ΔEh

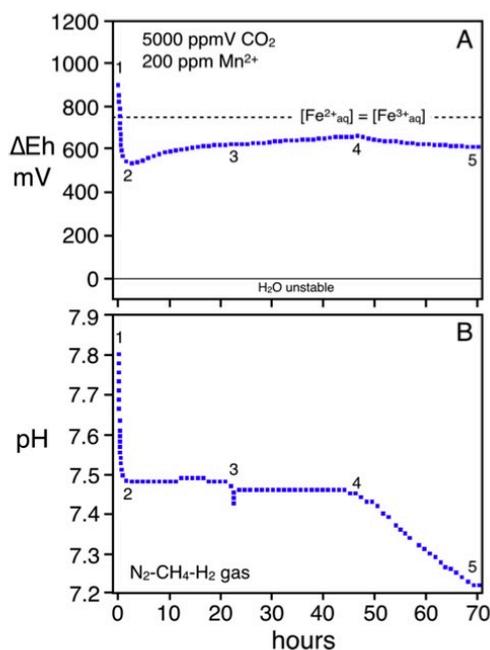


Fig. 5. Reaction progress with respect to ΔEh and pH within a solution with 200 ppm Mn^{2+} equilibrated with 5000 ppmV CO_2 (in N_2 - H_2 - CH_4 matrix). For numbers along the curves refer to text. The Mn^{3+}/Mn^{2+} ratios in solution are: 3.8×10^{-16} at point (3), 2.7×10^{-15} (4), and 3.8×10^{-16} (5).

profile. At point 4 after around 46 h, the magnetic stirrer was turned off and the gas inlet lifted to the headspace to allow precipitates to settle. In response ΔEh started to fall very slightly until at point 5 the precipitate had cleared from solution.

In the corresponding pH profile (Fig. 4B) we also noted a drop in pH (to point 2) as the CO_2 bearing gas phase was turned on. The addition of $MnCl_2$ at point 3 had little resolvable effect on pH other than causing a short-lived drop. After the magnetic stirrer was turned off and the gas inlet removed from solution (point 4) a slight but steady pH drop by 0.25 units was noted. That was not evident in the respective Fe^{2+} experiments.

Three observations emerge from the time dependent reaction curves. First and most important, the ΔEh can be kept within the stability field of Fe^{2+} for as long as an experiment runs, against the sharp chemical potential gradient in μO_2 imposed upon the vessel by the ambient atmosphere. Second, Mn^{2+} bearing solutions were systematically more oxidized than ferrous iron bearing solutions. And third, phase precipitation lowered the pH in both the Fe^{2+} and Mn^{2+} bearing solutions (albeit to different degrees) suggesting that pH active anionic species were extracted from solution.

4.3. Residual solution composition after phase precipitation - carbonate alkalinities

After an experiment was completed solution aliquots were siphoned off, titrated for residual CA, and analyzed for residual Fe^{2+} and Mn^{2+} in solution. A total of 37 experiments were performed (Table 2) with 50, 100, 200 and 500 ppm Fe^{2+} or Mn^{2+} in solution and <10, 1000, and 5000 μatm CO_2 in the reduced CH_4 - H_2 bearing N_2 gas phase. Several experiments were repeated under identical conditions. Many solutions were titrated and analyzed several times to derive robust averages. Where we have only one analysis or one titration, error bars were set to 10% relative. The initial carbonate alkalinities (CA) were identical in all experiments set at 4500 μM .

Figs. 6 and 7 show the effect of phase precipitation on the CA for different initial metal contents in solution and CO_2 in the gas phase. To facilitate a comparison we show the extraction of CA in % relative to the initial CA (4500 μM) for three different pCO_2 (<10, 1000, and 5000 ppmV). The higher the initial metal concentration and the lower the CO_2 content of the gas, the more efficient the extraction of CA with the precipitation of a solid phase. We may also deduce that the major anion extracted must be CO_3^{2-} : at near-zero CO_2 when CO_3^{2-} is at its maximum, almost 90% of the initial CA were extracted by phase precipitation. By contrast, at 5000 ppmV CO_2 where CO_3^{2-} is a minor species, extraction efficiency of CA had dropped to 10%. It was also observed that more CA is extracted when the metal cation in solution is Mn^{2+} , most evident at high Mn^{2+} contents. We may infer (and later substantiate) that the solids precipitated must have been either carbonates or must have contained high concentrations of the CO_3^{2-} anion within their molecular structures.

4.4. Residual solution after phase precipitation - metal concentrations

Precipitation of the solid phases also lowered the concentrations of the Fe^{2+} and Mn^{2+} cations in solution (Figs. 8 and 9). As with CA, metal cation extraction was most efficient when a solution was reacted with a near-zero CO_2 (<10 ppmV) gas. Mass balance constraints demand that the depletion should be most efficient when the initial concentration of the metal cation is at its lowest (i.e., 50 ppm) which is what is observed. Overall, at identical conditions the extraction of Fe^{2+} was found slightly more efficient than the extraction of Mn^{2+} . The amount of metal species extracted by phase precipitation is apparently limited by the concentration of the CO_3^{2-} anion in solution which is a function of the CO_2 content of the gas (Eq. (2)–(5)).

4.5. Characterization of the solid precipitates

Three methods were used to characterize the nature of the solid precipitates; by balancing metal species and CA extracted from solution by phase precipitation, by titrating the solution with dilute HCl plus solid in suspension, and by analyzing the solids using Raman spectroscopy.

Table 2

Experiments with the seawater proxy and a reduced $N_2:CH_4:H_2$ gas phase with <10, 1000, and 5000 ppmV CO_2 . Initial CA for all experiments 4500 μM . pH values are prior to metal addition and after sampling. Ranges given are minimum and maximum concentrations, in brackets the number of analyses. Concentrations in CA and metal in solution were determined with different trials at identical conditions. For details see text.

CO_2 ppmV	Fe ppm	Mn ppm	CA remaining μM	CA extracted %	Metal remaining ppm	Metal extracted %	pH (metal addition)	pH (sampling)
<10	50	–	3278 ± 65 (2)	27.2 ± 1.4	2.3	95.4	9.3	9.1
<10	100	–	2418 ± 370 (6)	46.3 ± 18	2.8	97.2	9.3 ± 0.2 (6)	8.75
<10	200	–	1121 ± 120 (2)	75.1 ± 3	29.9 ± 0.1 (2)	85	9.2	7.83
<10	500	–	600 ± 380 (3)	86.7 ± 8.7	218	56.4	9.36	6.96
1000	50	–	4094 ± 53 (2)	9.0 ± 1.2	26	48	8.2	8.04
1000	100	–	3920 ± 87 (2)	12.9 ± 2	49 ± 0.5 (2)	51	8.15	7.96
1000	200	–	3252 ± 16 (2)	27.7 ± 0.8	88	56	8.23	7.89
1000	500	–	1615 ± 50 (2)	64.1 ± 1.1	262	47.6	8.26	7.86
5000	50	–	4135	8.1	25.5	49	7.65	7.57
5000	100	–	4061 ± 310 (2)	9.8 ± 6.8	59.5	40.5	7.58	7.54
5000	200	–	4105	8.8	117	41.5	7.56	7.42
5000	500	–	4023	10.6	277	44.6	7.54	7.12
<10	–	50	2889	35.8	1.1	97.8	8.7	8.66
<10	–	100	1307	71	8.1	91.9	9.18	9.17
<10	–	200	809	82	124	38	9.04	7.53
<10	–	500	276	94	436	12.8	9.4	8.51
1000	–	50	4113	8.6	49.7	88	8.16	8.14
1000	–	100	2518	44	62	38	8.24	7.75
1000	–	200	1965	56.3	119	40.5	8.24	7.57
1000	–	500	883	80.4	352	29.6	8.23	7.48
5000	–	50	4335	3.7	40	20	7.56	7.57
5000	–	100	4261 ± 16 (2)	5.3 ± 0.4	81 ± 19 (2)	19	7.9 ± 0.3	7.66 ± 0.1
5000	–	200	4253	5.5	196	2	7.5	7.2
5000	–	500	2657 ± 684 (2)	41 ± 17	461	7.8	7.52	6.9

4.5.1. By mass balance

Table 3 balances the extraction of Fe^{2+} against CA in solutions reacted with near-zero (<10 ppmV) CO_2 . If the precipitated phase was siderite each Fe^{2+} should have extracted one CO_3^{2-} ion. Since carbonate alkalinity CA is defined as $[HCO_3^-] + 2 \times [CO_3^{2-}] - [H_3O^+]$ the Fe^{2+}/CA molal ratio of the solid precipitate(s) derived from residual CA and metal contents should ideally be 0.5 if the precipitate was siderite. Instead we observe an Fe^{2+}/CA molal ratio higher than 0.5 (column 5 in Table 3) and a steady increase in that ratio as the initial Fe^{2+} added to the solution was increased. Obviously, less CO_3^{2-} was extracted on a molal basis than would have been necessary to match the $FeCO_3$ formula and the depletion in Fe^{2+} . The solid could be a ferrous hydroxide with adsorbed carbonate known as green rust (cf. Drissi et al., 1995; Appelo et al., 2002; Halevy et al., 2017). Alternatively it could be polyphase and include siderite plus a range of ferrous iron phases that extracted HCO_3^- and CO_3^{2-} as well as some OH^- . Given that the ferric/ferrous ratio in solution was extremely low during phase precipitation (cf. Fig. 4) it is not likely that the precipitate contained ferric iron in its molecular structure.

For the Mn^{2+} experiments under identical conditions, the respective mass balance (Table 4) is more straightforward. For low initial Mn^{2+} (50 and 100 ppm in column 1 in Table 4) the Mn^{2+}/CA molal ratios calculated for the solid phase (column 5 in Table 4) match the stoichiometry of crystalline $MnCO_3$ rather well, but as Mn^{2+} was increased and the extraction of CA became more efficient,

the Mn^{2+}/CA molal ratio fell. No explanation is apparent other than in addition to $MnCO_3$, phases may have been stabilized that carried more anions per Mn^{2+} than $MnCO_3$ (e.g. $Mn(OH)_2$). The final pH values of the Mn^{2+} bearing solutions (column 7 in Table 4) were above those of the Fe^{2+} bearing experiments, so at given CA the residual CO_3^{2-}/HCO_3^- molal ratio (after phase precipitation) must have been higher. On a percentage basis extraction of Mn^{2+} was less efficient at given pCO_2 (here < 10 μatm) than that of Fe^{2+} . Apparently, setting all parameters (pH, Eh, CA, metal concentration) equal, the Mn^{2+} hydrate appears more stable in solution than the Fe^{2+} hydrate.

4.5.2. By titration

A second, albeit qualitative way to characterize the solid is by titrating a solution with dilute HCl while the solids are still in suspension. If a solid extracted CO_3^{2-} and OH^- these anions should be liberated when the solid is exposed to HCl (Fig. 10). Following the stepwise addition of HCl a sudden increase in pH was noted at 900 μl HCl, from 5.5 to 6.2. At the same time the solid disintegrated visibly. Apparently anionic species were released from the solid that consumed H_3O^+ . The only pH active anions that could have been liberated are CO_3^{2-} and HCO_3^- (possibly minor OH^-) but the proportions in these anions remain unconstrained.

4.5.3. By Raman spectroscopy

A third way to characterize the precipitates is by Raman spectroscopy. For the ferrous/ferric iron precipitate that

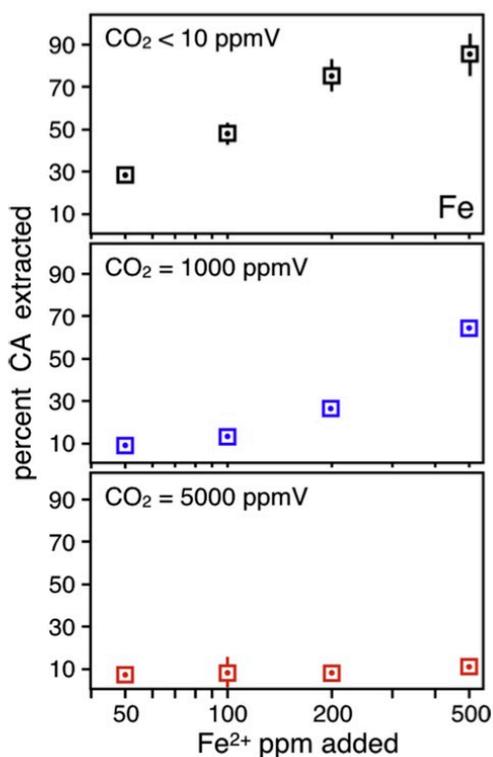


Fig. 6. Extraction from solution of carbonate alkalinity (CA) in percent relative to initial CA (4500 μM) by the precipitation of the ferrous iron phase. The higher the initial Fe^{2+} content of the solution and lower the CO_2 content of the equilibrium gas phase, the higher the percentage of CA extracted.

was not without problems. As soon as the Fe phases were exposed to ambient atmosphere, a color change was noted from dark-green to reddish-brownish that we attribute to the oxidation of ferrous to ferric iron. For this reason Raman spectra of the Fe^{2+} bearing precipitates had to be acquired through the walls of the glass syringes as detailed in Section 2.4.

Raman spectra acquired that way are shown in Fig. 11A. The precipitates from Fe^{2+} bearing solutions appear to be amorphous. There is a vibration at 1070 cm^{-1} that we attribute to $\nu_1(\text{CO}_3)$ within an amorphous structure. Vibrations typical of the siderite standard 040034, at 1086.5 cm^{-1} (Rividi et al., 2010; Lafuente et al., 2015) were not detected. Another diffuse vibration is noted at 1047 cm^{-1} that cannot be allocated to any substance or species in solution. Note that measuring Raman shifts through glass walls may have their limitations. Nonetheless, it is evident that the solid is not crystalline siderite but rather consists of amorphous carbonate bearing iron phases.

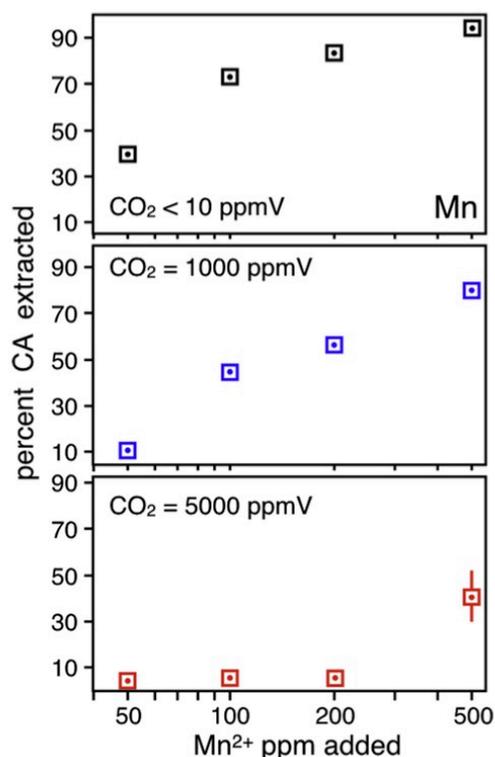


Fig. 7. Extraction from solution of carbonate alkalinity (CA) in percent relative to initial CA (4500 μM) by the precipitation of MnCO_3 . The higher the initial Mn^{2+} content of the solution and the lower the CO_2 content of the equilibrium gas phase, the larger the percentage of CA extracted.

Sampling the precipitates of the Mn^{2+} bearing experiments and analyzing them with Raman spectroscopy was more straightforward. No optical change was noted when the Mn precipitates were exposed to ambient atmosphere. Hence Raman spectra could be taken directly on the solids. One phase detected was crystalline rhodochrosite MnCO_3 (Fig. 11B) readily identified by the vibrations at 718 and 1085.5 cm^{-1} (Lafuente et al., 2015). The mass balance calculation in Table 4 for 50 and 100 ppm Mn^{2+} in solution confirms this (Mn^{2+}/CA ratios ~ 0.5). We do not rule out though that in addition to crystalline rhodochrosite, amorphous complexes were precipitated especially from solutions with higher initial Mn^{2+} and lower residual Mn^{2+}/CA (cf. Table 4).

5. DISCUSSION

Three important observations emerge from our experiments. (1) No crystalline siderite was precipitated from Fe^{2+} bearing seawater solutions; the primary phases stabi-

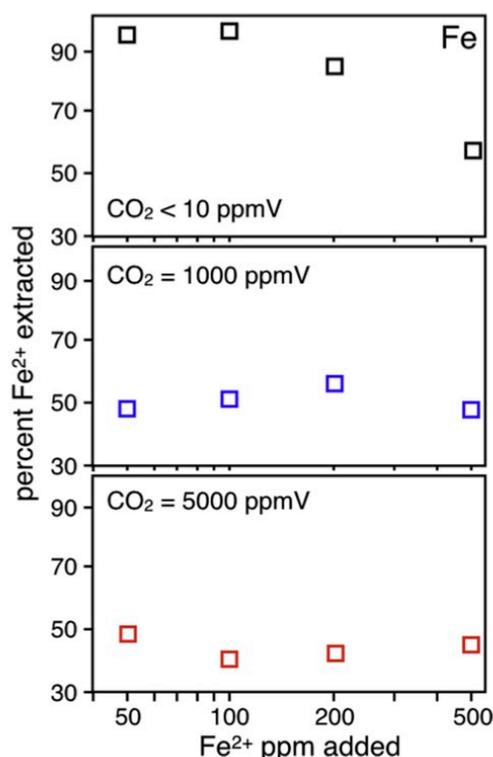


Fig. 8. Extraction of Fe²⁺ from solution in percent as a function of the CO₂ content of the gas phase. The lower initial Fe²⁺ and CO₂ partial pressure, the higher the percentage of Fe²⁺ extracted.

lized were amorphous carbonate bearing Fe²⁺ enriched hydrates. (2) The extraction from solution of Fe²⁺ and CA by a solid phase is most efficient at low pCO₂ and high pH when CO₃²⁻ is a major carbon species in solution. At <10 ppmV CO₂ extraction efficiency of Fe and CA was around 80 to 90 % while at 5000 ppmV CO₂ extraction efficiency fell to below 10% (Figs. 6–9). High pCO₂ (>40,000 ppmV) as postulated for Archaean atmospheres (Ohmoto et al., 2004) would have opposed the precipitation of Fe bearing carbonate phases from seawater or any other carbonate phase for that matter (cf. Fig. 3). And (3) if phase precipitation was mediated by the pCO₂ of the atmosphere it would have been difficult (if not impossible) to precipitate only iron bearing phases while leaving Mn²⁺ in solution undepleted. Had the pCO₂ of the atmosphere played a role, pre-GOE Superior-type BIF sequences would be enriched worldwide in both iron and manganese. That is not generally observed.

5.1. Siderite - a primary phase and a pCO₂ sensor?

It was not possible to stabilize crystalline siderite in an Fe²⁺ bearing seawater proxy as a primary phase in the

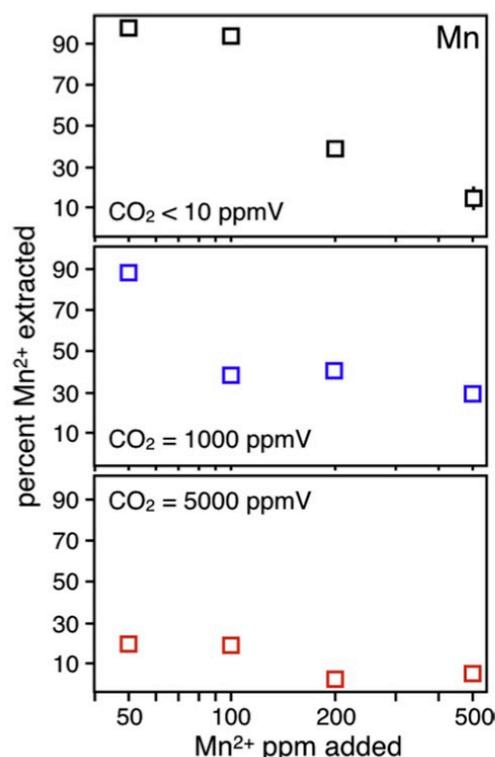


Fig. 9. Extraction from solution of Mn²⁺ in percent as a function of the CO₂ content of the gas phase. The lower initial Mn²⁺ and CO₂ partial pressure, the higher the percentage of Mn²⁺ extracted.

compositional ranges investigated here, neither at high nor at low pCO₂. Instead, the solid Fe²⁺ enriched precipitate was amorphous. We had no means of identifying the actual molecular structures or compositions because the precipitates proved highly unstable at ambient atmosphere. Based on mass balance considerations though we consider it likely that they were ferrous iron hydroxy carbonates close in composition to those documented by Drissi et al. (1995), Appelo et al. (2002) and Halevy et al. (2017) but not crystalline siderite.

Even thermodynamically, it is difficult to stabilize siderite in seawater. Fig. 12 shows the stability fields of siderite in Eh-pH space for 400 and 40,000 ppmV CO₂. The iron content in solution chosen was 5 ppm (Eugster and Chou, 1973). The diagrams confirm that increasing pCO₂ enlarges the stability field of siderite as predicted by Ohmoto et al. (2004); however, at the same time increasing pCO₂ shifts the pH of the seawater to more acidic conditions, from 8.1 at ambient atmospheric CO₂ (400 ppmV) to 6.4 at 40,000 ppmV CO₂ (Fig. 1). Hence, if the pH of the water was imposed by the carbonate equilibria (2) to (5), as today, seawater will always lie *outside* siderite stability by around 2

Table 3
Mass balance between Fe²⁺ and CA content after phase precipitation for a CO₂ < 10 ppmV.

Fe added ppm	Fe extracted ppm	Fe extracted μM	CA extracted μM	Fe ²⁺ /CA molal ratio of precipitate	Initial pH prior to metal addition	Final pH (solid precipitated)
50	47.7	854	1222	0.70	9.31	9.13
100	97.2	1740	2062	0.84	9.29	8.55
200	170	3044	3380	0.90	9.17	7.83
500	282	5049	3900	1.29	9.36	6.96

Table 4
Mass balance between Mn²⁺ and CA content after phase precipitation for a CO₂ < 10 ppmV.

Mn added ppm	Mn extracted ppm	Mn extracted μM	CA extracted μM	Mn/CA molar ratio of precipitate	initial pH prior to metal addition	Final pH (solid precipitated)
50	49	892	1790	0.50	8.70	8.67
100	92	1675	3276	0.51	9.18	9.20
200	76	1384	3742	0.37	9.15	7.96
500	64	1165	4241	0.27	8.80	8.14

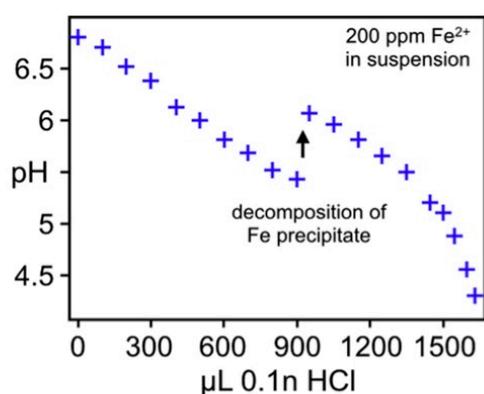


Fig. 10. Titration profile with 0.1 n HCl, of an Fe²⁺ bearing solution with ferrous iron-carbonate bearing precipitate in suspension; the increase in pH at ca. 900 μL HCl is taken to indicate that the solid phase, upon decomposition, liberated anions that neutralized H₃O⁺ to H₂O.

units in pH. The same is shown in Fig. 3, albeit for CaCO₃ in modern seawater.

Theoretically, there are ways to override these phase equilibria constraints. (1) The Feⁿ⁺ in solution could have been higher: with ~250 ppm Feⁿ⁺ the siderite stability would overlap seawater pH but that level of iron concentration seems unrealistic even for Archaean times. (2) The pH of Archaean seawater may not have been buffered by carbonate equilibria as today but then siderite could no longer be a pCO₂ sensor because the HCO₃⁻/CO₃²⁻ ratio would then be independent of pCO₂. (3) Siderite could have been stabilized by a higher alkalinity due to enhanced weathering rates in a high CO₂ world, but then BIF would be Mn²⁺ enriched (Section 5.3). The bottom line is that any Fe car-

bonate phase (including crystalline siderite) would have extracted from seawater Mn²⁺ in addition to ferrous iron, while pre-GOE BIF are poor in Mn (Pecoits et al., 2009).

5.2. Selective fractionation of iron from manganese

A question of central importance is how it was possible to enrich Fe in BIF so selectively when Archaean seawater was Mn²⁺ bearing. As detailed above, this would have been impossible, had the pCO₂ played a role in phase saturation (Ohmoto et al., 2004; Rosing et al., 2010). An efficient way of separating of Fe from Mn appears to be via redox potentials. The equilibrium Fe³⁺ + e⁻ = Fe²⁺ has a standard reduction potential E° of 770 mV, while E° for Mn³⁺ + e⁻ = Mn²⁺ is much higher, at 1550 mV. Hence, in an Archaean environment with a gradual increase in free oxygen in the atmosphere, Fe²⁺ would have been oxidized earlier in time than Mn²⁺ (cf. Anbar and Holland, 1992). The expectation is that, through time and up in stratigraphic sequence, Mn/Fe bulk ratios in BIF deposited around the GOE should have increased as more free oxygen became available. Indeed, in the Kungarra Formation, deposited around the GOE, Van Kranendonk et al. (2015) noted that Late Archaean BIF deposits grade upward into Proterozoic Mn-enriched ferruginous shales. A redox controlled separation of Fe from Mn is also noted in modern seawater around hydrothermal vents albeit on a lateral scale: iron precipitates proximal to the vent in the form of sulfide and ferrihydrite while Mn²⁺ is dispersed over wider lateral distances and accumulated in clayey sediments (Robertson, 1975; Boyle et al., 1990) or manganese nodules. From an electrochemical perspective it is immaterial whether Fe²⁺ was oxidized inorganically by upwelling of Fe²⁺ enriched seawater (Beukes and Klein, 1992; Klemm, 2000) or photochemically (Cairns-Smith, 1978; Anbar and Holland, 1992; Konhauser et al., 2007) or whether oxidation was mediated organically by bacteria (Konhauser et al., 2005; Planavsky et al., 2009; Posth et al., 2008, 2013; Bekker et al., 2014).

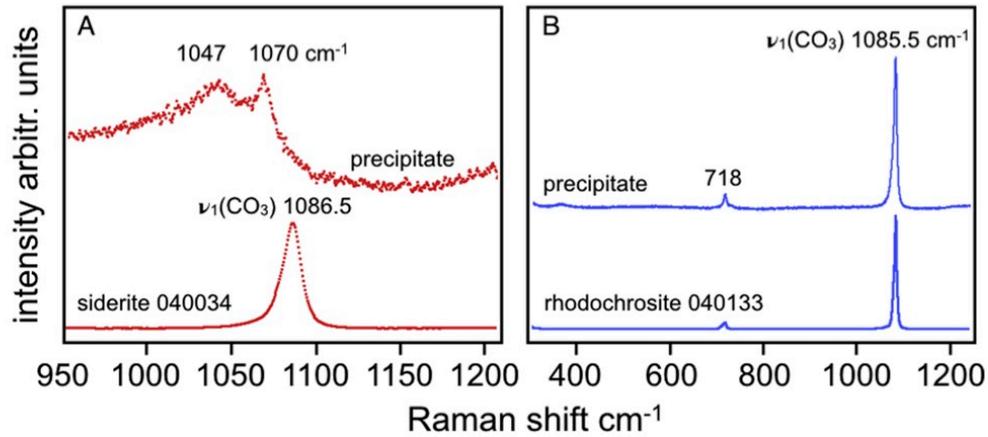


Fig. 11. Raman spectra of solid phases precipitated from solutions that were equilibrated with a reduced N_2 - CH_4 - H_2 gas containing <10 ppmV CO_2 . A – spectrum of the iron precipitate after the glass spectrum was subtracted. B – spectrum of the precipitate from Mn-bearing solutions. Reference spectra of siderite 040034 and rhodochrosite 040133 from Lafuente et al. (2015).

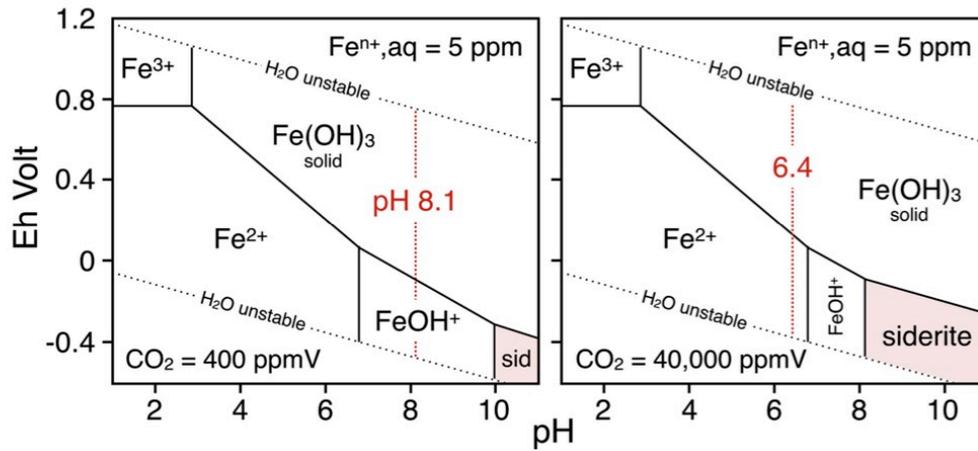


Fig. 12. Eh-pH diagrams of the system Fe-C-H-O for 5 ppm iron species in solution and two different CO_2 partial pressures. The $CO_{2,aq}$ in solution was calculated with $K_{H1} = 3.38 \times 10^{-2}$ mole kg^{-1} atm $^{-1}$. Solid phases are $Fe(OH)_3$ and siderite, all others are species in solution. The oxidized iron species $FeOH^{2+}$ and $Fe(OH)_2^+$ are omitted because their stability fields at 5 ppm Fe in solution are small and within an Eh-pH range not of interest for Archaean environments. The red lines mark the pH of seawater as deduced from Table 1 and Fig. 1A. Thermodynamic data from Faure (1991).

Electrochemistry will ensure that Fe^{2+} is extracted from water under more reduced conditions than Mn^{2+} .

5.3. Alkalinity of Archaean seawater

Perhaps we failed to precipitate siderite because our experimental CA in the seawater proxy (4500 μM) was too low? Principally, it is true that an elevated alkalinity would promote the precipitation of marine carbonate min-

erals. The central question though is whether siderite would have been stabilized as a result. We offer four direct and indirect arguments against that proposition. (1) The $\delta^{44/40}Ca$ isotope signatures of carbonate evaporites deposited from 2.7 to 1.9 Ga suggest that CA was not much different at that time to CA in modern seawater (Blättler et al., 2016). (2) The iron bearing phase that precipitates from Fe^{2+} bearing seawater is a ferrous hydroxy carbonate, not siderite. Thermodynamically, it is difficult to reconcile

how an elevated CA would have destabilized that phase, then stabilized siderite instead. (3) Had siderite been stabilized because of elevated CA, MnCO_3 would have been co-precipitated (cf. Figs. 6 and 8) and Archaean Superior type BIF would not be as Mn poor as they are (Pecoits et al., 2009). And (4) a much elevated CA triggered by higher CO_2 and enhanced weathering rates would have added Ca^{2+} and other cations to seawater, hence CaCO_3 carbonate layers should be expected to be common in BIF sequences.

Our experiments do not provide constraints on the alkalinity of Archaean seawater since CA was held constant in our experimental starting solutions. However, we do agree with Blättler et al. (2016) that no firm evidence exists for a highly alkaline ocean at late Archaean times, significantly more alkaline than the ocean water of today.

5.4. Origin of siderite micro layers in BIF

If siderite cannot be a primary marine phase, the amorphous ferrous carbonate hydrate may be a realistic precursor (Halevy et al., 2017), converted to siderite diagenetically. As detailed above though, siderite and BIF would then be enriched in Mn which is not generally observed (cf. Steinhöfel et al., 2010). We find it more convincing that the siderite micro layers outline former bacterial or algal mats (Walker, 1984; Becker and Clayton, 1972; Baur et al., 1985; Trendall, 2002; Posth et al., 2013), situated originally at the interface between seawater and the BIF sediment and converted to siderite by electron exchange between reduced organic carbon and ferric iron hydroxides (Halama et al., 2016). By their very nature, bacterial mats are stratiform (cf. Nofke, 2009) so siderite pseudomorphs after bacterial mats would also be stratiform, pretending only by their distribution within the stratigraphic columns that they were syngenetic in origin. Siderites in Superior-type BIF are depleted in ^{13}C (Ohmoto et al., 2004; Johnson et al., 2008) relative to inorganic CaCO_3 sediments precipitated within the same time interval (Baur et al., 1985), supporting that biogenic carbon contributed to their origin.

6. CONCLUSIONS

- (1) Liquid–gas equilibration experiments suggest that siderite in Superior type BIF was not a primary precipitate from Archaean seawater (Dauphas and Kasting, 2011; Reinhard and Planavsky, 2011). Siderite cannot be used as a proxy to constrain the pCO_2 of the equilibrium atmosphere at the time of Superior type BIF deposition.
- (2) The stable phases nucleating from an Fe^{2+} bearing reduced seawater proxy appear to be amorphous phases, not fully characterized here but suspected to be a ferrous iron hydroxy carbonate (cf. Appelo et al., 2002; Halevy et al., 2017). Contrary to the thermodynamic assessment by Ohmoto et al. (2004) for siderite, this phase has its greatest stability when the concentration of the CO_3^{2-} anion in water is at

its maximum, hence when the pCO_2 of the gas phase is low.

- (3) The CO_2 partial pressure of the Archaean atmosphere cannot have been a parameter of great importance to stabilize the precursor phases that contributed to Superior-type BIF. If that was so, Mn bearing phases would have been co-precipitated with Fe bearing phases. Superior-type BIF would not be as Mn poor as they are (cf. Pecoits et al., 2009). A selective enrichment in iron is plausible only if the principal phases contributing to BIF were Fe hydroxides and silica ooze, precipitated in a pH and pCO_2 regime within which the CO_3^{2-} ion was largely unstable. The $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ hydrate is stable to higher ΔEh (higher pO_2) than the $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ hydrate. In an environment with a gradually increasing oxidation potential (Holland, 2009) iron species are extracted from Fe-Mn bearing solution before Mn-bearing species are extracted. Banded iron formations deposited around the GOE should show a gradual increase in Mn with increasing stratigraphic height as free oxygen was accumulating in the atmosphere (cf. Van Kranendonk et al., 2015).
- (4) Indirectly the failure to precipitate siderite inorganically supports the notion that siderite micro layers in BIF may be secondary in origin, that they may have had organic precursors. We concur with Posth et al. (2013) and Halama et al. (2016) that they may be pseudomorphs of stratiform bacterial or algal mats, converted to siderite during diagenesis by electron exchange between reduced carbonaceous carbon and ferric iron. A stratiform distribution of siderite micro layers only pretends a syngenetic origin because, by their very nature, bacterial and algal mats are stratiform elements in sedimentary sequences.

ACKNOWLEDGEMENTS

We thank Georg Oleschinsky for assisting with the SEM work and Minh-Chi Tran-Thi for her help in analyzing seawater samples for DIC. Comments by Jim Kasting and an anonymous reviewer helped clarify many ideas expressed here. Careful editorial handling by Wolfgang Bach is greatly appreciated. The study was supported by the German Research Council through grant Ba 964/31 to C. Ballhaus.

REFERENCES

- Anbar A. D. and Holland H. D. (1992) The photochemistry of manganese and the origin of banded iron formations. *Geochim. Cosmochim. Acta* **56**, 2595–2603.
- Andersson A. J. (2014) The oceanic CaCO_3 cycle. *Treatise on Geochemistry*, second ed. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-08-095975-7.00619-7>.
- Appelo C. A. J., Van der Weiden M. J. J., Tournassat C. and Charlet L. (2002) Surface complexation of ferrous iron and carbonate on ferrihydrite and the mobilization of arsenic. *Environ. Sci. Technol.* **36**, 3096–3103.

- Bau M. and Dulski P. (1996) Distribution of yttrium and rare-earth elements in the Penge and Kuruman iron-formations, Transvaal Supergroup, South Africa. *Precamb. Research* **79**, 37–55.
- Bau M. and Möller P. (1993) Rare-earth element systematics of the chemically precipitated component in Early Precambrian iron formations and the evolution of the terrestrial atmosphere–hydrosphere–lithosphere system. *Geochim. Cosmochim. Acta* **57**, 2239–2249.
- Baur M. E., Hayes J. M., Studley S. A. and Walter M. R. (1985) Millimeter-scale variations of stable isotope abundances in carbonates from banded iron formations in the Hamersley Group of Western Australia. *Econ. Geol.* **80**, 270–282.
- Becker R. H. and Clayton R. N. (1972) Carbon isotopic evidence for the origin of a banded iron-formation in Western Australia. *Geochim. Cosmochim. Acta* **36**, 577–595.
- Bekker A., Planavsky N. J., Krapez B., Rasmussen B., Hofmann A., Slack J. F., Rouxel O. J. and Konhauser K. O. (2014) Iron formations: Their origins and implications for ancient seawater chemistry. In: *Treatise on Geochemistry*, second ed. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-08-095975-7.00719-1>.
- Berner R. A. (1992) Weathering, plants, and the long-term carbon cycle. *Geochim. Cosmochim. Acta* **56**, 3225–3231.
- Beukes N. J. and Klein C. (1992) Models for iron formation deposition. In *The Proterozoic Biosphere* (eds. J. W. Schopf and C. Klein). Cambridge Univ. Press, pp. 147–151.
- Blättler C. L., Kump L. R., Fischer W. W., Paris G., Kasbohm J. J. and Higgins J. A. (2016) Constraints on ocean carbonate chemistry and pCO₂ in the Archaean and Palaeoproterozoic. *Nature Geosci.* **10**, 41–45.
- Boyle J. F. (1990) The composition and origin of metalliferous sediments from the Troodos ophiolite, Cyprus. In: Malpas J., et al. (Eds.) (1987) *Ophiolites, Oceanic Crustal Analogues. Proceedings of the Symposium "Troodos 1987"*. Nicosia. Cyprus Geological Survey, pp. 705–718.
- Cairns-Smith A. (1978) Precambrian photochemistry - inverse segregation and banded iron formations. *Nature* **276**, 807–808.
- Caldeira K. and Wickert M. E. (2000) Anthropogenic carbon and ocean pH. *Nature* **425**, 365.
- Canfield D. E. (1998) A new model for Proterozoic ocean chemistry. *Nature* **396**, 450–453.
- Chin C. S., Coale K. H., Elrod V. A. and Johnson K. S. (1994) In situ observations of dissolved iron and manganese in hydrothermal vent plumes, Juan de Fuca Ridge. *J. Geophys. Res.* **99**, 4969–4984.
- Cloud P. (1973) Paleocological significance of banded iron-formation. *Econ. Geol.* **68**, 1135–1143.
- Crowe S. A., Paris G. and Katsev S., et al. (2014) Sulfate was a trace constituent of Archean seawater. *Science* **346**, 735–739.
- Dauphas N. and Kasting J. F. (2011) Low pCO₂ in the pore water, not in the Archean air. *Nature* **474**. <http://dx.doi.org/10.1038/nature09959>.
- Doney S. C., Fabry V. J., Feely R. A. and Kleypas J. A. (2009) Ocean acidification: the other CO₂ problem. *Annu. Rev. Mar. Sci.* **1**, 169–192.
- Driese S. G., Jirsa M. A., Ren M., Brantley S. L., Sheldon N. D., Parker D. and Schmitz M. (2011) Neoproterozoic paleoweathering of tonalite and metabasalt: Implications for reconstructions of 2.69 Ga early terrestrial ecosystems and paleoatmospheric chemistry. *Precamb. Res.* **189**, 1–17.
- Drissi S. H., Refait P., Abdelmoula M. and Génin J. M. R. (1995) The preparation and thermodynamic properties of Fe(II)Fe(III) hydroxide-carbonate (green rust 1); Pourbaix diagram of iron in carbonate-containing aqueous media. *Corrosion Sci.* **37**, 2025–2041.
- Eriksson K. A., Simpson E. L., Master S. and Henry G. (2005) Neo-Archaean (c. 2.58 Ga) halite casts: implications for palaeoceanic chemistry. *Journ. Geol. Soc.* **162**, 789–799.
- Eugster H. P. (1969) Inorganic bedded cherts from the Magadi Area, Kenya. *Contrib. Mineral. Petrol.* **22**, 1–31.
- Eugster H. P. and Chou I. (1973) The depositional environments of Precambrian banded iron formations. *Econ. Geol.* **68**, 1144–1168.
- Farquhar J., Zerkle A. L. and Bekker A. (2014) Geologic and geochemical constraints on the earth's early atmosphere. *Treatise on Geochemistry*, second ed., vol. 6, pp. 91–138.
- Faure G. (1991) *Principles and Applications of Inorganic Geochemistry*. Macmillan Publ. Comp., p. 624.
- Gough D. O. (1981) Solar interior structure and luminosity variations. *Sol. Phys.* **74**, 21–34.
- Grotzinger J. P. (1989) Facies and evolution of Precambrian carbonate depositional systems: emergence of the modern platform archetype. *Controls Carbon. Platform Basin Develop.* **44**, 79–106.
- Grotzinger J. P. and Kasting J. F. (1993) New constraints on Precambrian ocean composition. *J. Geol.* **101**, 235–243.
- Habicht K. S., Gade M., Thamdrup B., Berg P. and Canfield D. E. (2002) Calibration of sulfate levels in the Archaean ocean. *Science* **298**, 2372–2374.
- Halama M., Swanner E. D., Konhauser K. O. and Kappler A. (2016) Evaluation of siderite and magnetite formation in BIFs by pressure-temperature experiments of Fe(III) minerals and microbial biomass. *Earth Planet. Sci. Lett.* **450**, 243–253.
- Halevy I., Alesker M., Schuster E. M., Popovitz-Biro R. and Feldman Y. (2017) A key role for green rust in the Precambrian oceans and the genesis of iron formations. *Nature Geosci.* **10**, 135–139.
- Hannington M. D., De Ronde C. E. J. and Petersen S. (2005) Seafloor tectonics and submarine hydrothermal systems. In: *Econ. Geol. 100th Anniv.* vol. **111–141**.
- Haqq-Misra J. D., Domagal-Goldman S. D., Kasting J. F. and Kasting J. F. (2008) A revised, hazy methane greenhouse for the Archean Earth. *Astrobiology* **8**, 1127–1137.
- Holland H. D. (1973) The oceans: a possible source of iron in iron formations. *Econ. Geol.* **68**, 1169–1172.
- Holland H. D. (1984) *The Chemical Evolution of the Atmosphere and Oceans*. Princeton University Press.
- Holland H. D. (2009) Why the atmosphere became oxygenated: a proposal. *Geochim. Cosmochim. Acta* **73**, 5241–5255.
- Johnson C. M., Beard B. L., Klein C., Beukes N. J. and Roden E. E. (2008) Iron isotopes constrain biologic and abiologic processes in banded iron formation genesis. *Geochim. Cosmochim. Acta* **72**, 151–169.
- Kasting J. F. (1987) Theoretical constraints on oxygen and carbon dioxide concentrations in the Precambrian atmosphere. *Precamb. Res.* **34**, 205–229.
- Kasting J. F. (1993) Earth's early atmosphere. *Science* **259**, 920–926.
- Kasting J. F. and Ackerman T. P. (1986) Climatic consequences of very high carbon dioxide levels in the Earth's early atmosphere. *Science* **234**, 1383–1385.
- Kasting J. F. and Howard M. (2006) Atmospheric composition and climate on the early Earth. *Phil. Trans. R. Soc. B* **361**, 1733–1742.
- Kaufman A. J., Hayes J. M. and Klein C. (1990) Primary and diagenetic controls of isotopic compositions of iron-formation carbonates. *Geochim. Cosmochim. Acta* **54**, 3461–3473.
- Kempe S. and Degens E. T. (1985) An early soda ocean? *Chem. Geol.* **53**, 95–108.
- Klein C. and Beukes N. J. (1989) Geochemistry and sedimentology of a facies transition from limestone to iron-formation depo-

- sition in the Early Proterozoic Transvaal Supergroup, South Africa. *Econ. Geol.* **84**, 1733–1774.
- Klemm D. D. (2000) The formation of Palaeoproterozoic banded iron formations and their associated Fe and Mn deposits, with reference to the Griqualand West deposits, South Africa. *J. Afr. Earth Sci.* **30**, 1–24.
- Konhauser K. O., Newman D. K. and Kappler A. (2005) The potential significance of microbial Fe(III) reduction during deposition of Precambrian banded iron formations. *Geobiology* **3**, 167–177.
- Konhauser K. O., Amskold L., Lalonde S. V., Posth N. R., Kappler A. and Anbar A. (2007) Decoupling photochemical Fe (II) oxidation from shallow-water BIF deposition. *Earth Planet. Sci. Lett.* **258**, 87–100.
- Krapez B., Barley M. E. and Pickard A. L. (2003) Hydrothermal and resedimented origins of the precursor sediments to banded iron formations: sedimentological evidence from the early Palaeoproterozoic Brockman Supersequence of Western Australia. *Sedimentology* **50**, 979–1011.
- Kump L. R. and Seyfried, Jr., W. E. (2005) Hydrothermal Fe fluxes during the Precambrian: effect of low oceanic sulfate concentrations and low hydrostatic pressure on the composition of black smokers. *Earth Planet. Sci. Lett.* **235**, 654–662.
- Lafuente B., Downs R. T., Yang H. and Stone N. (2015) The power of databases: the RRUFF project. In *Highlights in Mineralogical Crystallography* (eds. T. Armbruster and R. M. Danisi). W. De Gruyter, Berlin, Germany, pp. 1–30.
- Lowe D. R. and Tice M. M. (2007) Tectonic controls on atmospheric, climatic and biological evolution 3.5–2.4 Ga. *Precamb. Res.* **158**, 177–197.
- Millero F. J., Greyham T. B., Huang F., Bustos-Serrano H. and Pierrot D. (2006) Dissociation constants of carbonic acid in seawater as a function of salinity and temperature. *Marine Chem.* **100**, 80–94.
- Mucci A. (1983) The solubility of calcite and aragonite in seawater at various salinities, temperatures and one atmosphere total pressure. *Amer. J. Sci.* **283**, 780–799.
- Noffke N. (2009) The criteria for the biogenicity of microbially induced sedimentary structures (MISS) in Archean and younger, sandy deposits. *Earth Sci. Rev.* **96**, 173–180.
- Ohmoto H. (1999) Redox state of the Archean atmosphere: Evidence from detrital heavy minerals in ca. 3250–2750 Ma sandstones from the Pilbara Craton, Australia. *Geology* **27**, 1151–1152.
- Ohmoto H., Watanabe Y. and Kumazawa K. (2004) Evidence from massive siderite beds for a CO₂ rich atmosphere before ~1.8 billion years ago. *Nature* **429**, 395–399.
- Owen T. and Cess R. D. (1979) Enhanced CO₂ greenhouse to compensate for reduced solar luminosity on early Earth. *Nature* **277**, 640–642.
- Parkhurst D. L. (1995) User's guide to PHREEQC. A computer program for speciation, reaction-path, advective-transport, and inverse geochemical calculations. U.S. Dept. of the Interior, U. S. Geol. Survey, Denver.
- Pavlov A. A. and Kasting J. F. (2002) Mass-independent fractionation of sulfur isotopes in Archean sediments: strong evidence for an anoxic Archean atmosphere. *Astrobiology* **2**, 27–41.
- Pecoits E., Gingras M. K., Barley M. E., Kappler A., Posth N. R. and Konhauser K. O. (2009) Petrography and geochemistry of the Dales Gorge banded iron formation: paragenetic sequence, source and implications for palaeo-ocean chemistry. *Precamb. Res.* **172**, 163–187.
- Planavsky N. J., Rouxel O., Bekker A., Shapiro R., Fralick P. and Knudsen A. (2009) Iron-oxidizing microbial ecosystems thrived in late Paleoproterozoic redox-stratified oceans. *Earth Planet. Sci. Lett.* **286**, 230–242.
- Posth N. R., Konhauser K. O. and Kappler A. (2008) Microbiological processes in BIF deposition. *Nature Geosci.* **1**, 703–708.
- Posth N. R., Konhauser K. O. and Kappler A. (2013) Microbiological processes in banded iron formation deposition. *Sedimentology* **60**, 1733–1754.
- Reeves E. P., Seewald J. S., Saccoccia P., Bach W., Craddock P. R., Shanks, III, W. C., Sylva S. P., Walsh E., Pichler T. and Rosner M. (2011) Geochemistry of hydrothermal fluids from the PACMANUS, Northeast Pual and Vienna Woods hydrothermal fields, Manus Basin, Papua New Guinea. *Geochim. Cosmochim. Acta* **75**, 1088–1123.
- Reinhard C. T. and Planavsky N. J. (2011) Mineralogical constraints on Precambrian pCO₂. *Nature* **474**. <http://dx.doi.org/10.1038/nature09959>.
- Rividi N., van Zuilen M., Philippot P., Menez B., Godard G. and Poidatz E. (2010) Calibration of carbonate composition using micro-Raman analysis: application to planetary surface exploration. *Astrobiology* **10**, 290–308.
- Robertson A. H. F. (1975) Cyprus umbers: basalt-sediment relationships on a Mesozoic ocean ridge. *J. Geol. Soc.* **131**, 511–531.
- Rosing M. T., Bird D. K., Sleep N. H. and Bjerrum C. J. (2010) No climate paradox under the faint early Sun. *Nature* **464**, 744–749.
- Rye B., Kuo P. H. and Holland H. D. (1995) Atmospheric carbon dioxide concentrations before 2.2 billion years ago. *Nature* **378**, 603–605.
- Schneider A., Wallace D. W. R. and Körtzinger A. (2007) Alkalinity of the Mediterranean Sea. *Geophys. Res. Lett.* **34**, L15608.
- Siemens J., Pacholski A., Heiduk K., Giesemann A. and Schulte U., et al. (2012) Elevated air carbon dioxide concentrations increase dissolved carbon leaching from a cropland soil. *Biogeochemistry* **108**, 135–148.
- Steinboeck G., von Blanckenburg F., Horn I., Konhauser K. O., Beukes N. J. and Gutzmer J. (2010) Deciphering formation processes of banded iron formations from the Transvaal and the Hamersley successions by combined Si and Fe isotope analysis using UV femtosecond laser ablation. *Geochim. Cosmochim. Acta* **74**, 2677–2696.
- Sumner D. Y. and Grotzinger J. P. (mner and Grotzinger, 1996 b) Were kinetics of Archean calcium carbonate precipitation related to oxygen concentration? *Geology* **24**, 119–122.
- Sumner D. Y. and Grotzinger J. P. (1996a) Herringbone calcite: Petrography and environmental significance. *J. Sediment. Res.* **66**, 419–429.
- Trendall A. F. (1973) Precambrian iron formations of Australia. *Econ. Geol.* **68**, 1023–1034.
- Trendall A. F. (2002) The significance of iron-formation in the Precambrian stratigraphic record. In: Altermann W. and Corcoran P. L. (Eds.), *Precambrian Sedimentary Environments: A Modern Approach to Ancient Depositional Systems. Spec. Publ. 33, Intern. Assoc. Sedimentol.*, Blackwell, pp. 33–66.
- Trendall A. F. and Blockley J. C. (1970) The iron formations of the Hamersley Group, Western Australia, with special reference to the associated crocidolite. *Geol. Survey Western Australia, Bull.* **1**, 19.
- Van Kranendonk M. J., Mazumdera R., Yamaguchi K. E., Yamada K. and Ikehara M. (2015) Sedimentology of the Paleoproterozoic Kungarra Formation, Turee Creek Group, Western Australia: a conformable record of the transition from early to modern Earth. *Precamb. Res.* **256**, 314–343.
- Von Damm K. L. (1990) Seafloor hydrothermal activity: Black smoker chemistry and chimneys. *Ann. Rev. Earth. Planet. Sci. Lett.* **18**, 173–204.
- Walker J. C. G. (1984) Suboxic diagenesis in banded iron formations. *Nature* **309**, 340–342.

- Watanabe Y., Martini J. E. J. and Ohmoto H. (2000) Geochemical evidence for terrestrial ecosystems 2.6 billion years ago. *Nature* **408**, 574–577.
- Zeebe R. E. and Wolf-Gladrow D. (2001) *CO₂ in Seawater: Equilibrium, Kinetics, Isotopes*. Elsevier, New York, p. 346.
- Zen E. (1966) Construction of pressure-temperature diagrams for multicomponent systems after the method of Schreinemakers – a geometric approach. *U.S. Geol. Surv. Bull.* **1225**, 56p.

Associate editor: Wolfgang Bach

IX. Literaturverzeichnis

Adamczyk K, Prémont-Schwarz M, Pines D, Pines E, Nibbering ET. 2009. Real-time observation of carbonic acid formation in aqueous solution. *Science* 326:1690–1694.

Anbar AD, Holland H. 1992. The photochemistry of manganese and the origin of banded iron formations. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 56:2595–2603.

Andersson A. 2014. The oceanic CaCO₃ cycle. *Treatise on Geochemistry*:519–542.

Andrault D, Muñoz M, Pesce G, Cerantola V, Chumakov A, Kantor I, Pascarelli S, Rüffer R, Hennet L. 2018. Large oxygen excess in the primitive mantle could be the source of the Great Oxygenation Event. *Geochemical Perspectives Letters* 6:5–10.

Appelo C, Van der Weiden M, Tournassat C, Charlet L. 2002. Surface complexation of ferrous iron and carbonate on ferrihydrite and the mobilization of arsenic. *Environmental Science & Technology* 36:3096–3103.

Bau M, Dulski P. 1996. Distribution of yttrium and rare-earth elements in the Penge and Kuruman iron-formations, Transvaal Supergroup, South Africa. *Precambrian Research* 79:37–55.

Bau M, Möller P. 1993. Rare earth element systematics of the chemically precipitated component in Early Precambrian iron formations and the evolution of the terrestrial atmosphere-hydrosphere-lithosphere system. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 57:2239–2249.

Baur M, Hayes J, Studley S, Walter M. 1985. Millimeter-scale variations of stable isotope abundances in carbonates from banded iron-formations in the Hamersley Group of Western Australia. *Economic Geology* 80:270–282.

- Becker, R, Clayton R. 1993. Oxygen isotope study of a Precambrian banded iron-formation, Hamersley Range, Western Australia. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 10:1153–1165.
- Bekker A. 2014. Great Oxygenation Event. In: Amils R, Gargaud M, Cernicharo Quintanilla J, Cleaves HJ, Irvine WM, Pinti D, Viso M eds. *Encyclopedia of Astrobiology*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1–9.
- Bekker A, Holland HD, Wang P-L, Iii DR, Stein HJ, Hannah JL, Coetzee LL, Beukes NJ. 2004. Dating the rise of atmospheric oxygen. *Nature* 427:117–120.
- Bekker A, Planavsky N, Rasmussen B, Krapez B, Hofmann A, Slack J, Rouxel O, Konhauser K. 2014. Iron formations: their origins and implications for ancient seawater chemistry. In: *Treatise on Geochemistry*. Elsevier, 561–628.
- Berner RA. 1992. Weathering, plants, and the long-term carbon cycle. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 56:3225–3231.
- Beukes N. 1992. Models for iron formation deposition. *Proterozoic Biosphere*.
- Blättler C, Kump L, Fischer W, Paris G, Kasbohm J, Higgins J. 2017. Constraints on ocean carbonate chemistry and pCO₂ in the Archaean and Palaeoproterozoic. *Nature Geoscience* 10:41–45.
- Boyle J. 1990. The composition and origin of oxide metalliferous sediments from the Troodos ophiolite, Cyprus. *Ophiolites*:705–717.
- Cairns-Smith A. 1978. Precambrian solution photochemistry, inverse segregation, and banded iron formations. *Nature* 276:807–808.

Caldeira K, Wickett ME. 2003. Oceanography: anthropogenic carbon and ocean pH. *Nature* 425:365–365.

Canfield DE. 1998. A new model for Proterozoic ocean chemistry. *Nature* 396:450.

Canil D. 1997. Vanadium partitioning and the oxidation state of Archaean komatiite magmas. *Nature* 389:842.

Chin CS, Coale KH, Elrod VA, Johnson KS, Massoth GJ, Baker ET. 1994. In situ observations of dissolved iron and manganese in hydrothermal vent plumes, Juan de Fuca Ridge. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* 99:4969–4984.

Cloud P. 1973. Paleocological significance of the banded iron-formation. *Economic Geology* 68:1135–1143.

Crowe SA, Paris G, Katsev S, Jones C, Kim S-T, Zerkle AL, Nomosatryo S, Fowle DA, Adkins JF, Sessions AL, others. 2014. Sulfate was a trace constituent of Archean seawater. *Science* 346:735–739.

Dauphas N, Kasting J. 2011. Low pCO₂ in the pore water, not in the Archean air. *Nature* 474:E2–E2.

Devey CW. 2015. *RV SONNE Fahrtbericht / Cruise Report SO237 Vema-TRANSIT : bathymetry of the Vema-Fracture-Zone and Puerto Rico Trench and Abyssal Atlantic BiodiverSITy Study, Las Palmas (Spain) - Santo Domingo (Dom. Rep.) 14.12.14 - 26.01.15*. Kiel, Germany: GEOMAR Helmholtz-Zentrum für Ozeanforschung Kiel.

Doney SC, Fabry VJ, Feely RA, Kleypas JA. 2009. Ocean acidification: the other CO₂ problem.

Driese SG, Jirsa MA, Ren M, Brantley SL, Sheldon ND, Parker D, Schmitz M. 2011. Neoproterozoic paleoweathering of tonalite and metabasalt: Implications for reconstructions of 2.69 Ga early terrestrial ecosystems and paleoatmospheric chemistry. *Precambrian Research* 189:1–17.

Drissi S, Refait P, Abdelmoula M, Génin J. 1995. The preparation and thermodynamic properties of Fe (II) □ Fe (III) hydroxide-carbonate (green rust 1); Pourbaix diagram of iron in carbonate-containing aqueous media. *Corrosion science* 37:2025–2041.

Duan Y, Anbar AD, Arnold GL, Lyons TW, Gordon GW, Kendall B. 2010. Molybdenum isotope evidence for mild environmental oxygenation before the Great Oxidation Event. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74:6655–6668.

Eriksson K, Simpson E, Master S, Henry G. 2005. Neoproterozoic (c. 2.58 Ga) halite casts: implications for palaeoceanic chemistry. *Journal of the Geological Society* 162:789–799.

Eugster HP. 1969. Inorganic bedded cherts from the Magadi area, Kenya. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 22:1–31.

Eugster HP, Chou I-M. 1973. The depositional environments of Precambrian banded iron-formations. *Economic Geology* 68:1144–1168.

Farquhar J, Bao H, Thiemens M. 2000. Atmospheric Influence of Earth's Earliest Sulfur Cycle. *Science* 289:756–758.

Farquhar J, Savarino J, Airieau S, Thiemens MH. Observation of wavelength-sensitive mass-independent sulfur isotope effects during SO₂ photolysis: Implications for the early atmosphere. *Journal of Geophysical Research: Planets* 106:32829–32839.

Farquhar J, Wing BA, McKeegan KD, Harris JW, Cartigny P, Thiemens MH. 2002. Mass-Independent Sulfur of Inclusions in Diamond and Sulfur Recycling on Early Earth. *Science* 298:2369–2372.

Farquhar J, Zerkle AL, Bekker A. 2014. Geologic and Geochemical Constraints on the Earth's Early Atmosphere. In: Holland H, Turekian K eds. *Treatise on Geochemistry*. Netherlands: Elsevier, 91–138.

Faure G. 1991. *Principles and applications of inorganic geochemistry*. McMillan Pub. Company.

Gäb F, Ballhaus C, Siemens J, Heuser A, Lissner M, Geisler T, Garbe-Schönberg D. 2017. Siderite cannot be used as CO₂ sensor for Archaean atmospheres. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 214:209–225.

Goldblatt C, Claire MW, Lenton TM, Matthews AJ, Watson AJ, Zahnle KJ. 2009. Nitrogen-enhanced greenhouse warming on early Earth. *Nature Geoscience* 2:891.

Gough D. 1981. Solar interior structure and luminosity variations. *Solar Physics* 74:21–34.

Granot R. 2016. Palaeozoic oceanic crust preserved beneath the eastern Mediterranean. *Nature Geoscience* 9:701.

Gross GA. 1983. Tectonic systems and the deposition of iron-formation. *Precambrian Research* 20:171–187.

Grotzinger JP. 1989. Facies and evolution of Precambrian carbonate depositional systems: emergence of the modern platform archetype.

Grotzinger JP, Kasting JF. 1993. New constraints on Precambrian ocean composition. *The Journal of Geology* 101:235–243.

Habicht KS, Gade M, Thamdrup B, Berg P, Canfield DE. 2002. Calibration of sulfate levels in the Archean ocean. *Science* 298:2372–2374.

Halama M, Swanner ED, Konhauser KO, Kappler A. 2016. Evaluation of siderite and magnetite formation in BIFs by pressure–temperature experiments of Fe (III) minerals and microbial biomass. *Earth and Planetary Science Letters* 450:243–253.

Halevy I, Alesker M, Schuster E, Popovitz-Biro R, Feldman Y. 2017. A key role for green rust in the Precambrian oceans and the genesis of iron formations. *Nature Geoscience* 10:135–139.

Hannington MD, de Ronde CD, Petersen S. 2005. Sea-floor tectonics and submarine hydrothermal systems. In: Society of Economic Geologists,.

Haqq-Misra JD, Domagal-Goldman SD, Kasting PJ, Kasting JF. 2008. A Revised, Hazy Methane Greenhouse for the Archean Earth. *Astrobiology* 8:1127–1137.

Heimann A, Johnson CM, Beard BL, Valley JW, Roden EE, Spicuzza MJ, Beukes NJ. 2010. Fe, C, and O isotope compositions of banded iron formation carbonates

demonstrate a major role for dissimilatory iron reduction in ~ 2.5 Ga marine environments. *Earth and Planetary Science Letters* 294:8–18.

Holland HD. 1973. The oceans; a possible source of iron in iron-formations. *Economic Geology* 68:1169–1172.

Holland HD. 1984. *The chemical evolution of the atmosphere and oceans*. Princeton University Press.

Holland HD. 2002. Volcanic gases, black smokers, and the great oxidation event. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66:3811–3826.

Holland HD. 2006. The oxygenation of the atmosphere and oceans. *Philosophical transactions of the Royal Society of London. Series B, Biological sciences* 361:903–915.

Holland HD. 2009. Why the atmosphere became oxygenated: a proposal. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73:5241–5255.

Hu G, Rumble D, Wang P. 2003. An ultraviolet laser microprobe for the in situ analysis of multisulfur isotopes and its use in measuring Archean sulfur isotope mass-independent anomalies. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67:3101–3118.

Isley AE, Abbott DH. Plume-related mafic volcanism and the deposition of banded iron formation. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* 104:15461–15477.

Johnson CM, Beard BL, Klein C, Beukes NJ, Roden EE. 2008. Iron isotopes constrain biologic and abiologic processes in banded iron formation genesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72:151–169.

Kasting JF. 1982. Stability of ammonia in the primitive terrestrial atmosphere. *Journal of Geophysical Research: Oceans* 87:3091–3098.

Kasting JF. 1987. Theoretical constraints on oxygen and carbon dioxide concentrations in the Precambrian atmosphere. *Precambrian research* 34:205–229.

Kasting JF. 1993. Earth's early atmosphere. *Science*:920–926.

Kasting JF, Ackerman TP. 1986. Climatic consequences of very high carbon dioxide levels in the Earth's early atmosphere. *Science* 234:1383–1386.

Kasting JF, Catling D. 2003. Evolution of a Habitable Planet. *Annual Review of Astronomy and Astrophysics* 41:429–463.

Kasting JF, Howard MT. 2006. Atmospheric composition and climate on the early Earth. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London B: Biological Sciences* 361:1733–1742.

Kasting JF, Pavlov AA, Siefert JL. 2001. A Coupled Ecosystem-Climate Model for Predicting the Methane Concentration in the Archean Atmosphere. *Origins of life and evolution of the biosphere* 31:271–285.

Kaufman AJ, Hayes J, Klein C. 1990. Primary and diagenetic controls of isotopic compositions of iron-formation carbonates. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 54:3461–3473.

Kempe S, Degens ET. 1985. An early soda ocean? *Chemical Geology* 53:95–108.

Klein C, Beukes NJ. 1989. Geochemistry and sedimentology of a facies transition from limestone to iron-formation deposition in the early Proterozoic Transvaal Supergroup, South Africa. *Economic Geology* 84:1733–1774.

Klemm DD. 2000. The formation of Palaeoproterozoic banded iron formations and their associated Fe and Mn deposits, with reference to the Griqualand West deposits, South Africa. *Journal of African Earth Sciences* 30:1–24.

Konhauser KO, Amskold L, Lalonde SV, Posth NR, Kappler A, Anbar A. 2007. Decoupling photochemical Fe (II) oxidation from shallow-water BIF deposition. *Earth and Planetary Science Letters* 258:87–100.

Konhauser K, Newman D, Kappler A. 2005. The potential significance of microbial Fe (III) reduction during deposition of Precambrian banded iron formations. *Geobiology* 3:167–177.

Korenaga J. 2018. Estimating the formation age distribution of continental crust by unmixing zircon ages. *Earth and Planetary Science Letters* 482:388–395.

Kranendonk MJV, Mazumder R, Yamaguchi KE, Yamada K, Ikehara M. 2015. Sedimentology of the Paleoproterozoic Kungarra Formation, Turee Creek Group, Western Australia: A conformable record of the transition from early to modern Earth. *Precambrian Research* 256:314–343.

Krapež B, Barley ME, Pickard AL. 2003. Hydrothermal and resedimented origins of the precursor sediments to banded iron formation: sedimentological evidence from the Early Palaeoproterozoic Brockman Supersequence of Western Australia. *Sedimentology* 50:979–1011.

Kump LR, Seyfried WE. 2005. Hydrothermal Fe fluxes during the Precambrian: effect of low oceanic sulfate concentrations and low hydrostatic pressure on the composition of black smokers. *Earth and Planetary Science Letters* 235:654–662.

Lafuente B, Downs RT, Yang H, Stone N. 2016. The power of databases: the RRUFF project. In: *Highlights in mineralogical crystallography*. Walter de Gruyter GmbH,.

Liu X, Millero F. 2002. The Solubility of iron in seawater. *Marine Chemistry - MAR CHEM* 77:43–54.

Lowe DR, Tice MM. 2004. Geologic evidence for Archean atmospheric and climatic evolution: Fluctuating levels of CO₂, CH₄, and O₂ with an overriding tectonic control. *Geology* 32:493.

Lowe DR, Tice MM. 2007. Tectonic controls on atmospheric, climatic, and biological evolution 3.5–2.4 Ga. *Precambrian Research* 158:177–197.

Lyons TW, Reinhard CT, Planavsky NJ. 2014. The rise of oxygen in Earth's early ocean and atmosphere. *Nature* 506:307–315.

MacGregor A. 1927. The problem of the Precambrian atmosphere. *South African Journal of Science* 24:155–172.

Millero FJ, Graham TB, Huang F, Bustos-Serrano H, Pierrot D. 2006. Dissociation constants of carbonic acid in seawater as a function of salinity and temperature. *Marine Chemistry* 100:80–94.

Mojzsis SJ, Coath CD, Greenwood JP, McKeegan KD, Harrison TM. 2003. Mass-independent isotope effects in Archean (2.5 to 3.8 Ga) sedimentary sulfides determined by ion microprobe analysis. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67:1635–1658.

Mosier D, Singer, . 1986. Grade and tonnage model of Superior Fe and Algoma Fe deposits. *Mineral deposit models: US Geological Survey Bulletin* 1693:228–230.

Nisbet E, Sleep N. 2001. The habitat and nature of early life. *Nature* 409:1083.

Noffke N. 2009. The criteria for the biogenicity of microbially induced sedimentary structures (MISS) in Archean and younger, sandy deposits. *Earth-Science Reviews* 96:173–180.

Ohmoto H, Rasmussen B, Buick R, Holland HD. 1999. Redox state of the Archean atmosphere: Evidence from detrital heavy minerals in ca. 3250–2750 Ma sandstones from the Pilbara Craton, Australia: Comment and Reply. *Geology* 27:1151–1152.

Ohmoto H, Watanabe Y, Kumazawa K. 2004. Evidence from massive siderite beds for a CO₂-rich atmosphere before 1.8 billion years ago. *Nature* 429:395.

Okrusch M, Matthes S. 2014. *Mineralogie*. Berlin [u.a.]: Springer Spektrum.

Orr JC, Fabry VJ, Aumont O, Bopp L, Doney SC, Feely RA, Gnanadesikan A, Gruber N, Ishida A, Joos F, Key RM, Lindsay K, Maier-Reimer E, Matear R, Monfray P, Mouchet A, Najjar RG, Plattner G-K, Rodgers KB, Sabine CL, Sarmiento JL, Schlitzer R, Slater RD, Totterdell IJ, Weirig M-F, Yamanaka Y, Yool A. 2005. Anthropogenic ocean acidification over the twenty-first century and its impact on calcifying organisms. *Nature* 437:681.

Owen T, Cess RD, Ramanathan V. 1979. Enhanced CO₂ greenhouse to compensate for reduced solar luminosity on early Earth. *Nature* 277:640–642.

Parkhurst DL, Appelo C, others. 1999. User's guide to PHREEQC (Version 2): A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations.

Pavlov A, Kasting J. 2002. Mass-independent fractionation of sulfur isotopes in Archean sediments: strong evidence for an anoxic Archean atmosphere. *Astrobiology* 2:27–41.

Peacock S, Maltrud M. 2006. Transit-Time Distributions in a Global Ocean Model. *Journal of Physical Oceanography* 36:474–495.

Pecoits E, Gingras M, Barley M, Kappler A, Posth N, Konhauser K. 2009. Petrography and geochemistry of the Dales Gorge banded iron formation: Paragenetic sequence, source and implications for palaeo-ocean chemistry. *Precambrian Research* 172:163–187.

Planavsky N, Rouxel O, Bekker A, Shapiro R, Fralick P, Knudsen A. 2009. Iron-oxidizing microbial ecosystems thrived in late Paleoproterozoic redox-stratified oceans. *Earth and Planetary Science Letters* 286:230–242.

Posth NR, Köhler I, Swanner ED, Schröder C, Wellmann E, Binder B, Konhauser KO, Neumann U, Berthold C, Nowak M, others. 2013. Simulating Precambrian banded iron formation diagenesis. *Chemical Geology* 362:66–73.

Posth NR, Konhauser KO, Kappler A. 2013. Microbiological processes in banded iron formation deposition. *Sedimentology* 60:1733–1754.

Reeves EP, Seewald JS, Saccocia P, Bach W, Craddock PR, Shanks WC, Sylva SP, Walsh E, Pichler T, Rosner M. 2011. Geochemistry of hydrothermal fluids from the PACMANUS, Northeast Pual and Vienna Woods hydrothermal fields, Manus basin, Papua New Guinea. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 75:1088–1123.

Reinhard CT, Planavsky NJ. 2011. Mineralogical constraints on Precambrian pCO₂. *Nature* 474

Rividi N, van Zuilen M, Philippot P, Ménez B, Godard G, Poidatz E. 2010. Calibration of carbonate composition using micro-Raman analysis: application to planetary surface exploration. *Astrobiology* 10:293–309.

Robertson A. 1975. Cyprus umbers: basalt-sediment relationships on a Mesozoic ocean ridge. *Journal of the Geological Society* 131:511–531.

Rosing MT, Bird DK, Sleep NH, Bjerrum CJ. 2010. No climate paradox under the faint early Sun. *Nature* 464:744.

Rye R, Kuo PH, Holland HD. 1995. Atmospheric carbon dioxide concentrations before 2.2 billion years ago. *Nature* 378:603.

Sagan C, Mullen G. 1972. Earth and Mars: evolution of atmospheres and surface temperatures. *Science* 177:52–56.

Sander R. 1999. *Compilation of Henry's law constants for inorganic and organic species of potential importance in environmental chemistry*. Max-Planck Institute of Chemistry, Air Chemistry Department Mainz, Germany.

Schneider A, Wallace DW, Körtzinger A. 2007. Alkalinity of the Mediterranean sea. *Geophysical Research Letters* 34.

Siemens J, Pacholski A, Heiduk K, Giesemann A, Schulte U, Dechow R, Kaupenjohann M, Weigel H-J. 2012. Elevated air carbon dioxide concentrations increase dissolved carbon leaching from a cropland soil. *Biogeochemistry* 108:135–148.

Sims PK, James HL. 1984. Banded iron-formations of late Proterozoic age in the central Eastern Desert, Egypt; geology and tectonic setting. *Economic Geology* 79:1777–1784. DOI: 10.2113/gsecongeo.79.8.1777.

Som SM, Catling DC, Harnmeijer JP, Polivka PM, Buick R. 2012. Air density 2.7 billion years ago limited to less than twice modern levels by fossil raindrop imprints. *Nature* 484:359.

Steinhoefel G, von Blanckenburg F, Horn I, Konhauser KO, Beukes NJ, Gutzmer J. 2010. Deciphering formation processes of banded iron formations from the Transvaal and the Hamersley successions by combined Si and Fe isotope analysis using UV femto-second laser ablation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74:2677–2696.

Sumner DY, Grotzinger JP. 1996a. Herringbone calcite: petrography and environmental significance. *Journal of Sedimentary Research* 66.

Sumner DY, Grotzinger JP. 1996b. Were kinetics of Archean calcium carbonate precipitation related to oxygen concentration? *Geology* 24:119–122.

Tang D, Shi X, Jiang G, Wu T, Ma J, Zhou X. 2018. Stratiform siderites from the Mesoproterozoic Xiamaling Formation in North China: Genesis and environmental implications. *Gondwana Research* 58:1–15.

Trendall A. 1970. The iron formations of the Hamersley Group, Western Australia, with special reference to the associated crocidolite. *Western Australia Geol. Survey Bull.* 119:353.

Trendall A. 1973. Precambrian iron-formations of Australia. *Economic Geology* 68:1023–1034.

Trendall A. 2009. The significance of iron-formation in the Precambrian stratigraphic record. *Precambrian sedimentary environments: A modern approach to depositional systems* 33:33–66.

Von Damm K. 1990. Seafloor hydrothermal activity: black smoker chemistry and chimneys. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* 18:173–204.

Walker JC. 1984. Suboxic diagenesis in banded iron formations. *Nature* 309:340–342.

Watanabe Y, Martini JE, Ohmoto H. 2000. Geochemical evidence for terrestrial ecosystems 2.6 billion years ago. *Nature* 408:574.

Wolf E, Toon O. 2010. Fractal organic hazes provided an ultraviolet shield for early Earth. *Science* 328:1266–1268.

Zeebe RE, Wolf-Gladrow DA. 2001. *CO₂ in seawater: equilibrium, kinetics, isotopes*. Gulf Professional Publishing.