

# **VHMS-Lagerstätten auf Zypern**

## **Teil I: Genese**

**Version 1.1**



# Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung.....	2
2. Genese von VHMS-Lagerstätten.....	3
2.1 Primärmineralisation.....	5
2.1.1 Struktur zypriotischer hydrothermaler Felder.....	5
2.1.2 Überkritisches Wasser (ÜKW).....	6
2.1.3 Betriebsbedingungen von Black Smokern.....	8
2.1.3.1 Einfluss der Salinität.....	8
2.1.3.2 Temperaturregime.....	9
2.1.3.3 Druckregime.....	9
2.1.3.4 Betriebsparameter.....	10
2.1.4 Genese von Black Smokern und ihrem Umfeld.....	11
2.1.5 Hydrothermale Alteration der Nebengesteine.....	16
2.1.6. Herkunft der Elemente zur Alteration.....	18
2.1.7 Zusammenfassung Primärmineralisation.....	18
2.2 Sekundärmineralisation.....	19
2.2.1 Struktur rezenter Lagerstätten.....	20
2.2.1.1 Eiserner Hut (Gossan).....	22
2.2.1.2 Verarmungszone bzw. Laugungszone.....	23
2.2.1.3 ? Zone oxidierter Erze ?.....	24
2.2.1.4 Zementationszone (Enriched Zone).....	24
2.2.1.5 Protore.....	25
2.2.2 Einfluss von CO <sub>2</sub> aus der Luft.....	25
2.2.3 Herkunft von Pyrit.....	26
2.3 Minerale der VHMS-Lagerstätten.....	26
2.3.1 Niederschlag aus Wolke im Umfeld.....	26
2.3.2 Gossan.....	26
2.3.3 Laugungszone/Zone oxidierter Erze.....	27
2.3.4 Zementationszone (Enriched Zone).....	28
2.3.5 Protore.....	29
2.3.6 Alterierte Röhre bzw. Propylitzone.....	30
2.3.7 Cu-Oxide.....	30
Tabelle 2.5 Minerale der zypriotischen VHMS-Lagerstätten.....	31
2.4 Zusammenfassung der Genese.....	33
2.5 Wichtige Begrifflichkeiten.....	34

# 1. Einleitung

Seit der Bronzezeit beliefert Zypern das östliche Mittelmeer mit Kupfer. Das Kupfervorkommen war derart bedeutend, dass das Metall seinen Namen vom Lateinischen „*cuprum*“ für Kupfer von „*aes cyprium*“ (zyprisches Erz) erhielt. Daneben wurden bis in die Neuzeit hinein Asbest, Chromit und in relativ geringen Mengen auch Gold und Silber gewonnen. Bis heute werden Pigmente wie Umbra (Umber) wegen seiner hohen Reinheit gehandelt. Die Möglichkeit, all diese Bodenschätze auf Zypern abzubauen rührt von der ophiolitischen Bildungsgeschichte des Troodos-Gebirges her. Eine nahegelegene (Supra-) Subduktionszone sorgte für metamorphe Prozesse im Oberen Erdmantel unterhalb Zyperns und in deren Folge zum Aufstieg des Troodos-Gebirges. Dabei wurde ozeanische Kruste über den Meeresspiegel gehoben und zugänglich.

Die Bildung von sulphidischen Lagerstätten sind auf Zypern durchweg an Black Smoker Systeme gekoppelt. Diese entstehen häufig in der Nähe von konstruktiven Plattengrenzen ("Mittelozeanische Rücken"). Im Umfeld von Black Smoker Systemen reichern sich während ihrer aktiven Zeit verschiedenste Minerale insbesondere Kupfer-Eisen-Sulfide



Abb. 1.1: Black Smoker, sie bilden „Erzfabriken“ in der Tiefsee  
Lizenz: [eskp.de](http://eskp.de) | [CC BY 4.0 eskp.de](http://CC BY 4.0 eskp.de) | Earth System Knowledge Plattform – die Wissensplattform des Forschungsbereichs Erde und Umwelt der Helmholtz-Gemeinschaft



Abb. 1.2: ausgebeutete VHMS-Lagerstätte mit Sulfatsee bei Mitsero, Zypern

in der Nähe des Ozeanbodens an. Nach der Exhumierung von ozeanischer Kruste werden deren Überreste der freien Atmosphäre ausgesetzt und aufgrund von Erosionsprozessen auch dem Menschen direkt zugänglich gemacht. Durch den Kontakt mit der Atmosphäre (Wasser, CO<sub>2</sub>) erfolgen weitere Konzentrationsprozesse. Derartige Lagerstätten werden übergeordnet als VHMS-Lagerstätten bezeichnet (**V**olcanic-**H**osted **M**assive **S**ulphide deposits).

Im Folgenden wird die Genese solcher Lagerstätten und die „Funktionsweise“ von Black Smokern zusammen mit den entsprechenden Ablagerungsmechanismen relevanter Rohstoffe beschrieben. In einem zweiten Schritt werden die Prozesse der Sekundärmineralisation nach der Exhumierung im Zusammenspiel mit der Atmosphäre näher beleuchtet.

Beide Themenkomplexe bilden den vorliegenden Teil I und wurden ausschließlich mit Hilfe entsprechender Literatur komprimiert zusammengefasst. In Teil II folgt dann eine Übersicht über die heutige Aufschlussituation auf Zypern. Anschließend werden charakteristische Gesteine vorgestellt und der dazugehörige, makroskopische Bestimmungsweg aufgezeigt.

## 2. Genese von VHMS-Lagerstätten

(**Volcanic-Hosted Massive Sulphide deposits**; veraltet: VMS-Lagerstätten: **Volcanogenic Massive Sulfide ore deposits**)

Sulfid-Lagerstätten werden am Meeresboden im Zusammenhang mit vulkanischer Aktivität gebildet und sind deshalb entweder an mafische (Mg/Fe-haltige; dunkle) oder an felsische (Feldspat (Vertreter)-/ Si-haltige; helle) Vulkanite gebunden. Plattentektonisch gesehen entstehen VHMS-Lagerstätten an konstruktiven (Mittelozeanische Rücken) und destruktiven (Back-Arc) Positionen sowie an intra-ozeanischen Inselbögen und Grünsteingürteln. Sie haben sich seit frühesten geologischen Zeiten gebildet und treten im Archaikum, Proterozoikum und im Känozoikum auf.

Genetisch sind alle VHMS-Lagerstätten auf einen gemeinsamen Prozess der Zirkulation von hydrothermalen Lösungen zurückzuführen. In großer Tiefe herrschen bedingt durch die hohe Auflast hohe Drücke. Dringt Meerwasser in die Kruste ein, so kommt es zu hydrothermalen Zirkulationen, wobei das Wasser auf typisch 400 °C - 500 °C erhitzt wird. Wasser verändert bei diesen Temperaturen im Zusammenspiel mit hohem Druck seine physikalischen Eigenschaften dramatisch. Auf dem Weg zurück an die Bodenoberfläche werden Minerale massiv aus der ozeanischen Kruste herausgelöst. Bei Kontakt mit dem kalten Wasserkörper des Ozeans kühlt das in der Kruste aufgeladene, zirkulierte Wasser ab. Dabei kondensieren sulfidische Erze aus - eine primäre hydrothermale Lagerstätte ist entstanden. Wegen ihrer originären Bildung aus submarin-hydrothermalen Lösungen am Ozeanboden, werden VHMS Lagerstätten auch häufig als exhalative („ausatmende“) Lagerstätten bezeichnet.

Es gibt mehrere Sub-Klassifikationen für VHMS-Lagerstätten, die nach unterschiedlichen Kriterien sortieren wie Metallgehalt, Typlokalität, geodynamischem Setting,... Die im Folgenden aufgeführten

fünf Sub-Klassen zeigen jeweils eine spezifische petrochemische Zusammensetzung bei vergleichbarer geodynamischer Situation während ihrer Bildungsphase (Zitat WIKIPEDIA (2022a)).

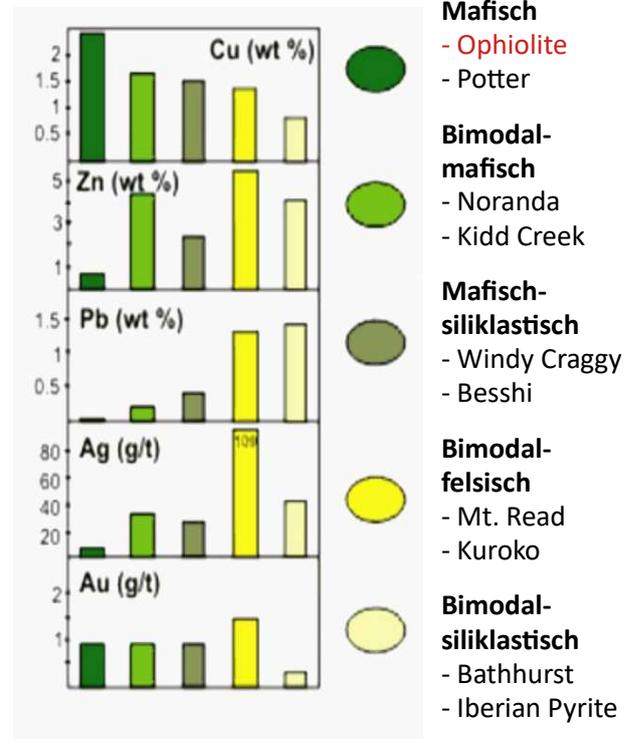


Abb. 2.1: typischer Metallgehalt und bekannte Lagerstätten der fünf genannten Sub-Klassen von VHMS-Lagerstätten (verändert nach JACKSON (2017)); zypriotische VHMS-Lagerstätten („Ophiolite“) sind durch ihren hohen Kupferanteil gekennzeichnet (Zypern heute: 0,5 – 4,5 %).

Die Klassen im Einzelnen:

- **Mafisch**  
das geologische Umfeld wird durch mafische Gesteine bestimmt, typischerweise in ophiolitischen Sequenzen wie auf Zypern oder im Oman;
- **Bimodal-mafisch**  
ebenfalls durch mafische Gesteine dominiert aber mit bis zu 25 % felsischem, vulkanischem Umgebungsgestein (Noranda Flin Flon-Sow, Kidd Creek);
- **Mafisch-siliklastisch**  
kommen in metamorphos überprägten Bereichen vor und sind durch mafische und si-

## 2. Genese von VHMS-Lagerstätten

liclastische Gesteine charakterisiert, felsische Gesteine spielen eine untergeordnete Rolle, mafische und ultramafische Intrusionen sind häufig (Besshi, Japan; Windy Craggy, BC);

- **Bimodal-felsisch**  
bimodale Sequenzen mit höherem Anteil an felsischem als mafischem Material, wobei sedimentäres Material in geringen Anteilen vorhanden sein kann (Kuroko, Japan; Buchans, Canada; Skellefte, Schweden);
- **Bimodal-siliklastisch**  
dominiert durch siliclastisches Sediment mit reichlich felsischem aber weniger als 10 % mafischem Material (Bathurst Mining Camp, New Brunswick; Iberischer Pyrit Gürtel, Spanien/Portugal; Finlayson Lake, Yukon).

Die wirtschaftlich wichtigsten VHMS-Distrikte liegen heute im nordwestlichen Quebec und nordöstlichen Ontario (Kanada), im Grüntuff-Gürtel von Japan, im Bathurst-Distrikt von New Brunswick (Kanada) und im westlichen Tasmanien. In Europa sind Zypern (nur historisch bedeutsam), der iberische Pyrit-Gürtel mit Rio Tinto (Spanien) und Neves Corvo (Portugal) sowie Outokumpu (Finnland) zu nennen.

Ein Charakteristikum von VHMS-Lagerstätten sind die oft nur relativ kleinen Erzkörper (5-10 Mio. Tonnen), die aber in relativ großer Anzahl in sogenannten VHMS-Distrikten vorkommen. Seltener findet man Großlagerstätten mit mehreren 100 Mio. Tonnen Erzreserven, wie z.B. Kid Creek (Kanada) oder Neves Corvo (Portugal).

Als VHMS-Lagerstätten vom Zypern-Typ werden Lagerstätten mit vorwiegend Cu- und Cu-Zn-reichen Erzen mit Anreicherungen an Au bezeichnet. Sie bilden eine weltbedeutende Quelle für diese Basismetalle. Lagerstätten vom Zypern-Typ sind Ophiolithgebunden, sie sind in mindestens 25 der 200 weltweit bekannten Ophiolith-Terranen nachgewiesen.

Lagerstätten vom Zypern-Typ entstehen an divergierenden Plattengrenzen, im Allgemeinen an ozeanischen Spreizungszonen Mittelozeanischer Rücken

(MOR). Sie können aber auch an Back-Arc-Becken auftreten, hervorgerufen durch Subduktion einer ozeanischen Platte unter eine kontinentale Platte oder eine andere ozeanische Platte, insbesondere bei alter, schwerer ozeanischer Kruste, die durch den Roll-Back Effekt der untertauchenden Platte eine starke Sogwirkung auf den Back-Arc ausübt.

Prinzipiell sind VHMS-Lagerstätten durch eine Stockwerkzone (engl. stockwork bzw. stringer zone) im Liegenden und durch massive Sulfidlinen im Hangenden charakterisiert. Die Stockwerkzone wird durch die mechanisch stark beanspruchten Kanäle der heißen Erzlösungen unter der Kruste gebildet, die massiven Sulfidlinen kondensieren im Wesentlichen in der Nähe der Krustenoberfläche. Die ausführlichere Beschreibung der kompletten Genese wird in drei größere Themenfelder untergliedert:

1. **„Primärmineralisation“** im Bereich der aktiven Black-Smoker am Meeresboden; das Mineralisationsgeschehen wird wesentlich durch das Temperatur (T) - und Druck (P) - Profil des Wassers bei der Wechselwirkung mit dem umgebenden Gesteinskörper und beim Austritt des heißen Erzschlammes beim Kontakt mit dem kühlen Ozeanwasser bestimmt;  
wichtige Schlagworte: hypogene Prozesse; Bildung von Stockwerken (engl. stringer zone); Protore.
2. **„Sekundärmineralisation“** findet nach Heraushebung der Lagerstätte aus dem Meer und Aberodieren der Deckschichten durch Wechselwirkung mit der Atmosphäre (H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>) statt;  
wichtige Schlagworte: supergene Anreicherung; Eiserner Hut/Gossan; Laugungs- und Zementationszone, Protore.
3. **Hydrothermale Alteration des Nebengesteins** erfolgt durch die oben genannten Prozesse im und um den Austrittskanal des Black Smokers herum;

## 2. Genese von VHMS-Lagerstätten

wichtige Schlagworte: Sericitisierung, Chloritisierung, Bastitisierung, Kaolinisierung.

Bemerkungen:

a) Das Wort Hypogen leitet sich aus dem Griechischen *Hypo* für "unter" und *-gen* "geboren" oder "produziert" ab. Die Begriffe "Hypogen" und "Supergen"(entsprechend „oben“) beziehen sich auf die Tiefe von Prozessen, in denen sie stattfinden.

b) Die Abkürzung MOR steht für "**M**ittelozeanischer **R**ücken", einem vulkanisch aktiven Gebiet in der Tiefsee entlang der Grenze zweier auseinanderstrebender (divergenter) Lithosphärenplatten .

c) Häufig findet sich in der Literatur die Vorstellung, dass der MOR durch eine unterliegende Magmakammer gespeist wird. Zusammenhängende, größere Kammern, die dieses leisten könnten, wurden bis heute nicht gefunden. Mittlerweile hat sich die Vorstellung durchgesetzt, dass aufgrund von Druckentlastung aus größeren Tiefen aufsteigender, zähflüssiger Basaltbrei für das zum Krustenaufbau benötigte Material sorgt. Im Folgenden sei dies unter dem Begriff "Vulkanismus" im Zusammenhang mit der Bildung von ozeanischer Kruste zu verstehen.

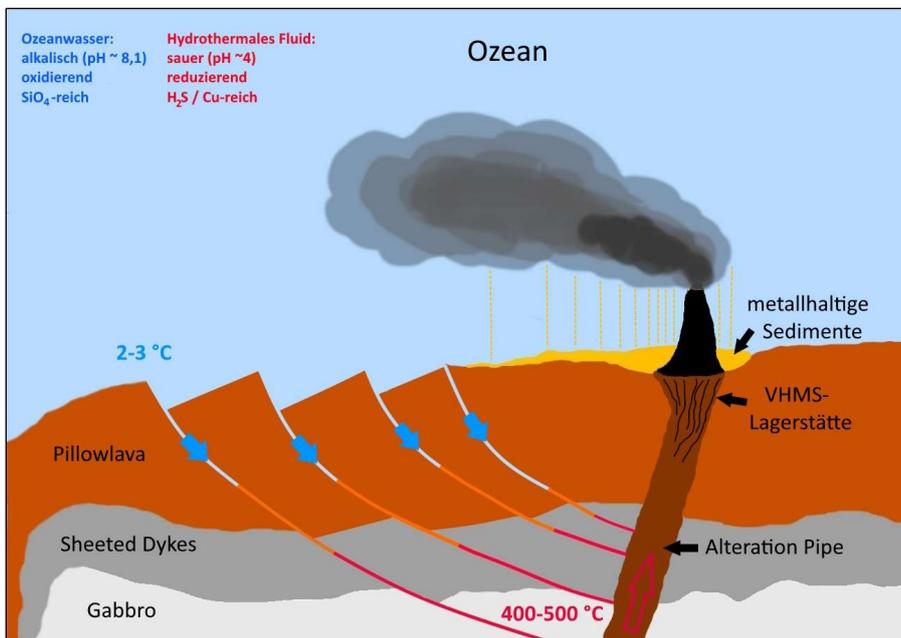


Abb. 2.2: schematische Darstellung der Primärmineralisation einer VHMS-Lagerstätte; kaltes, durch Spalten eindringendes Meerwasser wird basal aufgeheizt und löst beim Weg durch die ozeanische Kruste Minerale aus dem Umgebungsgestein aus; der Erzschlamm wird durch die Alteration Pipe an die Krustenoberfläche gefördert und kondensiert beim Kontakt mit dem kühleren Gestein/Meerwasser als VHMS-Lagerstätte. (Abmessungen nicht maßstäblich)

## 2.1 Primärmineralisation

### 2.1.1 Struktur zypriotischer hydrothermaler Felder

Die Primärmineralisation der VHMS-Lagerstätten auf Zypern ist fundamental mit dem Thema Black Smoker verbunden. Anhand von Abb. 2.2 wird die prinzipielle Struktur eines Black Smoker Systems aufgezeigt. Als unterliegende geologische Struktur wird der wie auf Zypern real vorkommende, häufige Aufbau ozeanischer Kruste mit der Schichtabfolge Harzburgit, Gabbro, Sheeted Dykes und Pillowlaven unterstellt. Die notwendige Wärmequelle zum Betrieb des hydrothermalen Feldes wird in einem nahen, historischen MOR links vom Bildrand gesehen. Manche Autoren zeichnen die Quelle als Magmakammer direkt unterhalb des Feldes, was im Fall der zypriotischen VHMS-Distrikte aber nicht nachgewiesen werden konnte.

Unabdingbar für das Eindringen von Meerwasser in die ozeanische Kruste sind Inhomogenitäten in der oberen ozeanischen Kruste. Durch das Abscheiden von älterem, ozeanischem Krustenmaterial entstehen kleinere Grabenbrüche. Sie bieten vielfältige Kanäle für ein- und austretende Wässer. Derart gebildete Zirkulationszellen können sich über mehrere km erstrecken.

Kaltes Meerwasser (2-3°C) dringt so in die ozeanische Kruste ein, erhitzt sich dort auf 400 – 500 °C und bringt aus dem umliegenden Gestein Verbindungen mit Kupfer, Eisen, Zink, Blei etc in Lösung. Der dadurch gebildete Erzschlamm steigt unter hohem Druck durch das Black Smoker System auf. Aufgrund von Druckentlastung und Abkühlung der

## 2. Genese von VHMS-Lagerstätten

Lösungen kommt es zur Ausfällung von sulfidischen Erzen am Austrittskanal bzw. auf dem umgebenden Ozeanboden. Allerdings gehen rd. 90 % der Erze durch den Abtransport durch die im freien Ozeanwasser entstandene Wolke verloren und nehmen nicht am Prozess der Metallablagerungen in der Lagerstätte teil.

Im Anschluß an diesen allgemeinen Überblick werden im Folgenden die relevanten Bedingungen und Prozesse näher beleuchtet.

### 2.1.2 Überkritisches Wasser (ÜKW)

Überkritisches Wasser (ÜKW) spielt wegen seiner besonderen physikalischen Eigenschaften bei der Primärmineralisation durch Black Smoker eine zentrale Rolle.

Überkritisches Wasser ist eine Phase, in der Wasser Temperaturen und Drücke erreicht hat, die über seinem sogenannten kritischen Punkt  $P_{cr}$  liegen. Jenseits von  $P_{cr}$  existiert Wasser weder in flüssiger noch in gasförmiger Form, sondern in einem Zustand, der als überkritisches bezeichnet wird. Es treten keine Phasengrenzen mehr auf. In diesem Zustand verhält sich Wasser sehr unterschiedlich im Vergleich zu seinen Zuständen bei niedrigeren Temperaturen und Drücken.

Abb. 2.3 zeigt schematisch das Phasendiagramm von reinem Wasser. In der Thermodynamik wird der kritische Punkt  $P_{cr}$  als Endpunkt einer Phasengleichgewichtskurve gesehen.  $P_{cr}$  ist durch drei Zustandsgrößen ausgezeichnet, die angegebenen Werte gelten für reines Wasser:

- kritische Temperatur  $T_{cr}$ : 374 °C
- kritischen Druck  $P_{cr}$ : 221 bar
- kritische Dichte  $\rho_{cr}$ : 0,322 g/cm<sup>3</sup>  
bzw. das kritische Molvolumen  $V_{m,cr}$ .

Um die dramatischen Änderungen in den physikalischen Eigenschaften gegenüber dem bekannten "Alltagsverhalten" von Wasser besser verstehen zu können, hier die wesentlichen Eigenschaften von überkritischem Wasser:

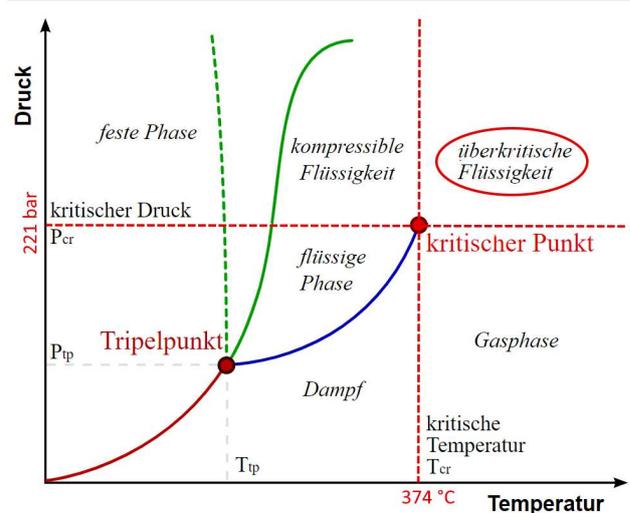


Abb. 2.3: schematisches Phasendiagramm für ein 1-Komponenten Material mit fester, flüssiger und gasförmiger Phase. Die durchgezogene grüne Linie zeigt die übliche Form einer flüssig-fest-Phasen-Linie, die gestrichelte, grüne Linie das anomale Verhalten von reinem Wasser, die angegebenen Zahlenwerte gelten für reines Wasser

© verändert nach „gemeinfrei“ :Benutzer:JoWi -de:

File:Phasendiagramme.png <http://resources.jwidmer.de/wikipedia/Phasendiagramme.cdr>

- **besitzt Fluideigenschaften:** ÜKW ist weder Flüssigkeit noch Gas, sondern ein fluides Medium mit Eigenschaften von beiden; es hat die Dichte eines Gases und die Viskosität einer Flüssigkeit.
- **keine Phasentrennung:** es gibt keine erkennbare Grenze zwischen flüssiger und gasförmiger Phase, die Wassermoleküle sind extrem mobil und können sich frei bewegen.
- **Lösemittleigenschaften:** ÜKW ist ein starkes Lösungsmittel und kann viele Stoffe lösen, die in flüssigem Wasser unlöslich sind.

In einem sehr vereinfachten Bild kann man sich überkritisches Wasser als eine Art "heißen Nebel" vorstellen, der die Eigenschaften von flüssigem und gasförmigem Wasser gleichzeitig hat.

Eine tiefere Vorstellung findet sich bei MICHALIK (2009): „die Dampfdruckkurve endet im kritischen Punkt. Oberhalb des kritischen Punktes tritt keine Phasengrenze mehr auf. Während sich im

## 2.1 Primärmineralisation

überkritischen Zustandsbereich die molekularen und elektronischen Eigenschaften der meisten Stoffe bei Temperatur- und Druckänderungen nicht wesentlich ändern, reagiert ein dreidimensionales Netzwerk von Wasserstoffbrücken auf Temperatur und Druckänderungen sehr empfindlich. Bei reinem Wasser nimmt die Dichte im überkritischen Bereich massiv ab.

Bei hohen Dichten (unterkritischer Bereich) besteht eine dreidimensionale Netzverknüpfung durch Wasserstoffbrückenbindungen, während bei niedrigen Dichten (überkritischer Bereich) dieses Netz aufgeweitet wird. Erst bei Dichten kleiner ca.  $0,1 \text{ g/cm}^3$  brechen die Wasserstoffbrücken auf und es entstehen Wassercluster. Während sich diese Cluster bilden, die aus 3 bis 5 Wassermolekülen bestehen, geht die Nahordnung verloren. Diese Strukturänderung von Wasser beeinflusst andere Stoffeigenschaften, die sehr stark von der Dichte abhängen, so dass durch Variation von Druck und Temperatur eine Vielzahl von Stoffparametern verändert werden."

Bemerkung:

Zum besseren Verständnis über die Bedeutung des kritischen Punktes  $P_{cr}$  mag der folgende Effekt dienen: bei Annäherung an den kritischen Punkt gleichen sich die Dichten des gasförmigen und des flüssigen Zustands einander an, die Verdampfungsenthalpie sinkt und verschwindet beim Erreichen des kritischen Punkts ganz, eine Unterscheidung einzelner Phasen ist nicht mehr möglich. Knapp unterhalb des kritischen Punkts kann man das Phänomen der kritischen Opaleszenz beobachten: Aufgrund der extrem niedrigen Verdampfungsenthalpie wechseln Teile der Substanz ständig zwischen flüssigem und gasförmigem Zustand hin und her, was zu einer sichtbaren Schlierenbildung führt.

Abbildung 2.4 zeigt den p-T-Verlauf des zentralen Parameters "Dichte" für reines Wasser. Die Parameter für das gewählte Beispiel sind der Bildunterschrift zu entnehmen. Es folgt eine Übersicht über die für das Thema Black Smoker wichtigsten Änderungen in den physikalischen Eigenschaften beim Überschreiten des kritischen Punktes und die daraus entstehenden Konsequenzen.

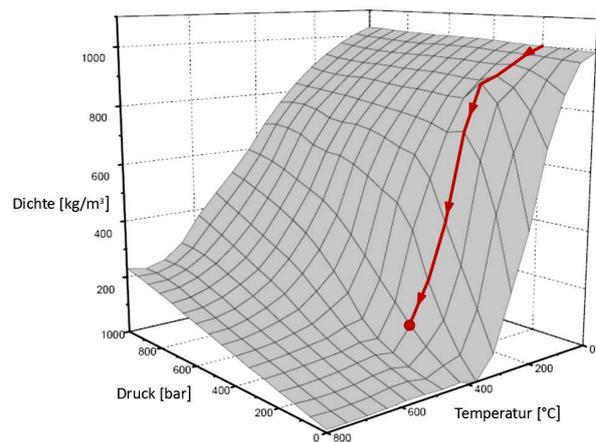


Abb. 2.4: Dichteverlauf von reinem Wasser in Abhängigkeit von Temperatur und Druck;

der rote Pfad markiert den Dichteverlauf von kaltem Meerwasser mit  $T \approx 0 \text{ °C}$  bei einem Druck  $p = 300 \text{ bar} \approx 3.058 \text{ m}$  Tiefe, welches beim Eindringen in die ozeanische Kruste bei gleichbleibendem Druck basal auf eine überkritische Temperatur von  $T = 450 \text{ °C}$  aufgeheizt wird;

roter Punkt: überkritischer Zustand  $T = 450 \text{ °C} / p = 300 \text{ bar}$ , die Dichte beträgt nur noch rd. 20 % ggü. der Ausgangsdichte; (verändert nach MICHALIK (2009)). Hinweis:  $1.000 \text{ kg/m}^2 = 1 \text{ g/cm}^3$ ;

### Dichte:

- ÜKW: die Dichte sinkt stark bei höherer Temperatur und steigendem Druck; typisch:  $0,3 \text{ g/cm}^3$  bei  $400 \text{ °C} / 300 \text{ bar}$ ;
- Wasser: die Dichte steigt bei sinkender Temperatur und leicht bei steigendem Druck, liegt aber deutlich über der von ÜKW; typisch:  $1 \text{ g/cm}^3$  bei  $20 \text{ °C} / 1 \text{ bar}$ ;
- Auswirkung: ÜKW ist deutlich weniger dicht als Wasser im Normalzustand, was einerseits die Mobilität von gelösten Stoffen erhöht; andererseits nimmt beim Übergang vom unterkritischen zum überkritischen Zustand die Dichte drastisch ab und damit das Molvolumen ( $\sim 1/\text{Dichte}$ ) entsprechend zu. Bei gleicher Anzahl von Wassermolekülen erhöht sich daher in einem kleinen Temperaturbereich um den kritischen Punkt herum das benötigte Volumen drastisch, was zu ei-

## 2. Genese von VHMS-Lagerstätten

ner massiven mechanischen Beanspruchung des Umgebungsgesteins führt.

### Viskosität:

- ÜKW: Viskosität sinkt stark mit steigender Temperatur und Druck;  
typisch: rd. 0,01 mPa·s bei 400 °C/300 bar;
- Wasser: Viskosität steigt mit sinkender Temperatur und sinkt leicht mit steigendem Druck;  
typisch: 1 mPa·s bei 20 °C/1 bar;
- Auswirkung: ÜKW ist deutlich weniger viskos als Wasser im Normalzustand, was die Strömung und den Transport von gelösten Stoffen fördert.

### Diffusionskoeffizient:

- ÜKW: Diffusionskoeffizient deutlich höher gegenüber flüssigem Wasser.;
- Wasser: Diffusion von Molekülen ist langsamer als in ÜKW.;
- Auswirkung: ÜKW beschleunigt die Abscheidung von Erzen.

### Lösungsvermögen:

- ÜKW: löst deutlich mehr Metalle und Sulfide als Wasser im Normalzustand;
- Wasser: löst nur geringe Mengen an Metallen und Sulfiden;
- Auswirkung: das hohe Lösungsvermögen von ÜKW ermöglicht die Aufnahme von großen Mengen an Metallen, Sulfiden und anderen Verbindungen in hydrothermalen Lösungen; gleiches gilt für andere Verbindungen. so kann z.B. SiO<sub>2</sub> gelöst und abtransportiert werden.

### Oberflächenspannung:

- ÜKW: nimmt mit steigender Temperatur und sinkender Dichte deutlich ab;  
typisch: ca. 15 mN/m bei 374 °C/221 bar;
- Wasser: Die Oberflächenspannung nimmt mit steigender geringfügiger Temperatur ab;  
typisch: bei 20 °C rd. 72 mN/m, bei 100 °C rd.. 59 mN/m;

- Auswirkungen: ÜKW begünstigt u. a. die Mobilisierung von Metallen, es kann leichter Metalle aus dem Gestein lösen und abtransportieren; weiterhin ermöglicht die niedrigere Oberflächenspannung von ÜKW Wassermolekülen, leichter in die Poren und Risse des Gesteins einzudringen und dort z.B. Metalle zu lösen; speziell wird die Ablagerung von Metallen begünstigt: bei Kontakt der hydrothermalen Lösungen mit kaltem Meerwasser sinken Temperatur und Dichte des Wassers; dies führt zu einer Erhöhung der Oberflächenspannung und zur Ausfällung der gelösten Metalle als Sulfidminerale.

### Ionisationskonstante\*:

- ÜKW: deutlich höher ggü. flüssigem Wasser, führt zu stark sauren Eigenschaften
- Wasser: neutrale Eigenschaften;
- Auswirkung: die stark sauren Eigenschaft von ÜKW fördert die Auflösung von Gesteinen und die Freisetzung von Metallen.

\*Ionisationskonstante in Flüssigkeiten: Die Ionisationskonstante einer Flüssigkeit ist ein Maß für die Stärke der Autoprotolyse; diese beschreibt, wie leicht die Flüssigkeit in ihre Ionen zerfällt; je höher die Ionisationskonstante, desto stärker ist die Autoprotolyse.

## 2.1.3 Betriebsbedingungen von Black Smokern

### 2.1.3.1 Einfluss der Salinität

Mit dem unterkritischen Dichtewert  $\rho = 1 \text{ g/cm}^3$  und dem kritischen Druck  $p_{cr} = 221 \text{ bar}$  für reines Wasser lässt sich eine kritische Meerestiefe zu  $h_{cr} \sim 2,25 \text{ km}$  abschätzen, ab der mit Effekten eines überkritischen Fluids gerechnet werden muss.

Bei einem Mehrkomponentensystemen, wie es bei realem Meerwasser vorliegt, ändern sich die Werte für den kritischen Punkt. Unter Berücksichtigung der Salinität des Meerwassers erhöhen sich nach BISCHOFF AND ROSENBAUER (1988) die kritischen Werte entsprechend Tabelle 2.1. D.h.: der kritische Punkt in Abbildung 2.3 wandert bei steigender Salinität weiter nach rechts oben aus.

## 2.1 Primärmineralisation

NaCl [wt%]	T <sub>cr</sub> [°C]	p <sub>cr</sub> [bar]	h <sub>cr</sub> [km]
0	374	221	2,255*
2,24	400	280,5	2,86
3,2	407	298,5	2,96

Tabelle 2.1: Einfluss der Salinität (NaCl) auf die kritischen Parameter von Meerwasser (WIKIPEDIA (2022b), BISCHOFF & ROSENBAUER (1988));

\* eigene Abschätzung nach Gl. (1) s. „Druckregime“

### 2.1.3.2 Temperaturregime

Als Wärmequelle für den Betrieb des Black Smokers sei ein naher Mittelozeanischer Rücken (MOR) angenommen. Abbildung 2.5 zeigt das Schema für Kompressionsschmelzen. Die Temperatur des plastischen, aufsteigenden Gesteins direkt am MOR liegt zwischen 1.300 und 1.400 °C (STACEY 2014). Der Verlauf der Isothermen zeigt in einfachen Modellen einen wurzelförmigen Verlauf für die Tiefe in Abhängigkeit zum Abstand vom MOR. Allerdings gibt es erhebliche Abweichungen insbesondere in der direkten Nähe des MOR zum tatsächlichen Verlauf. Zu viele Parameter variieren wie z. B. der zeitliche Verlauf der Spreizungsrate, ein „seitliches“ Heizen durch den Aufstiegskanal selbst, Variationen in der Krustendicke, axiale Inhomogenitäten im Aufstiegskanal etc, so dass ausschließlich spezifische Simulationen gesicherte Ergebnisse über den tatsächlichen Temperaturverlauf liefern können. Generell bleibt aber festzustellen, dass ein MOR grundsätzlich in der Lage ist, auch auf größere Entfernungen ein Heizen von eindringendem Meerwasser über höhere Temperatur zu leisten.

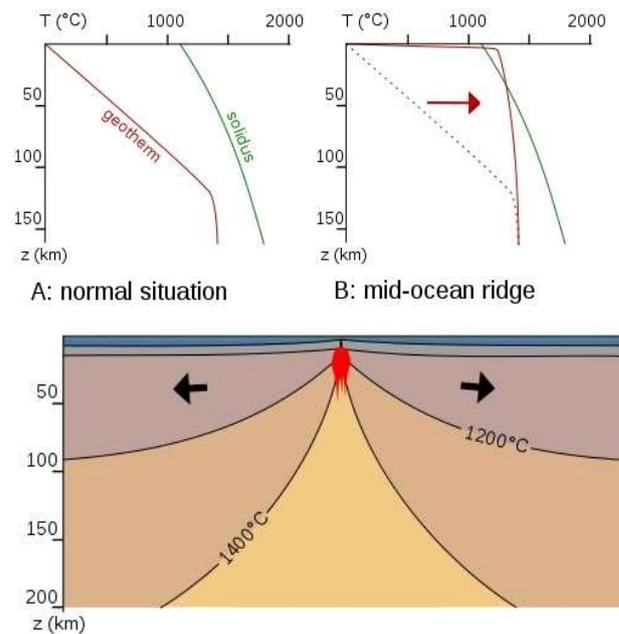


Abb. 2.5 oben: Geotherme in geologisch inaktivem Zustand (links) und unter einem aktiven MOR (rechts);

Abb. 2.5 unten: Isotherme in der räumlichen Nähe eines aktiven MORs zeigen wurzelförmiges Verhalten, in großem Abstand ist näherungsweise eine Parallelschichtung der Isothermen bzgl. der Oberfläche zu erwarten.

© verändert nach Woudloper, CC BY-SA 3.0, via Wikimedia Commons [https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/c/cd/Partial\\_melting\\_asthenosphere\\_EN.svg](https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/c/cd/Partial_melting_asthenosphere_EN.svg)

### 2.1.3.3 Druckregime

Black Smoker „arbeiten“ typischerweise am und im Boden der Tiefsee in mehreren km Wassertiefe unter erheblichem hydrostatischen Druck der darüber liegenden Wassersäule. Eine erste lineare Abschätzung für den Druck p des Wassers in Abhängigkeit von der Tiefe h liefert für den unterkritischen Bereich:

$$p = \rho g h \quad (1)$$

g steht für die Erdbeschleunigung und  $\rho$  für die Dichte des Wassers, wobei die Dichte über der Tiefe in dieser Abschätzung als konstant angenommen wird, da im hier interessierenden Tiefen-Bereich der Fehler im unteren %-Bereich liegt (z.B. BIANCAHOEGEL (2021)).

## 2. Genese von VHMS-Lagerstätten

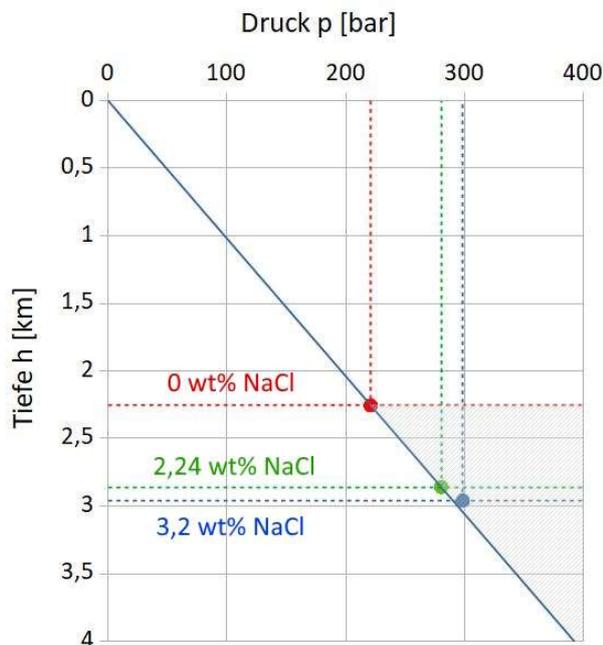


Abb. 2.6: lineare Abschätzung des Hydrostatischen Drucks vs. Tiefe für reines Wasser nach Gl. (1) (blaue durchgezogene Linie);

die grau schraffierte Fläche markiert den potentiell überkritischen Bereich (bei entsprechend hoher Temperatur);

die ausgefüllten Punkte geben jeweils den kritischen Druck mit der dazugehörigen kritischen Tiefe für unterschiedliche Salinität an (s. Tabelle 2.1), mit wachsender Salinität wird der lineare (blaue) Verlauf des Hydrostatischen Drucks vs. Tiefe verlassen;

Bemerkung: 3,2 wt% ist ein typischer NaCl-Gehalt des Meerwassers in der Nähe von Black Smokern.

### 2.1.3.4 Betriebsparameter

Black Smoker entstehen an Schwächezonen der ozeanischen Kruste, an Plattenrändern und Mittel-ozeanischen Rücken. Bekannte rezente Black Smoker sind in Tiefen von 2.000 – 4.000 m Tiefe aktiv (z.B. SEIDEL (2010)), wobei nach obiger Abschätzung für den Bereich innerhalb der Kruste mit überkritischem Wasserdruck und somit mit ÜKW gerechnet werden muss, an Krustenoberfläche "fehlt" die notwendig hohe Temperatur.

Die höchsten Wassertemperaturen, die bisher an Schwarzen Rauchern gemessen wurden, erreichen

die beiden Schloten *Two Boats* und *Sister Peaks* auf dem Mittelatlantischen Rücken in 3.000 Metern Tiefe. Sie stoßen bei einem Wasserdruck von 298 Bar schwadenweise bis zu 464 °C heißes Wasser aus (WIKIPEDIA (2022c)), was schon im Kontaktbereich mit kaltem Meerwasser deutlich im überkritischen Bereich liegt. Mit hoher Wahrscheinlichkeit können ähnliche, zumindest partiell überkritische Verhältnisse bzgl. Druck und Temperatur auch für historische Black Smoker angenommen werden, die die zu diskutierenden, heutigen VHMS-Lagerstätten auf Zypern erzeugt haben.

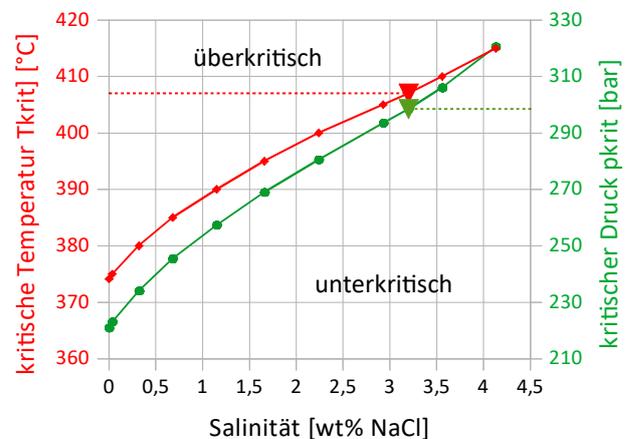


Abb. 2.7 kritische Temperatur und kritischer Druck vs. Salinität; die Werte für die typische Salinität an Black Smokern von 3,2 wt% NaCl sind durch Dreiecke markiert ( $T_{cr} = 407^{\circ}\text{C}$ ,  $p_{cr} = 298,5 \text{ bar}$ );

© grafische Umsetzung der Daten von BISCHOFF & ROSENBAUER (1988)

Abb. 2.7 zeigt die Verläufe der kritischen Werte für Temperatur und Druck gegenüber der Salinität. Ein deutlicher Anstieg mit wachsender Salinität ist zu beobachten. Die gemessenen Werte für die oben genannten Black Smoker im Atlantik liegen demzufolge für typisches Atlantikwasser im überkritischen Bereich. Allerdings ist davon auszugehen, dass die real mitgenommene Fracht in der Pipe deutlich über dem in Abb. 2.7 diskutierten NaCl-Wertebereich liegt und andererseits eine völlig andersartige Zusammensetzung ggü. NaCl am Ausgang aufweist. Damit erscheint es fraglich, welche tatsächlich erforderlichen, kritischen Werte für Temperatur und

## 2.1 Primärmineralisation

Druck für einen überkritischen Zustand in der Pipe notwendig waren. Insgesamt muss aber davon ausgegangen werden, dass Black Smoker partiell mit überkritischen Werten für Druck und Temperatur „betrieben“ wurden. Unterstützt wird dies durch die heute nach Exhumierung an Land beobachteten Ergebnisse von heftigen Reaktionen in der Pipe und der aggressiven Umwandlung des umgebenden Gesteins.

Generell können wie bereits angedeutet die tatsächlichen Verhältnisse nicht in trivialer Weise angegeben werden. Es ist unwahrscheinlich, dass kritische Verhältnisse schon direkt am Meeresboden vorliegen, der Übergang zum Fluid wird wegen der benötigten höheren Temperaturen innerhalb der Kruste liegen. Aber auch dann ist ein "glatter" Übergang in den überkritischen Zustand durch kontinuierliches, basales Heizen nicht zu erwarten. Der Einfluss der entstehenden zerstörerischen Kräfte beim Übergang zum Fluid darf nicht außer acht gelassen werden. Ein starker Anstieg des Molvolumens, ein tieferes Eindringen in das umliegende Gestein und höhere Löslichkeiten erzeugen eine Zunahme der Fracht im Fluid und damit eine Erhöhung der kritischen Temperatur, was zu einem Rückfall in den unterkritischen Bereich führen kann. Andererseits steigt im überkritischen Zustand durch die Zunahme des Molvolumens der Druck in der Pipe bei Temperaturerhöhung beim tieferen Eindringen in die Kruste erheblich an, was zusammen mit der hohen Löslichkeit zur Bildung von Cavernen führt, was wiederum durch den dadurch entstehenden Druckabfall einen Rückfall in den unterkritischen Zustand bewirken kann. Deutlich erschwerend für die Betrachtungen kommen noch i.d.R. unbekannte Inhomogenitäten im umliegenden Gestein hinzu. Allein diese wenigen skizzierten, teilweise entgegengerichteten Effekte können nur schwerlich zu einer geschlossenen Lösung führen. Schon auf Basis dieser trivialen Effekte ist u.U. sogar ein schwingungsfähiges Systemverhalten (unterkritischer vs. überkritischer Zustand) denkbar.

### 2.1.4 Genese von Black Smokern und ihrem Umfeld

Während die beiden vorhergehenden Unterkapitel die physikalischen Voraussetzungen zur Bildung einer VHMS-Lagerstätte behandelten, wird im Weiteren der Weg des Meerwassers durch die ozeanische Kruste mit den dazugehörigen Prozessen und die Bildung des eigentlichen Black Smokers samt Umfeld näher beleuchtet. Als Basis dazu dienen die Vortragsfolien von ANDREY (2017).

- Mittels Grabenbrüchen entstehen in der Nähe von Spreizungszonen in der oberen ozeanischen Kruste hydrothermale Zirkulationszellen im km-Bereich.
- Meerwasser mit einer Temperatur von 2 °C sickert durch die Grabenbrüche in die ozeanische Kruste ein und wird kontinuierlich basal geheizt, im Fall von Zypern durch eine nahe gelegene (Supra-) Subduktionszone.
- Typische Konzentrationen im Basalt der Kruste für die relevanten Elemente der späteren Lagerstätten: Cu: 0,01 ppm, Zn: 0,01 ppm und Pb: 0,0005 ppm.
- Je nach Temperaturbereich finden spezielle chemische Austauschreaktionen mit dem umliegenden Gestein statt.
- Beim Eindringen des basal aufgeheizten Meerwassers in die obere Kruste steigt die Umgebungstemperatur im Gestein kontinuierlich an:
  - bei moderaten Temperaturen (< 100 °C) werden dem Wasser Sauerstoff, Kalium, Calcium, Sulphate und Magnesium entzogen;
  - im mittleren Temperaturbereich erfolgt eine Anreicherung des Meerwassers mit Natrium, Calcium und Kalium;
  - bei höheren Temperaturen ab 400 -450 °C gelangt das Wasser in den überkritischen Zustand, das Wasser wird chemisch sehr aggressiv: Kupfer, Eisen, Zink und Schwefel werden ausgelöst, Gold

## 2. Genese von VHMS-Lagerstätten

Species (ppm)	Sea water	Black smoker sea water (at 100–300 °C)	Rain water	Meteoric spring water (at 6 °C)	Meteoric geothermal water (at 300 °C)
Na <sup>+</sup>	10 000	6 000–14 000	1.0	23	187
Cl <sup>-</sup>	20 000	15 000–25 000	1.1	3.1	21
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2700	0	1.5	11	103
Mg <sup>2+</sup>	1300	0	0.2	2.4	0
Ca <sup>2+</sup>	410	36	0.4	5.1	0.5
K <sup>+</sup>	400	26	0.5	1.0	27
Si <sup>4+</sup>	0.5–10	20	1.2	17	780
Metals (Fe, Cu, Zn, Mn, etc.)	depleted	enriched	depleted	depleted	enriched

*Tabelle 2.2: durchschnittliche Ionenkonzentration in verschiedenen Wässern aus ROBB (2005);*

*die Werte in der 2. und 3. Spalte zeigen typische Konzentrationen am „Eingang“ einer hydrothermalen Zirkulationszelle bzw. an deren „Ausgang“ - einem Black Smoker. Auffällig hierbei ist, dass SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> und Mg<sup>2+</sup> komplett und Ca<sup>2+</sup> und K<sup>+</sup> zu über 90% während der hydrothermalen Zirkulation aufgebraucht werden;*

*durchschnittliche Werte für die Metallanreicherung können aus naheliegenden Gründen nicht näher spezifiziert und daher nur allgemein als „angereichert“ bezeichnet werden.*

wird potentiell direkt aus dem Mantel zugeführt.

- Daneben erfolgt beim Übergang in den überkritischen Zustand in einer geringen Temperaturspanne eine rapide Verringerung der Dichte bzw. Erhöhung des Molvolumens; einerseits steigt dadurch die Strömungsgeschwindigkeit und andererseits wird gleichzeitig durch die drastische Volumenzunahme auf kurzem Weg der Austrittskanal mechanisch heftig beansprucht, so dass es neben der chemischen Zersetzung schon allein durch den aufgebauten Druck zur Zertrümmerung des umliegenden Gesteins kommen kann.
- Das bzgl. des Mineralgehalts modifizierte, 400 – 500 °C heiße Meerwasser steigt auf, wird durch die Stockwork Zone („Stringer Zone“) gedrückt, einem komplexen System von Adern aus siliziumbasierten Mineralen und Pyrit, und an der Austrittsstelle (Black Smoker) wieder in Form einer beladenen, hydrothermalen Wolke an den Ozean abgegeben.
- auf dem Weg zurück zum Ozean fallen die Temperaturen, es finden noch in der Röhre komplexe Kondensationsvorgänge statt.
- Die aufsteigende Wolke vermischt sich mit dem umgebenden Meerwasser, wodurch die Temperatur weiter gesenkt und die Partikelkonzentration verringert wird.
- Sobald die Dichte der hydrothermalen Wolke mit der Dichte des Meerwassers übereinstimmt, hört sie auf zu steigen und beginnt sich mit typisch 0,1 cm/s seitlich zu zerstreuen.
- partiell kondensieren im Umfeld des eigentlichen Black Smoker noch Teile der Beladung als metallhaltige Sedimente.
- In einem solchen Szenario gehen typ. 90 % der Metalle für die Wolke verloren und nehmen nicht am Prozess der Bildung von Metallablagerungen in VHMS-Lagerstätten teil.

Fundamental zum Verständnis der Primärmineralisation im Black Smoker System ist die Kenntnis über das Verhalten der Löslichkeiten der beteiligten Minerale. Abbildung 2.8 zeigt die Löslichkeiten der relevanten Metall vs. Temperatur:

## 2.1 Primärmineralisation

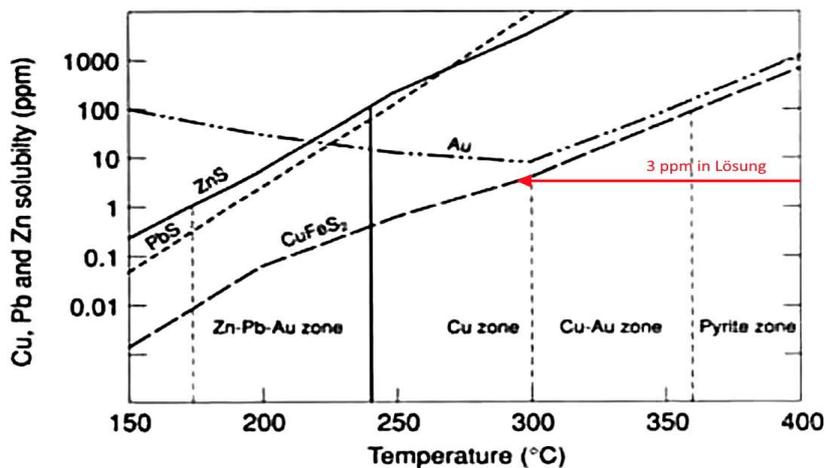


Abb. 2.8: Löslichkeiten der Minerale Zn, Pb, Cu und Au über Temperatur; die jeweiligen Kondensationszonen beschreiben die Temperaturbereiche, in denen diese hauptsächlich kondensieren, praktisch gibt es Überschneidungsbereiche; rot: beispielhafte Lösung mit 3 ppm Cu-Anteil; Kondensation ab  $\sim 300$  °C  
Verändert nach ANDREY (2017)

- mit fallender Temperatur verringern sich im interessierenden Bereich die Löslichkeiten der Elemente Cu, Pb und Zn deutlich um mindestens 4 Größenordnungen (logarithmischer Maßstab!); die Beschriftung mit den entsprechenden Mineralen Chalkopyrit ( $\text{CuFeS}_2$ ), Galenit ( $\text{PbS}$ ) und Zinkblende ( $\text{ZnS}$ ) wurden von den Elementen übertragen, da die benötigten Reaktionspartner Schwefel und Eisen im Wasser zur Bildung der Minerale in ausreichender Menge zur Verfügung stehen;
- als Beispiel wird eine wässrige Lösung betrachtet, die 3 ppm Kupfer enthält: bei Abkühlung von Temperaturen größer  $400$  °C erfolgt bis  $300$  °C keine Mineralisation, da das Wasser das Kupfer noch komplett lösen kann; knapp unter  $300$  °C wird die Löslichkeitskurve für  $\text{CuFeS}_2$  erreicht, bei weiter fallenden Temperaturen ist die Aufnahmefähigkeit von Wasser erschöpft und „überzähliges“ Mineral kondensiert aus;
- die Löslichkeitskurve für Kupfer und damit für Chalkopyrit ( $\text{CuFeS}_2$ ) liegt 2-3 Größenordnungen niedriger ggü. den anderen Mineralen, d.h.: bei vergleichbaren Konzentrationen der Elemente im Wasser wird bei Abkühlung Chalkopyrit ( $\text{CuFeS}_2$ ) deutlich vor den anderen Mineralen auskristallisieren, Ausnahme hierbei ist Gold: die Löslichkeitskurve besitzt ein Minimum bei  $300$  °C; bei

Abkühlung wird bei geeigneter Konzentration Gold direkt oberhalb von  $300$  °C kondensieren, da danach die Löslichkeitskurve wieder ansteigt;

- wegen der höheren Löslichkeit von Pb und Zn kondensieren die entsprechenden Sulfide erst kurz vor Austritt aus dem Schlot;
- die eingezeichneten Kondensationsbereiche für die jeweiligen Elemente bedeuten die praktische Umsetzung des eben Beschriebenen und zeigen die Temperaturbereiche, in denen die genannten Elemente hauptsächlich kondensieren, in der Realität überschneiden sie sich natürlich.

### Bemerkung:

White Smoker: in einem hydrothermalen Feld können sowohl Schwarze als auch Weiße Raucher vorkommen. Schwarze Raucher stellen im Allgemeinen die Schloten nahe der Haupt-Aufwärtsströmung in hydrothermalen Feldern dar. Weiße Raucher findet man meist in den Randzonen in größerer Distanz zu den magmatischen Wärmequellen. Ihr Arbeitsbereich liegt ggü. Black Smokern ( $> 350$  °C) bei deutlich niedrigeren Temperaturen ( $30 - 350$  °C, kein ÜKW). Das mineralische Wasser aus dieser Art von Schloten ist reich an Kalzium und bildet überwiegend sulfatreiche Ablagerungen (Baryt und Anhydrit) sowie Karbonatablagerungen.

Abbildung 2.9 zeigt das bisher Beschriebene in skizzenhafter Form. Die Darstellung erfolgte in Anlehnung an JACKSON (2017), nähere Erläuterungen finden sich im Bildbegleittext.

## 2. Genese von VHMS-Lagerstätten

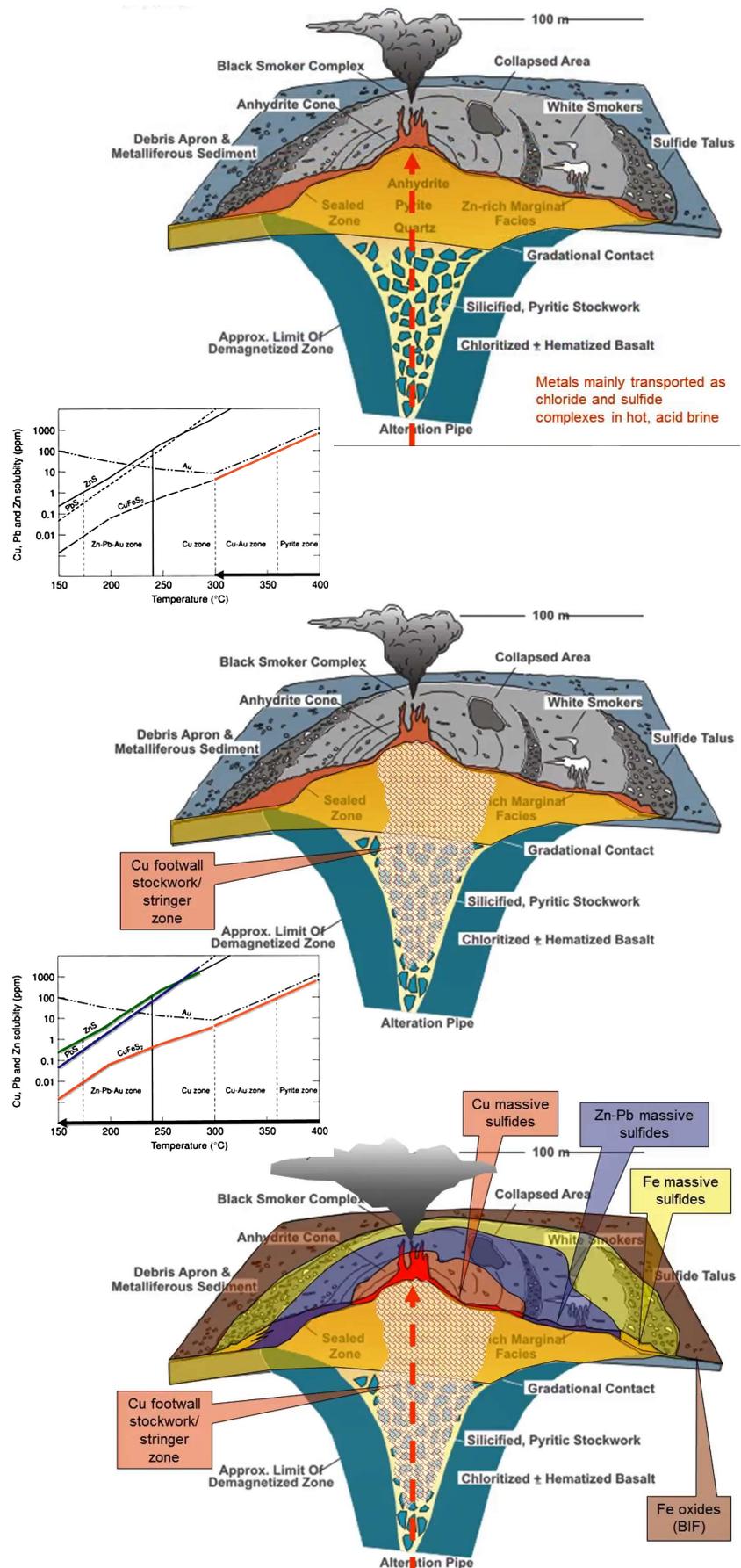
Abb. 2.9: Genese einer VHMS-Lagerstätte im Umfeld eines Black Smokers (nach JACKSON (2017)).

**Obere Skizze:** durch eine alterierte Röhre strömt Meerwasser durch den Black Smoker-Schlot, das überkritische Fluid alteriert das umgebende Gestein erheblich; der Aufbau (orange) besteht aus Quarz, Pyrit und Anhydrit, der äußere Kamin (braun) überwiegend aus Anhydrit; im direkten Umfeld (Radius ~ 100 m) befinden sich White Smokers und zusammengebrochene Bauten; der Kamin ist ringförmig von Trümmern, metallischen Sedimenten und einer Schutthalde aus Sulfiden am Fuß des Black Smoker umgeben.

**Mittlere Skizze:** die alterierte Röhre (Stockwork) stellt ein komplexes System von Adern aus siliziumbasierten Mineralen und Pyrit dar, im alterierten Umfeld finden sich chloritisierter Basalt und Hämatit; bei Abkühlung im Bereich 400 °C → 300 °C kondensiert Cu und verbindet sich mit freiem Schwefel und Eisen aus dem Fluid zu Chalkopyrit ( $\text{CuFeS}_2$ ) im Aufstiegskanal (Stringer Zone).

**Untere Skizze:** bei weiterer Abkühlung und nahe dem Kontakt zum 3 °C warmen Meerwasser kondensieren dann in sekundenschnelle mit der Wolke massive Cu-Sulfide, Zn-Pb-Sulfide, und Fe-Sulfide; im weiteren Umkreis regnen aus der Wolke Eisenoxide (BIFs); die Wolke selbst trägt rd. 90 % der Erze unwiederbringlich davon.

Footwall: Spitze der Gesteinsschicht unter einer Erzader oder einem Erzbett;  
Debris Apron = Trümmerschürze.



### 2.1.5 Hydrothermale Alteration der Nebengesteine

Der Durchgang von hydrothermalen Lösungen durch die ozeanische Kruste ist unweigerlich mit einer Alteration des umgebenden Gesteins verbunden. Das Gestein im Umgebungsbereich von Black Smoker Kanälen wird mineralogisch und chemisch stark verändert, Minerale werden in großer Menge ausgelöst bzw. in Sekundärminerale umgewandelt. Diese neue Mineralzusammensetzung reflektiert sowohl die Komposition der ursprünglichen Minerale als auch die Menge und die Eigenschaften des durchströmenden Fluids.

In den letzten Unterkapiteln wurden die zum Verständnis der Primärmineralisation relevanten physikalischen Prozesse näher beleuchtet. Im vorliegenden Unterkapitel erfolgt jetzt ein Überblick über die eigentliche primäre Lagerstättenbildung, bei der die hydrothermale Alteration des Nebengesteins im Zusammenspiel mit der mineralogischen Beschaffenheit des Umgebungsgesteins selbst und dem physikalischen und chemischen Zustand des Wassers (Temperatur, Druck, chemische Fracht) eine zentrale Rolle spielt. Speziell sind durch die Alterationsprozesse folgende Themenkreise teilweise dominant bestimmt:

- **Erzbildung:** durch die Alterationsprozesse werden die entsprechenden Metall- und Schwefelverbindungen zum Abtransport durch das Fluid zur Verfügung gestellt und bei fallender Temperatur und sinkendem Druck zur Ausfällung von Erzmineralen (z.B. Pyrit, Chalkopyrit, Galenit, Sphalerit) bereitgestellt, wodurch sich die eigentliche primäre VHMS-Lagerstätte bildet;
- **Veränderung physikalischer Eigenschaften:** Erhöhung der Porosität und Permeabilität und Verringerung von Härte und Festigkeit, was die hydrothermale Zirkulation und die Bildung von Erzmineralisationen erleichtert;

- **Bereitstellung von Reduktionsmitteln:** diese sind notwendig, um die Metalle aus den hydrothermalen Lösungen zu fällen;
- **Geochemische Zonierung:** die verschiedenen Alterationsprozesse führen in Verbindung mit den herrschenden Druck- und Temperaturgradienten zu einer zonierten Verteilung der Elemente und Verbindungen im Nebengestein;
- **Bildung von Säure:** Säure kann die Löslichkeit von Metallen erhöhen und so die Bildung von Erzmineralisationen fördern.

Es gibt eine Vielzahl von Alterationsprozessen (eine Übersicht findet sich z. B. in Wikipedia [https://de.wikipedia.org/wiki/Alteration\\_\(Geologie\)](https://de.wikipedia.org/wiki/Alteration_(Geologie))). Die 4 wichtigsten hydrothermalen Alterationsprozesse speziell für VHMS-Lagerstätten auf Zypern werden in Tabelle 2.3 näher beschrieben. Erwähnenswert darüber hinaus sind noch die Silifizierung (Bildung von Quarz und anderen silikatischen Mineralen), die Propylitisierung (Bildung von Epidot, Chlorit und Calcit) und Kaolinisierung (Bildung von Kaolinit aus Feldspäten und Glimmern).

Ein wichtiger Aspekt für das Verständnis der im nächsten Kapitel beschriebenen Sekundärmineralisation und der damit verbundenen Struktur der vorgefundenen, rezenten Lagerstätten ist die angesprochene, durch Alterationsprozesse hervorgerufene geochemische Zonierung. Gemeint ist die räumliche Beziehung zum Zentrum der hydrothermalen Aktivität, d.h. der jeweilige Abstand zum Hauptaufstiegskanal des ehemaligen Black Smoker. Nähere Erläuterungen finden sich im Folgenden. Die Zonierung manifestiert sich auf Zypern in drei Hauptzonen: Zentrale Zone, Proximale Zone und Distale Zone.

#### 1. Zentrale Zone

Die zentrale Zone bezeichnet die Zone im unmittelbaren Bereich der Lagerstätte. Hier finden sich die höchsten Konzentrationen an Erzmetallen, Alteration wirkt am intensivsten und es kommt zur Bil

## 2. Genese von VHMS-Lagerstätten

	Chloritisierung	Sericitisierung	Karbonatisierung	Sulfidisierung
Verbreitung	die am weitesten verbreitete Alterationsart in zypriotischen VHMS-Lagerstätten	weniger verbreitet als Chloritisierung, tritt aber häufig in der Nähe von Erzlagerstätten auf	in zypriotischen VHMS-Lagerstätten relativ selten	eng mit Erzmineralisation assoziiert
Mineralogie	primären Minerale wie Plagioklas, Pyroxen und Amphibol werden durch Chlorit bei rd. 200-300 °C ersetzt	Reaktion von feldspathhaltigen Mineralen mit hydrothermale Fluid bei etwa 150 -300 °C	Calcit (CaCO <sub>3</sub> ) und Dolomit (CaMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) sind die häufigsten Karbonate	Sulfide bestehen aus Metall und Schwefel; Pyrit, Chalkopyrit, Sphalerit und Galenit sind die häufigsten Sulfidminerale
chemische Reaktion	Fe-haltige Silikate + H <sup>+</sup> + Cl <sup>-</sup> -> Chlorit + Fe <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O Chlorit:(Mg,Fe,Al) <sub>6</sub> (Al,Si) <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>8</sub>	Alu-Silikate + H <sup>+</sup> + K <sup>-</sup> -> Serizit + Al <sup>3+</sup> + H <sub>2</sub> O + SiO <sub>2</sub> Sericit:KAl <sub>2</sub> (AlSi <sub>3</sub> O <sub>10</sub> )(OH) <sub>2</sub>	Ca- und Mg-haltige Minerale + CO <sub>2</sub> -> Carbonate + H <sub>2</sub> O	Metalle + H <sub>2</sub> S -> Sulfide + H <sub>2</sub> ; häufig auf Zypern: Pyrit (FeS <sub>2</sub> ), Chalkopyrit (CuFeS <sub>2</sub> ), Sphalerit (ZnS)
chemische Veränderungen	führt zu einer Zunahme von MgO und FeO und einer Abnahme von SiO <sub>2</sub> und Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> im Gestein	führt zu einer Zunahme von K <sub>2</sub> O und Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> und einer Abnahme von SiO <sub>2</sub> im Nebengestein	führt zu einer Zunahme von CaO und MgO im Nebengestein	führt zu einer Anreicherung von Metallen wie Kupfer, Blei und Zink im Nebengestein
Farbe	grünlich	weiß oder grau	weiß oder grau	Pyrit/Kupferkies: gelblich-rot; Sphalerit: braun - schwarz
Textur	glatt, blättrig	seidig	körnig	divers
Auswirkungen	erhöht Porosität und Permeabilität; verringert Härte und Festigkeit; kann Erzminerale wie Chalkopyrit und Bleiglanz absorbieren; Abnahme von Mg, Ca und Na und Zunahme von Fe und Al im Gestein	verringert Porosität und Permeabilität	kann Porosität und Permeabilität erhöhen; verringert Härte und Festigkeit des Gesteins; Blei und Zink können als Karbonate ausfällen (z.B. Cerussit, Smithsonit)	führt zur Ausfällung von Erzmineralen, die die Erzlagerstätte bilden

Tabelle 2.3: die vier wichtigsten Alterationsprozesse speziell für die VHMS-Lagerstätten auf Zypern.

## 2.1 Primärmineralisation

dung von typischen Chlorit-, Sericit- und Karbonatmineralen;

- Anreicherung von Erzmعادallen: Kupfer (Cu), Zink (Zn), Blei (Pb), Silber (Ag), Gold (Au); Verarmung an Kieselsäure (SiO<sub>2</sub>) und Alkali-Elementen (Na, K):
  - SiO<sub>2</sub>: Abnahme der Quarzgehalte und Bildung von Tonmineralen wie Chlorit und Sericit;
  - Na, K: Auswaschung durch hydrothermale Lösungen;
- Alteration:
  - Chloritisierung: Bildung von Chlorit aus mafischen Mineralen wie Pyroxen und Amphibol;
  - Sericitisierung: Bildung von Sericit aus Muskovit und Feldspat;
  - Karbonatisierung: Bildung von Karbonatmineralen wie Calcit und Dolomit durch CO<sub>2</sub>-Zufuhr und pH-Wert-Erhöhung.

## 2. Proximale Zone:

Diese Zone wird als Übergangszone zur distalen Zone aufgefasst und etwas schwammig als "die Zone in der Nähe der Lagerstätte, aber weiter entfernt vom Zentrum als die zentrale Zone" angesehen. Hier finden sich noch erhöhte Konzentrationen von Eisen, Magnesium und Chlor. Die Alteration ist weniger intensiv als in der Zentralzone, aber es kommt weiterhin zur Bildung von Chlorit, Sericit und Sulfidmineralien:

- Anreicherung von Eisen (Fe), Magnesium (Mg), Chlor (Cl):
  - Fe, Mg: Bildung von Eisen- und Magnesiumchloriden in hydrothermalen Lösungen;
  - Cl: Herkunft aus dem Nebengestein oder aus evaporitischen Sedimenten;
- Verarmung an Aluminium (Al) und Calcium (Ca):

- Al: Auswaschung durch hydrothermale Lösungen;
- Ca: Auswaschung durch hydrothermale Lösungen und Komplexbildung mit Chloridionen (Cl<sup>-</sup>) zu löslichen Calciumchloriden;

- Alteration:
  - Chloritisierung und Sericitisierung wie in der Zentralzone;
  - Sulfidisierung: Bildung von Sulfidmineralen wie Pyrit, Chalcopyrit und Sphalerit.

## 3. Distale Zone

Sie liegt entfernt von der eigentlichen Lagerstätte. Hier finden sich keine oder nur geringe Anreicherungen von Erzmعادallen. Die Alteration ist schwach und es kommt zur Bildung von Propylit- und Silikatmineralen:

- Anreicherung von Silizium (SiO<sub>2</sub>) und Aluminium (Al):
  - SiO<sub>2</sub>: Bildung von Quarz und Silikatmineralen;
  - Al: Bildung von Tonmineralen wie Kaolinit und Illit;
- Verarmung an Eisen (Fe) und Magnesium (Mg) wegen Auswaschung durch hydrothermale Lösungen;
- Alteration:
  - Propylitisierung: Bildung von Epidot, Chlorit und Albit;
  - Silifizierung: Bildung von Quarz und Silikatmineralen.

Die Mächtigkeiten der einzelnen Zonen können schwanken und die Zonengrenzen können diffus sein. Auch die Entfernung der einzelnen Zonen vom Zentrum der Lagerstätte kann variieren, liegt aber typischerweise in der Größenordnung von einigen hundert Metern bis zu mehreren Kilometern. Auch die "Inhalte" der Zonen werden von Lagerstätte zu Lagerstätte variieren, hier zwei Beispiele aus Zypern für unterschiedliche Anreicherungen:

## 2. Genese von VHMS-Lagerstätten

- Skouriotissa-Lagerstätte:
  - Zentrale Zone: Kupfer, Zink, Blei, Gold;
  - Proximal Zone: Eisen, Chlor;
  - Distale Zone: Silizium, Aluminium;
- Mathiati-Lagerstätte:
  - Zentrale Zone: Kupfer, Zink, Silber;
  - Proximal Zone: Eisen, Magnesium Schwefel;
  - Distale Zone: Silizium, Aluminium.

### 2.1.6. Herkunft der Elemente zur Alteration

Die beteiligten Elemente für die beschriebenen Alterationsprozesse stammen aus zwei Quellen:

#### 1. Meerwasser

aus Tabelle 2.2 ist ersichtlich, dass das Meerwasser auf dem Weg durch den Black Smoker  $\text{SO}_4^{2-}$ -,  $\text{Mg}^{2+}$ -,  $\text{Ca}^{2+}$ - und  $\text{K}^+$ -Ionen verliert und diese mit Hilfe der Alterationsprozesse "verbaut" werden.

#### 2. Ozeanische Kruste

Sie besteht im interessierenden Bereich in der Nähe der Oberfläche im Wesentlichen aus Basalt und Gabbro und stellt daher hauptsächlich folgende Minerale potentiell zur Verfügung:

Hauptminerale:

- Plagioklas: ein Feldspat-Mineral, das aus Natrium, Calcium und Aluminium besteht, es ist mit das häufigste Mineral in der ozeanischen Kruste;
- Pyroxene: Silikatminerale, die aus Magnesium, Eisen und Calcium bestehen; die zwei häufigsten Pyroxene in der ozeanischen Kruste sind Klinopyroxen und Orthopyroxen;
- Olivin: ein Silikatmineral, das aus Magnesium und Eisen besteht, es ist nach Plagioklas und Pyroxen das dritthäufigste Mineral in der ozeanischen Kruste;

typisch Nebenminerale:

- Hornblende: ein Amphibol-Mineral bestehend aus Magnesium, Eisen, Calcium und Aluminium;
- Magnetit: ein magnetisches Eisenoxid-Mineral;
- Ilmenit: ein Eisen-Titanoxid-Mineral;
- Apatit: eine Gruppe von Phosphatmineralen, die aus Calcium, Phosphor und Fluor bestehen.

### 2.1.7 Zusammenfassung Primärmineralisation

- Die Genese von VHMS-Lagerstätten auf Zypern ist unmittelbar mit dem Thema Black Smoker verknüpft;
- mittels Grabenbrüchen entstehen in der Nähe von Spreizungszonen in der oberen ozeanischen Kruste hydrothermale Zirkulationszellen im km-Bereich;
- das Meerwasser gelangt durch die Auflast des Wassers und basalem Heizen partiell in den thermodynamisch überkritischen Bereich, Dichte und chemische Aggressivität des Fluids ändern sich dramatisch;
- beim Durchtritt des Meerwassers durch die ozeanische Kruste erfolgt eine Auslaugung des umgebenden Gesteins und eine Anreicherung von Erzen auf chemischen Wege;
- erheblich forciert wird dies durch die massive mechanische Beanspruchung des Umgebungsgesteins im überkritischen Bereich des Fluids,
- ein weiterer, starker Treiber ist die hohe chemische Aggressivität von überkritischem Wasser;
- die chemische Bildung der primären Lagerstätte wird im wesentlichen durch vier hydrothermale Alterationsprozesse (Chloritisierung, Karbonatisierung Seritisation, Sulfidierung) erzeugt.

## 2.2 Sekundärmineralisation

Mit der Entstehung von primären Sulfidlagerstätten im Zuge der Neubildung von ozeanischer Kruste waren die Erzdeposits grundsätzlich geschaffen. Gewichtige Veränderungen an diesen Lagerstätten traten noch einmal ein, nachdem sie durch Heraushebung aus dem Meer und Aberodieren der hangenden Deckschichten aufgeschlossen wurden.

Vor rd. 5,5 Mio Jahren (EVANS 2021) wurde der Aufstieg des Troodos-Gebirges auf Zypern aktiviert. Als Diapir, angetrieben durch die Metamorphose von Mantelgestein, hob sich vor rd. 1,77 Ma (KINNAIRD (2011)) die ozeanische Kruste und mit ihr aufsitzende, primärmineralisierte VHMS-Lagerstätten ehemaliger Black Smoker über Meeresniveau. Von da an waren diese der Atmosphäre ausgesetzt. Regenwasser und das darin enthaltene CO<sub>2</sub> setzten Erosion und eine Sekundärmineralisation der vorhandenen primären Lagerstätten in Gang. Eine nähere Betrachtung dieser Vorgänge erfolgt im vorliegenden Kapitel.

Zuvor müssen noch die Begriffe "Stockwerk" und "Alterationszone" im Zusammenhang mit zypriotischen VHMS-Lagerstätten geklärt werden, da sie in der Literatur unterschiedlich benutzt werden und dies häufig zu Verwirrung führt.

Der Begriff "Stockwerk" bezieht sich allgemein auf eine räumliche Abfolge von Mineralisierungen innerhalb einer Lagerstätte. Diese Mineralisierungen können entlang vertikaler oder horizontaler Ausdehnungen auftreten und verschiedene Erztypen oder mineralisierte Gesteinsgänge umfassen. Jedes Stockwerk kann seine eigenen charakteristischen Eigenschaften bezüglich der Art der Mineralisierung, der Zusammensetzung der Erzminerale und der geologischen Strukturen aufweisen.

- Stockwerke können sich in Mineralogie, Textur, Mächtigkeit und Metallgehalt unterscheiden.
- Stockwerke werden oft nach ihrer Position in der Lagerstätte benannt, z. B. "Hangendes

Stockwerk", "Liegendes Stockwerk" oder "Zwischenstockwerk".

- Beispiel: das Hangende Stockwerk einer VHMS-Lagerstätte ist typischerweise reicher an Kieselerde und Eisen, während das Liegende Stockwerk reicher an Schwefel und Zink ist.

So könnte zwar der "Troodos-Lavagürtel" als das größte und wichtigste Stockwerk für VHMS-Lagerstätten auf Zypern verstanden werden. Innerhalb des Troodos-Lavagürtels können verschiedene Stockwerke oder Mineralisierungszonen vorhanden sein, die sich horizontal oder vertikal entlang der Lagerstätten erstrecken. Diese Stockwerke können verschiedene Erztypen und Mineralisationen umfassen und werden durch spezifische geologische Merkmale und Alterationszonen charakterisiert.

In Bezug auf die zypriotischen VHMS-Lagerstätten wird der Troodos-Lavagürtel selbst aber nicht als einzelnes Stockwerk angesehen, stattdessen wird er oft als die primäre geologische Umgebung betrachtet, in der sich VHMS-Lagerstätten gebildet haben.

**Um Verwirrungen zu vermeiden, werden im Folgenden als Stockwerke ausschließlich die vertikalen Struktureinheiten von VHMS-Lagerstätten verstanden!**

Zur Information: es gibt auch einige VHMS-Lagerstätten außerhalb des "Troodos-Lavagürtel" in anderen geologischen Komplexen, so befindet sich z. B. die Lagerstätte

- Skouriotissa im Mamonia-Komplex nördlich des Troodos-Lavagürtels, die Miene ist die größte und derzeit einzig aktive VHMS-Lagerstätte auf Zypern,
- Agia Varvara in der Kantara-Formation südöstlich des Troodos-Lavagürtels (reich an Kupfer und Gold),
- Mandra Vouno in der Platanos-Formation südwestlich des Troodos-Lavagürtels (reich an Kupfer und Zink).

## 2. Genese von VHMS-Lagerstätten

### Alterationszone:

Definition: bezeichnet einen spezieller Bereich innerhalb eines Stockwerks, der durch hydrothermale Prozesse stark verändert wurde:

- Alterationszonen zeichnen sich oft durch eine veränderte Mineralogie, Textur, Farbe und Porosität aus;
- Alterationszonen werden oft nach den vorherrschenden Mineralen benannt, z. B. "Gossan" (eisenreiches Gestein), "Verarmungs- oder Laugungszone" (ausgelaugtes Gestein), "Zone oxidierter Erze" (oxidierte Erzminerale), "Zementationszone" (sulfidreiche Zementierung) und "Protore" (unverändertes Erzgestein).
- Beispiel: ein Gossan ist eine eisenreiche Alterationszone im Hangenden Stockwerk einer VHMS-Lagerstätte.

In der Literatur vermischen sich manchmal auch die Begriffe Stockwerk und Alterationszone gedanklich. Manche Autoren bezeichnen die genannten Alterationszonen auch als "Sub-Stockwerke". Wie auch immer: für die Bestimmung der aufgesammelten Minerale ist die Kenntnis über die Alterationsprozesse während der sekundären Mineralisation eminent wichtig. Daher erfolgt im Weiteren eine nähere Betrachtung der chemischen Vorgänge während der Sekundärmineralisation in den bereits genannten Alterationszonen.

### 2.2.1 Struktur rezenter Lagerstätten

Abbildung 2.10 zeigt die typische Struktur einer reifen VHMS-Lagerstätte auf Zypern. Oberflächenwasser oxidiert viele Erzminerale und erzeugt Lösungen, die wiederum weitere Lösungen generieren. Beim fortschreitenden Versickern fallen die gelösten Ionen beim Kontakt mit dem Grundwasser aus und reichern dort den bereits existierenden, primärmineralisierten Erzkörper („Protore“) an. Durch das „Weathering“ wird dieser lokal in eine höher konzentrierte Erzlagerstätte gewandelt („sekundäre“ oder „supergene“ Anreicherung), während in den oberen Alterationszonen durch Auslaugung eine entsprechende Verarmung stattfindet.

Ausgangspunkt der Sekundärmineralisation ist die Schnittstelle zwischen Atmosphäre und dem oberen Teil der Lagerstätte, "Gossan" oder "Eiserner Hut" genannt. Die Sulfide der Primärmineralisation sind in der Atmosphäre (Sauerstoff, Regenwasser,  $\text{CO}_2$ ) nicht stabil und setzen entsprechende Metallionen frei (z. B.  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^{2+}$ ).

Die dominanten Minerale der Gossan-Ausbildung sind Kupferkies  $\text{CuFeS}_2$  und Pyrit  $\text{FeS}_2$ . Sie reagieren mit dem im Regenwasser gelösten Sauerstoff und bilden im Wesentlichen 3 Säuren:

- Schwefelsäure  $\text{H}_2\text{SO}_4$
- Eisen(III)-sulfat  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$
- Kupfersulfat  $\text{CuSO}_4$

Zusätzlich zu diesen Säuren wirkt das im Sickerwasser gelöste  $\text{CO}_2$  aus der Luft als

- Kohlensäure  $\text{H}_2\text{CO}_3$

In den jeweiligen Alterationszonen laufen beim weiteren Versickern der Lösungen unterschiedliche Prozesse ab. In der Verarmungszone erfolgt das Herauslösen der Metallionen aus dem Gestein, der Sauerstoff im Regenwasser führt zu entsprechender Oxidation. Beim Erreichen des Grundwasserhorizonts lagern sich die Metallionen als Oxide, Carbonate und Sulfate ab (Reduktion). Unterhalb dieser Zementationszone liegt das Protore, der unveränderte, ehemalige Aufstiegskanal des Black Smokers.

## 2.2 Sekundärmineralisation

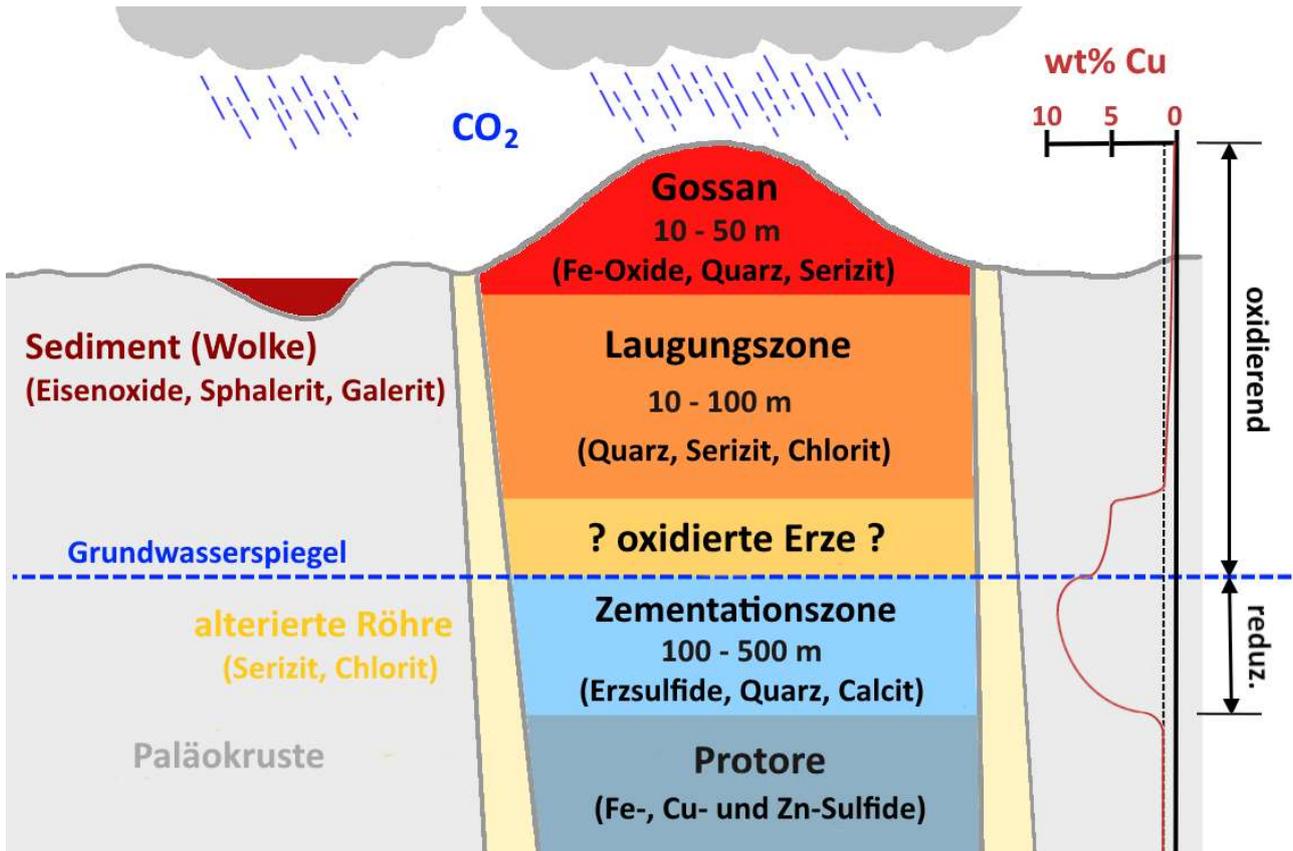


Abb. 2.10: Schematische Darstellung eines sulphidischen Erzgangs (nicht maßstabgetreu!); die angegebenen Mächtigkeiten sind typische Werte für zypriotische Lagerstätten;

Nach dem Erlöschen eines Black Smokers erfolgt eine Primärmineralisation in der alterierten Röhre aus beanspruchtem Umgebungsgestein der Paläokruste und kondensiertem Fluid. In Folge von Exhumierung und Freilegung des Systems findet unter dem Einfluss der Atmosphäre ( $H_2O$ ,  $CO_2$ ) eine Sekundärmineralisation des ehemaligen Black Smoker Systems statt.

Die Sulfide der Primärmineralisation sind an der Atmosphäre nicht stabil, z.B. bildet Pyrit Fe-Hydroxide/Oxide und Säuren. Die Fe-Hydroxide/Oxide bleiben im Gossan zurück, die Säuren dringen mit Hilfe des versickernden Regenwassers weiter in den Erzkörper ein und verarmen den Erzkörper. Die Metalle liegen als Ionen vor und versickern in wässriger Lösung weiter nach unten, es bleibt eine Laugungszone zurück. Schon kurz vor Erreichen des Grundwasserspiegels werden die so transportierten Metallionen durch verschiedene Mechanismen oxidiert, und es fällen die entsprechenden oxidierten Erze aus. Der größte Teil der Metallfracht erreicht den Grundwasserhorizont mit seinen reduzierenden Bedingungen. In der Zementationszone werden sekundäre Metallsulfide gebildet, solange bis die transportierten freien Metallionen aufgebraucht sind.

Am rechten Bildrand findet sich ein skizzierter Verlauf des Cu-Gehalts über der Tiefe aufgetragen: die gestrichelte Linie stellt den originären Cu-Gehalt durch die Primärmineralisation dar. Im oberen Teil des Erzgangs (Gossan, Laugungszone) verarmt das Gestein. Knapp über dem Grundwasserspiegel steigt die Cu-Konzentration durch zunehmende Oxidation merklich an und erreicht anschließend in der Zementationszone durch Bildung von Cu-Sulfiden ihr Maximum. In tieferen Schichten des Protores findet sich dann nur noch der originäre Cu-Gehalt der Primärmineralisation.

Bemerkung: die Skizze ist nicht maßstabgerecht; die angereicherte Cu-Menge sollte der im Gossan und in der Laugungszone abgereicherten Menge bzgl. des Protores entsprechen.

## 2. Genese von VHMS-Lagerstätten

Nach dieser kurzen Übersicht werden jetzt die wichtigsten Reaktionen im Einzelnen aufgezeigt, die Darstellung orientiert sich an einem Foliensatz von Prof. HARRAZ (2015).

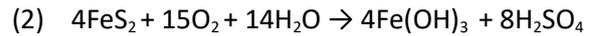
### 2.2.1.1 Eiserner Hut (Gossan)

- Bedeutung: hier bilden sich im Zusammenhang mit saurem Regenwasser ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ) Säuren, die die Sekundärmineralisation triggern;
- typ. Mächtigkeit: 10 - 50 m (Zypern);
- Lage: oberflächlichste Zone;
- Mineralogie: dominiert von Eisenoxiden (Hämatit, Goethit), Sulfaten (Gips, Anglesit) und Hydroxiden (Malachit, Azurit);
- Eigenschaften: porös, rotbraun gefärbt, magnetisch;
- Entstehung: Oxidation von Sulfidmineralien an der Erdoberfläche durch Luftsauerstoff und Wasser.

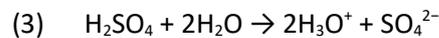
Gelöstes Eisen wird in Form von Eisenhydroxiden ausgefällt und bildet in spektakulären Farben den namensgebenden „Eisernen Hut“, ggf. wird hier auch schon Gold und Silber ausgefällt. Im Zusammenspiel mit dem sauren Regen wird aus Pyrit ( $\text{FeS}_2$ ) Schwefelsäure und Limonit ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ). Limonit ist in Wasser unlöslich und verbleibt somit in den oberen oxidierten Zonen des Erzkörpers. Da mit der Bildung von Limonit eine Volumenvergrößerung einhergeht, bildet sich eine auffällige Kuppe aus. Der so entstandene „Eiserne Hut“ wird und wurde von Prospektoren aufgrund seiner Kuppe und auffälligen Farben leicht erkannt und zeigte diesen das Vorhandensein eines Erzkörpers an.

Die wichtigsten chemischen Reaktionen werden exemplarisch anhand der Pyritverwitterung dargestellt, sie lässt sich in 2 Stufen darstellen:

**1. Oxidation von Pyrit:** die Hauptreaktion bei der Pyritverwitterung ist die Oxidation des Pyrits (Eisen(II)-sulfid,  $\text{FeS}_2$ ) durch Sauerstoff ( $\text{O}_2$ ) in Gegenwart von Wasser ( $\text{H}_2\text{O}$ ) zu Schwefelsäure ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) und Eisenhydroxid ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ):



**2. Dissoziation der Schwefelsäure:** die entstehende Schwefelsäure ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) dissoziiert in Wasser ( $\text{H}_2\text{O}$ ) und bildet Hydroniumionen ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) und Sulfat-Ionen ( $\text{SO}_4^{2-}$ ):

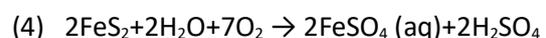


Diese beiden Darstellungen bedeuten nur eine von mehreren möglichen Reaktionen und auch nur für sauerstoffreiches Wasser, sie zeigen aber die für die Lagerstättenbildung fundamentale Auswirkung von verwitterndem Pyrit:

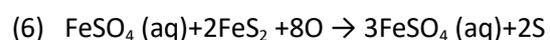
**Pyrit + Sauerstoff + Wasser → Hydroxide + Säure**

Zur Erinnerung: Limonit ist kein einzelnes Mineral, sondern ein Sammelbegriff für verschiedene Eisenoxide und Hydroxide, die oft in lockerem Aggregatzustand vorkommen. Es enthält hauptsächlich Goethit ( $\text{FeO}(\text{OH})$ ) und/oder Hämatit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), aber auch andere Verbindungen wie Magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) und Siderit ( $\text{FeCO}_3$ ) können enthalten sein. Ähnliche Reaktionen können für andere sulfidische Erze auftreten, so bilden sich andere Hydroxide wie z. B. ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  (Brucit) und  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (Gibbsit).

Das Entscheidende für die weiteren Vorgänge ist, dass hier im Zusammenspiel mit dem (sauren) Regen über verschiedenste Reaktionen Säuren gebildet werden, wobei das aus der Primärmineralisation in großer Menge vorhandene Pyrit eine wichtige Rolle spielt. Ohne das massenhaft vorhandene Pyrit wäre eine hohe Anreicherung der Lagerstätten in der bekannten Form nicht möglich:



Aus Pyrit werden für die weiteren Reaktionen vor allem Schwefelsäure, Eisensulfat und das nicht in Wasser lösliche Limonit generiert. Die Säuren der Eisensulfate sind ebenso wie Schwefelsäure ein stark oxidierendes Mittel, was auch Pyrit und andere Sulfide angreift und weiter Eisensulfate generiert:



## 2.2 Sekundärmineralisation

Die Metallsulfate wie  $\text{FeSO}_4$  (aq) dissoziieren teilweise in Wasser, was zu einer Mobilisierung der Metallionen führt, hier Eisenionen.

Zusammengefaßt:

- die o. g. Reaktionen zeigen die fundamentale Rolle von Pyrit, das die dominanten Säuren der Eisensulfate und Schwefelsäure für das spätere Leaching („Laugung“) darstellt, als Nebenprodukte fallen Eisenhydroxide an;
- Eisensulfate werden nicht ausschließlich über Pyrit sondern auch ausgehend von Chalkopyrit oder anderen Sulfiden generiert;
- Eisenhydroxide gehen unter anderem in Hämatit und Goethit über und enden im allgegenwärtigen Endprodukt Limonit, welches alle oxidierten Zonen charakterisiert;
- Metallsulfate dissoziieren in Wasser und mobilisieren dadurch Metallionen.

### 2.2.1.2 Verarmungszone bzw. Laugungszone

- Bedeutung: In dieser Zone laufen die im vorhergehenden Kapitel beschriebenen Prozesse verstärkt ab (Säurebildung, Mobilisierung von Metallionen);
- typ. Mächtigkeit: 10 - 100 m;
- Lage: unterhalb der Gossan-Zone;
- Mineralogie: dominiert von Sulfaten und Silikaten;
- Eigenschaften: gut durchlässig, hellgrau bis weiß gefärbt;
- Entstehung: Auslaugung von Sulfidmineralen durch saure, schwefelhaltige Lösungen.

In der Laugungszone (Verarmungszone) werden weitere Erzminerale gelöst, der Erzkörper wird „ausgelaugt“. Hier die Charakteristika:

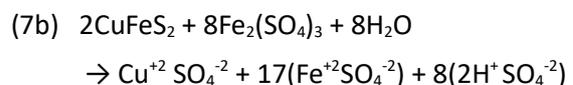
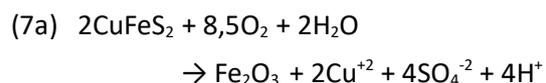
1. Oxidation von sulfidischen Erzen: wie Pyrit ( $\text{FeS}_2$ ), Chalkopyrit ( $\text{CuFeS}_2$ ), Zinkblende ( $\text{ZnS}$ ) und Galenit ( $\text{PbS}$ ).

2. Bildung von saurem Milieu: durch die Oxidation der sulfidischen Erze entsteht Schwefelsäure, die das umgebende Gestein und die Minerale angreift, dadurch wird das Milieu in der Laugungszone sauer (niedriger pH-Wert). Die saure Umgebung erleichtert die Lösung von Metallen aus den Erzen und Gesteinen.

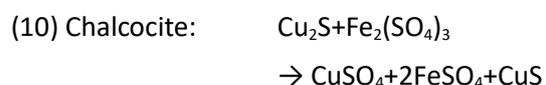
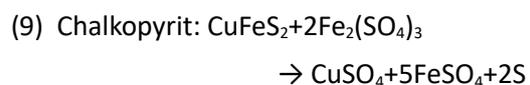
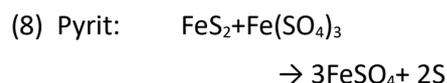
3. Lösung von Metallen: die saure Umgebung in der Laugungszone ermöglicht die Lösung von Metallen wie Kupfer (Cu), Zink (Zn), Blei (Pb) aus den sulfidischen Erzen und umgebenden Gesteinen. Die gelösten Metallionen werden durch hydrothermale Fluide in tiefere Bereiche der Lagerstätte transportiert.

4. Mineralogische Veränderungen: durch die stärker saure Umgebung in der Laugungszone gegenüber dem Gossan können verschiedene mineralogische Veränderungen auftreten. Zum Beispiel können Carbonate wie Dolomit und Ankerit durch die Reaktion von Calcium (Ca) mit gelöstem  $\text{CO}_2$  (Kohlensäure) entstehen. Weiterhin können sich oxidierte Erzminerale wie z.B. Kupferoxide (Malachit, Azurit), Zinkoxide (z.B. Smithsonit) und Bleioxide (z.B. Cerussit) bilden, die durch die Reaktion der gelösten Metallionen mit der umgebenden sauren Flüssigkeit entstehen.

Zwei grundsätzliche Laugungsreaktionen am Beispiel von Chalkopyrit können ablaufen:

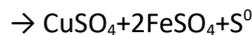


Die dominante Rolle von Eisensulfaten und damit auch die von Pyrit ist in den folgenden Reaktionsgleichungen (nur Endglieder) dargestellt:



## 2. Genese von VHMS-Lagerstätten

(11) Covellit:  $\text{CuS} + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$



(12) Sphalerit:  $\text{ZnS} + 4\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 4\text{H}_2\text{O}$



(13) Galena:  $\text{PbS} + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{O} + 3\text{O}$



(14) Silber:  $2\text{Ag} + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$



Über die in Wasser dissoziierten Säuren auf den rechten Seiten liegen die Elemente Cu, Zn, Pb und Ag jetzt als mobile Ionen vor, das Gestein ist entsprechend „ausgelaugt“. Schon in der unteren Laugungszone gibt es u.U. durch Oxydation schon eine erhebliche Erzanreicherung und wird manchmal gesondert als Zone oxidierten Erze ausgewiesen (Abb. 2.10: "Oxydierte Erze?").

### 2.2.1.3 ? Zone oxidierten Erze ?

Charakteristisches Merkmal dieser Zone ist ein starker Anstieg der Metallkonzentration. Die Notwendigkeit, diese Zone fundamental in einem Modell zu implementieren, wird kontrovers diskutiert. An dieser Stelle wird sie wie in der Literatur häufig üblich der Laugungszone zugeschlagen und nur rein informativ behandelt.

- Bedeutung: sauerstoffreiches Wasser lässt die in der Verarmungszone erzeugten Metallionen oxidieren;
- Lage: Unterhalb der Laugungszone;
- Mineralogie: angereicherte Konzentrationen von Oxiden und Hydroxiden von Metallen (Cu, Fe, Zn);
- Eigenschaften: variabel, abhängig von der dominanten Metallart (z.B. Malachit, Goethit, Smithsonit);
- Entstehung: Ablagerung von gelösten Metallen aus sulfidhaltigen Lösungen durch Oxidation und Hydrolyse.

Für diese manchmal auftretende, zusätzliche Zone zwischen der Laugungs- und Zementationszone gibt die Literatur mehrere mögliche Ursachen an.

Als eine mögliche Ursache werden Veränderungen im Redox-Potenzial gesehen. In den Lagerstätten gibt es üblicherweise eine Zone, in der das Redox-Potenzial (das Verhältnis von oxidierenden zu reduzierenden Bedingungen) sich ändert. Die Laugungszone, in der Sulfide in Anwesenheit von Wasser und Sauerstoff gelöst werden, ist typischerweise oxidierend. Wenn sich jedoch das Redox-Potenzial ändert, können die gelösten Metalle ausfällen und sich als oxidische Erze ablagern. Diese Veränderung kann auf natürliche Weise durch das Eindringen von sauerstoffhaltigem Wasser in tiefere Gesteinsschichten oder durch geologische Prozesse wie Bewegungen von Fluiden oder Gesteinsschichten verursacht werden. In einigen Fällen kann die Laugungszone durch Entwässerung, Verlagerung von hydrothermalen Fluiden oder Grundwasser beeinflusst werden. Wenn sulfidische Erze in Kontakt mit Sauerstoff kommen, reagieren sie und können sich in oxidische Erze umwandeln. Diese Reaktion kann in einer Zone stattfinden, die zwischen der oberflächennahen Laugungszone und der tieferen Zementationszone liegt. Als weitere Einflussfaktoren werden eine Veränderung der Fluidchemie, mechanische Bewegungen oder Umstrukturierungen im Gestein genannt.

Diese Zone enthält typischerweise sekundäre Kupfer- und Eisenoxide, Silikate, Tonminerale und Sulfate. Typisch sind Limonit, Goethit, Hämatit, Malachit, Azurit, Cuprit, Quarz, Kaolinit oder auch gediegen Kupfer. Eine Ausbeutung dieser Schicht ist i.d.R. lohnenswert, da diese oberhalb des Grundwasserspiegels liegt.

### 2.2.1.4 Zementationszone (Enriched Zone)

- Bedeutung: höchste Erzanreicherung durch reduzierende Wirkung des Grundwassers;
- typ. Mächtigkeit: 100 - 500 m;
- Lage: Unterhalb der Zone oxidierten Erze;
- Mineralogie: dominiert von Sulfidmineralen (Pyrit, Sphalerit, Chalcopyrit);
- Eigenschaften: dicht, dunkel gefärbt;

## 2.2 Sekundärmineralisation

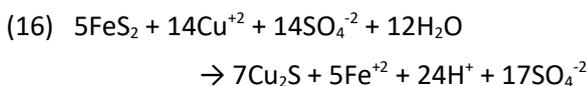
- Entstehung: Ausfällung von gelösten Metallen aus sulfidhaltigen Lösungen durch Reaktion mit Sulfidmineralien;

Der größere Teil der gelösten Metallfracht erreicht schließlich den Grundwasserhorizont mit seinen hohen Sauerstoffgehalt, hier beginnt die Zementationszone, auch supergene Anreicherungszone genannt. Durch die reduzierenden Bedingungen unterhalb des Grundwasserhorizonts wird die Metallfracht wieder ausgefällt., hier werden sekundäre Sulfidminerale wie Covellit (CuS) und Chalcocit (Cu<sub>2</sub>S) aus Chalkopyrit (CuFeS<sub>2</sub>) und gelöstem Kupfersulfat gebildet:



Auf diese Weise können in der Zementationszone Erze angereichert werden, und kann den z.T nicht unerheblichen Metallgehalt der ursprünglichen Mineralisation der des Protores weit übertreffen. Kupfer wird z. B. als Chalkopyrit (CuFeS<sub>2</sub>), Covellit (CuS), Kupferglanz (Cu<sub>2</sub>S), Bornit (Cu<sub>5</sub>FeS<sub>4</sub>) und weniger häufig als Tennantit („Arsenfahlerz“ Cu<sub>12</sub>As<sub>4</sub>S<sub>13</sub>) sekundär angereichert. Auch Zink, Arsen, Gold und Silber können sich hier konzentrieren.

In dieser Präzipationsphase (Ausfällung → Phasenübergang) besitzt Pyrit ebenfalls eine wichtige Rolle, wobei das Eisen durch Kupferionen der Sulfate ausgetauscht wird und sich als Chalcocit (Cu<sub>2</sub>S) niederschlägt:



Diese Art von Reaktionen erhöht die Kupferkonzentration nochmals erheblich, sogar reines Kupfer kann in dieser Zone vorkommen.

Die Zementationszone bedeutet räumlich das untere Ende der supergenen Anreicherung, sie klingt nach unten hin in die hypogene Zone des ursprünglichen Black Smokers aus, auch Protores („Elterngestein“) genannt, hier finden sich dann nur noch die Konzentrationen der Primärmineralisation wieder.

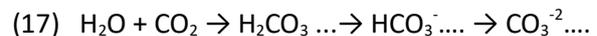
### 2.2.1.5 Protores

- Bedeutung: Ausgangsgestein, keine weitere Erzanreicherung gegenüber der Primärmineralisation;
- Lage: unterhalb der Zementationszone
- Mineralogie: dominiert von Pyrit, Sphalerit, Chalkopyrit, Bornit und anderen Sulfidmineralien;
- Eigenschaften: dicht, dunkel gefärbt, höhere Metallgehalte;
- Entstehung: durch hydrothermale Abscheidung von Sulfiden aus heißen, mineralreichen Lösungen von Black Smokern.

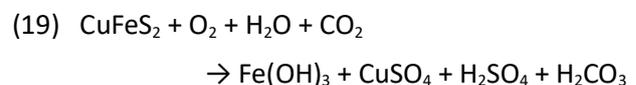
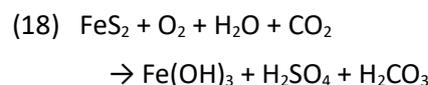
Die Protores auf Zypern sind durch die unveränderte primäre Sulfidmineralisation der Black Smoker gekennzeichnet. Sie liegen in den offen gelassenen Mienen üblicherweise deutlich unterhalb des Grundwasserspiegels und sind somit für "normale" Sammler nicht zu erreichen.

### 2.2.2 Einfluss von CO<sub>2</sub> aus der Luft

CO<sub>2</sub> aus der Luft dissoziiert im Sickerwasser zu verschiedenen grundsätzlichen Säuren:



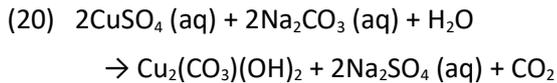
Unter Anwesenheit von gelöstem CO<sub>2</sub> gibt es schon im Bereich des Eisernen Huts weitere relevante Säurebildungen unter Beteiligung von Pyrit und Chalkopyrit (CuFeS<sub>2</sub>):



Auf dem Weg des Sickerwassers nach unten werden bei Anwesenheit von Natrium Kohlenstoff tragende Sekundärminerale wie Azurit (Cu<sub>3</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>) und Malachit Cu<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)(OH)<sub>2</sub> gebildet. Die Kupferionen des gelösten Kupfersulphats CuSO<sub>4</sub> reagieren mit Karbonaten, die im leicht kohlenensäurehaltigen Wasser ebenfalls gelöst sind.

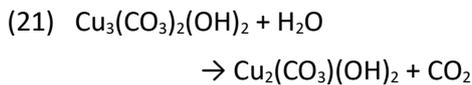
Malachit:

## 2. Genese von VHMS-Lagerstätten

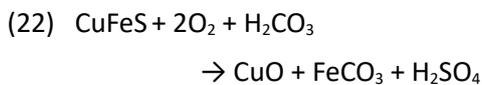


**Azurit reagiert bei Kontakt mit Wasser ebenfalls zu Malachit** und ist deshalb oft mit ihm verwachsen zu finden:

Azurit + Wasser → Malachit + Kohlendioxyd



Ein weiteres Beispiel ist die Bildung von Eisencarbonat und des Kupferoxyds Tenorit (CuO) aus Chalkopyrit und Kohlensäure:



### 2.2.3 Herkunft von Pyrit

Weiter oben wurde die Bedeutung von Pyrit (FeS<sub>2</sub>) für die Anreicherungsreaktionen mehrfach hervorgehoben, ohne Pyrit würde die Anreicherung von Erzmineralen in den VHMS-Lagerstätten deutlich geringer ausfallen. Die Frage, die sich dann stellt: woher kommt das entsprechend notwendige Pyrit?

Über die Entstehung von Pyrit (Eisen + Schwefel) gibt die Literatur eine Vielzahl von Möglichkeiten an, hier nur die für dieses Thema relevanten:

#### Bereitstellung von Schwefel

Tabelle 2.2 zeigt eine Auflistung wichtiger Ionen im Wasser. Am Ausgang von aktiven Black Smokern können im Meerwasser keine Anionen der Schwefelsäure (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) mehr nachgewiesen werden. D.h.: der gesamte Schwefel, der im Meerwasser beim Eintritt in den hydrothermalen Zyklus vorhanden war (rd. 2.700 ppm) wird „unterwegs“ bis zum Austritt des Wassers aus dem Black Smoker verbraucht.

Als eine zweite Schwefelquelle wird das Auslösen von inkompatiblen Schwefel aus dem umgebenden Gestein der heißes Wasser führenden Spalten angesehen.

#### Bereitstellung von Eisen

Der größte Teil des transportierten Eisens in wässrige Lösung durch die Erdkruste liegt in der zweier-

tigen Form vor. Die meisten experimentellen Studien weisen darauf hin, dass FeCl<sup>+</sup> und FeCl<sub>2</sub> die Hauptkomplexe am hydrothermalen Transport von Eisen sind, insbesondere bei hohen Temperaturen und Salzgehalten. Das Meerwasser stellt diese Cl-Ionen in hoher Zahl zur Verfügung (s. Tab. 2.2). Fe-Bisulfid-Komplexe sind im Allgemeinen nicht am Transport von Eisen in hydrothermalen Lösungen beteiligt, außer in der Umgebung von schwarzen Rauchern (ROBB 2005).

Die eigentliche Fe-Quelle wird in der heftigen Alteration insbesondere im Bereich der überkritischen Phase des Wassers gesehen, hierdurch gehen Fe-Ionen in Lösung.

## 2.3 Minerale der VHMS-Lagerstätten

Die Aufzählung der wahrscheinlich aufzufindenden Minerale in einer VHMS-Lagerstätte auf Zypern orientiert sich im Wesentlichen an HARRAZ (2015) und den KI-Chats Gemini und ChatGPT. Eine derartige Aufzählung ist sicherlich nie vollständig, andere als die hier aufgeführten Minerale können möglicherweise nachgewiesen werden.

### 2.3.1 Niederschlag aus Wolke im Umfeld

- Cu-Sulfide
- Zn-Pb Sulfide
- Fe-Sulfide
- Fe Oxide (BIF)

### 2.3.2 Gossan

Der Gossan in VHMS-Lagerstätten auf Zypern ist mineralogisch durch eine Reihe von sekundären Mineralen gekennzeichnet, die durch die Verwitterung und Oxidation der primären Sulfidminerale gebildet werden. Diese sekundären Minerale können in drei Hauptgruppen eingeteilt werden:

**I) Eisenoxide** (Goethit, Hämatit, Limonit...) sind die häufigsten sekundären Minerale in Gossans und verleihen ihnen ihre charakteristische rote oder braune Farbe. Sie bilden sich durch die Oxidation von Eisensulfiden wie Pyrit und Pyrrhotit.

## 2.3 Minerale der VHMS-Lagerstätten

**II) Silikate** (Quarz, Chalcedon, Chlorit, Serizit...) werden durch die Verwitterung von primären Silikaten und Sulfiden erzeugt. Sie können in Form von Adern, Trümmern oder Verkittungsmaterial auftreten.

**III) Karbonate** (Calcit, Dolomit, Malachit, Azurit...) stellen sich durch die Reaktion von Kohlensäure mit primären Karbonaten und Sulfiden dar. Sie können ebenfalls in Form von Adern, Trümmern oder Verkittungsmaterial nachgewiesen werden.

Die primären Gangminerale sind folgend absteigend nach ihrer Häufigkeit aufgelistet:

- **Eisenoxide:**
  - Hämatit (rotes Eisenerz) - erzeugt oft die charakteristische rote Farbe des Gossan;
  - Magnetit (magnetisches Eisenerz)
  - Goethit (hydratisiertes Eisenoxid)
  - Limonit (hydratisiertes Eisenoxid)
- **Quarz:** das zweithäufigste Mineral im Gossan, oft in Form von Quarzvenen und -gängen;
- **Serizit:** ein Glimmermineral, das durch die Alteration von Plagioklas entsteht;
- **Chlorit:** ein weiteres Glimmermineral, das durch die Alteration von ferromagnesischen Mineralen dargestellt wird;
- **Kaolinit:** ein Tonmineral, das durch die Alteration von Feldspäten und Tonmineralen entsteht.

### Nebengemengteile

(unter 10% des gesamten Gesteins)

- Pyrit (Eisensulfid)
- Chalcopyrit (Kupfersulfid)
- Sphalerit (Zinksulfid)
- Baryt (Bariumsulfat)
- Fluorit (Calciumfluorid)
- Jarosit (Kalium-Eisen-Sulfat)
- Malachit (grünes Kupfercarbonat)
- Azurit (blaues Kupfercarbonat)
- Chrysokoll (hydratisiertes Kupfersilikat)
- Smithsonit (Zinkcarbonat)

- Hydrozincit (Zinkcarbonat)

### 2.3.3 Laugungszone/Zone oxidierter Erze

Die Laugungszone ist mineralogisch typischerweise an der Abwesenheit von sulfidischen Erzen und an der Anwesenheit von hydrothermalen Alterationsmineralen wie Quarz, Serizit und Chlorit zu erkennen. Sie enthält deutlich weniger Erzminerale als die darunterliegende primäre Sulfidzone und ist mineralogisch gekennzeichnet durch:

- Anreicherung an Eisenoxiden: Hämatit, Magnetit, Goethit und Limonit sind häufig anzutreffen;
- intensive Alteration von Primärmineralen: Plagioklas-Feldspäte, und ferromagnesischen Minerale werden häufig zu Serizit, Chlorit und Kaolinit umgewandelt;
- Entwicklung von sekundären Mineralen: Malachit, Azurit, Chrysokoll, Smithsonit und Hydrozincit sind entsprechende Beispiele.

Auflistung der primären Gangminerale absteigend nach Häufigkeit:

- **Quarz:** das häufigste Mineral in der Verarmungszone bildet dort oft massive Quarzvenen und -gänge;
- **Chlorit:** ein Glimmermineral, das durch die Alteration von ferromagnesischen Mineralen entsteht.
- **Serizit:** ein Glimmermineral, das durch die Alteration von Plagioklas-Feldspäten entsteht.
- **Kaolinit:** ein Tonmineral, das durch die Alteration von Feldspäten und Tonmineralien entsteht.

### Nebengemengteile

(unter 10% des gesamten Gesteins)

- Eisenoxide wie Hämatit, Goethit....
- Pyrit: Eisensulfid, kann in geringen Mengen vorkommen.
- Chalcopyrit: Kupfersulfid, kann in geringen Mengen vorkommen.

## 2. Genese von VHMS-Lagerstätten

- Andere Minerale: Albit, Anorthit, Calcit, Dolomit, Barit, Fluorit, Hämatit, Magnetit, Malachit, Azurit, Chrysokoll, Smithsonit, Pyrrhotit, Hydrozincit.

Der Mineralgehalt der Verarmungszone ähnelt stark dem des Gossan. Beide Zonen entstehen durch Verwitterung. In beiden Zonen werden lösliche Metalle aus den primären Sulfiden ausgelaugt und können als sekundäre, resistente Minerale abgelagert werden. Infolgedessen finden sich viele der gleichen Minerale wie Quarz, Serizit, Chlorit, Kaolinit und Eisenoxide - aber in unterschiedlichen Mengenverhältnissen. Tabelle 2.4 gibt einen qualitativen Überblick über die wesentlichen Unterschiede in den beiden Zonen, die die genannten Unterschiede bedingen.

Merkmal	Gossan	Verarmungszone
Verwitterungsprozesse	intensiv	moderat
Oxidationsbedingungen	oxidierend	reduzierend oder oxidierend
Lage	oben	tiefer
Verfügbarkeit sulfidischer Lösungen	gering	höher
Vorkommen sekundärer Cu-Minerale	häufig	seltener

Tab. 2.4: qualitative Unterschiede zwischen den Verhältnissen im Gossan und der Verarmungszone;

Quelle: Google-KI Gemini

Die daraus resultierenden Konsequenzen für die relativen Mengenverhältnisse der anzutreffenden Minerale in der Verarmungszone:

- weniger Eisenoxide (Hämatit, Magnetit, Goethit, Limonit) als im Gossan;
- kann Spuren von primären Erzmineralen enthalten (Pyrit, Chalcopyrit, Sphalerit);

- sekundäre Kupferminerale kommen selten vor (Malachit, Azurit und Chrysokoll).

### 2.3.4 Zementationszone (Enriched Zone)

Die Zementationszone liegt unterhalb des Grundwasserspiegels und ist durch die Ablagerung von sulfidischen Mineralen dominant gekennzeichnet. Typische Minerale sind in folgender Liste nach absteigender Häufigkeit aufgeführt:

#### 1. Sulfide:

- Pyrit ( $\text{FeS}_2$ ): Das häufigste Sulfidmineral, oft in massiven Bänken oder disseminierten Körnern;
- Sphalerit ( $\text{ZnS}$ ): ein weiteres wichtiges Erzmineral, häufig in Bändern, Linsen oder Flokken mit Pyrit vergesellschaftet;
- Chalcopyrit ( $\text{CuFeS}_2$ ): Kupfererz, meist in feiner Verwachsung mit Sphalerit oder Pyrit;
- Galenit ( $\text{PbS}$ ): Bleierz, das in geringeren Mengen auftreten kann, oft mit Sphalerit oder Chalcopyrit vergesellschaftet;
- Bornit ( $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ ): Kupfer-Eisen-Sulfid, das in einigen Lagerstätten in signifikanten Mengen vorkommen kann.

#### 2. Oxide:

- Quarz ( $\text{SiO}_2$ ): das häufigste Gangartmineral, meist in Form von Krusten, Adern oder Verdrängungen des Nebengesteins;
- Hämatit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ): Eisenoxid, das rote Färbungen in der Zementationszone verursacht;
- Goethit ( $\text{FeOOH}$ ): ein weiteres Eisenoxid, das häufig mit Hämatit vergesellschaftet ist;
- Magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ): ein magnetisches Eisenoxid, das in einigen Lagerstätten in signifikanten Mengen vorkommen kann;
- Chlorit ( $\text{Mg}_5\text{Al}(\text{Si}_3\text{Al}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_8$ ): magnesiumhaltiges Schichtsilikat, das häufig in den Randbereichen der Zementationszone auftritt.

### 3. Karbonate:

- Calcit ( $\text{CaCO}_3$ ): das häufigste Karbonatmineral, meist in Form von Adern, Krusten oder Verdrängungen des Nebengesteins;
- Dolomit ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ): ein weiteres Karbonatmineral, das in einigen Lagerstätten zusammen mit Calcit auftritt;
- Siderit ( $\text{FeCO}_3$ ): Eisenkarbonat, das in geringeren Mengen vorkommen kann.

### 4. Sulfate:

- Baryt ( $\text{BaSO}_4$ ): ein bariumsulfathaltiges Mineral, das häufig in Form von Adern oder Krusten auftritt;
- Anhydrit ( $\text{CaSO}_4$ ): wasserfreies Calciumsulfat, das in einigen Lagerstätten vorkommt;
- Gips ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ): hydratisiertes Calciumsulfat, das in verwitterten Zementationszonen auftreten kann.

### 5. Sonstige:

- Serizit ( $\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ ): kaliumhaltiges Schichtsilikat, das häufig in den Randbereichen der Zementationszone auftritt;
- Prehnit ( $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ): Calcium-Aluminium-Silikat, das in einigen Lagerstätten vorkommt;
- Apatite ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F},\text{Cl},\text{OH})$ ): eine Gruppe von Phosphatmineralen, die in geringen Mengen auftreten können.

Zusätzlich zu den genannten Mineralen können in der Zementationszone auch Spurenelemente wie Gold, Silber, Arsen, Antimon und Bismut angereichert sein.

#### 2.3.5 Protore

Üblicherweise wird das Protore nicht zu erreichen sein. Der Vollständigkeit halber werden im Folgenden die Minerale nach Häufigkeit ihres Auftretens ohne weiteren Kommentar aufgeführt (Quelle: KI-Chat Gemini):

### Hauptminerale:

1. Pyrit ( $\text{FeS}_2$ ): das häufigste Mineral in VHMS-Lagerstätten, oft in massiven oder frakturenfüllenden Krusten und Aggregaten;
2. Chalcopyrit ( $\text{CuFeS}_2$ ): das wichtigste Kupfererzmineral, meist in Form von disseminierten Körnern oder Krusten.;
3. Sphalerit ( $\text{ZnS}_2$ ): ein wichtiges Zinkerzmineral, oft in Form von Bändern oder disseminierten Körnern;
4. Pyrrhotit ( $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ ): ein Eisen-Schwefel-Mineral, oft mit Pyrit vergesellschaftet;
5. Bornit ( $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ ): ein Kupfer-Eisen-Sulfid-Mineral, das häufig in den oberen Teilen der Lagerstätten vorkommt.

### Nebenminerale:

- Galenit ( $\text{PbS}$ ): ein Bleierzmineral, meist in Form von disseminierten Körnern oder Adern;
- Arsenopyrit ( $\text{FeAsS}$ ): ein Eisen-Arsen-Sulfid-Mineral, das oft mit Gold vergesellschaftet ist;
- Covellit ( $\text{CuS}$ ): ein Kupfer-Sulfid-Mineral, das häufig in den oberen Teilen der Lagerstätten vorkommt;
- Barit ( $\text{BaSO}_4$ ): ein Sulfatmineral, das oft in Gangfüllungen vorkommt;
- Quarz ( $\text{SiO}_2$ ): ein Silikatmineral, das oft als Gangfüllung oder in Form von hydrothermalen Alterationen vorkommt.

### Andere Minerale:

- Gold ( $\text{Au}$ ): kommt meist in Form von feinen Körnchen oder Einschlüssen in anderen Mineralen vor;
- Silber ( $\text{Ag}$ ): kommt ebenfalls meist in Form von feinen Körnchen oder Einschlüssen in anderen Mineralen vor;
- Platin ( $\text{Pt}$ ): kommt auch meist in Form von feinen Körnchen oder Einschlüssen in anderen Mineralen vor;

## 2. Genese von VHMS-Lagerstätten

- Palladium (Pd): auch Pd kommt meist in Form von feinen Körnchen oder Einschlüssen in anderen Mineralien vor.

### 2.3.6 Alterierte Röhre bzw. Propylitzone

Die Propylitzone ist eine hydrothermale Alterationszone, die die äußerste Alterationssphäre um eine VHMS-Lagerstätte darstellt. Hier finden chemische Veränderungen des umgebenden Gesteins statt, die durch den Einfluss der austretenden hydrothermalen Fluide verursacht werden. In zypriotischen VHMS-Lagerstätten sind Propylitzone nicht stark ausgeprägt, in einigen sind diese nachweisbar, während sie in anderen fehlen.

Typische Minerale in zypriotischen Propylitzone:

- Chlorit: häufiges Alterationsprodukt von mafischem Gestein; entsteht durch die Reaktion von hydrothermalen Flüssigkeiten mit Magnesium-Silikatmineralen;
- Epidot: bildet sich durch Alteration infolge hydrothermalen Fluide oder später durch metamorphe Prozesse aus Plagioklas, Pyroxen und Amphibol;
- Serizit: ein weiteres häufiges Alterationsprodukt, entsteht durch die Reaktion von hydrothermalen Flüssigkeiten mit Feldspäten und Glimmern;
- Albit: Natriumfeldspatmineral, welches durch die Alteration von Plagioklas entsteht;
- Calcit: ein Karbonatmineral, das häufig in Gangfüllungen und Verkittungen vorkommt.

Andere Minerale, die in zypriotischen Propylitzone vorkommen können:

- Adular: ein Kalifeldspatmineral, das häufig in Gangfüllungen und Verkittungen vorkommt.
- Anorthit: ein Calciumfeldspatmineral, das ebenfalls häufig in Gangfüllungen und Verkittungen vorkommt;
- Quarz: typischerweise in Form von Adern, Verkittungen und Disseminationen;

- Hämatit: ein Eisenoxidmineral, das in geringen Mengen vorkommt;
- Goethit: Goethit ist ein weiteres Eisenoxidmineral, das ebenfalls nur in geringen Mengen vorkommt;
- Pyrit: nur in geringen Mengen vorhanden;
- Prehnit: ein calcium-aluminiumhaltiges Inselsilikat, nur in geringen Mengen vorhanden.

### 2.3.7 Cu-Oxide

Die typischen Vertreter von Cu-Oxiden neben Azurit und Malachit sind Tenorit und Cuprit. Sie kommen in den vorhergehenden Auflistungen über dominante Minerale nicht oder nur am Rande vor, sollten aber im Zusammenhang mit Cu-Lagerstätten näher behandelt werden.

Tenorit und Cuprit sind relativ selten und in zypriotischen VHMS-Lagerstätten nur in geringen Mengen zu finden. Beide bilden sich durch Verwitterung von primären Kupfermineralen wie Chalcopyrit und Bornit:

- Tenorit ist ein schwarzes, erdiges Mineral mit einem metallischen Glanz, es kommt typischerweise in Form von dünnen Krusten oder Beschichtungen auf anderen Mineralen vor.
- Cuprit ist ein rotes, erdiges Mineral mit einem diamantartigen Glanz; ist in Form von kleinen, oktaedrischen Kristallen oder massiven Aggregaten zu finden.

Die Verteilung der Cu-Oxide Tenorit und Cuprit in den einzelnen Zonen hängt neben der Primärmineralisation und den jeweiligen Mobilitäten hauptsächlich von der Intensität der Verwitterung ab:

Tenorit: Zementationszone (häufig), Laugungszone (seltener)

Cuprit: Gossan-Zone (typisch), Laugungszone (seltener), Zementationszone (weniger häufig)

## 2.3 Minerale der VHMS-Lagerstätten

Hier zusammengefasst eine Übersicht über das Vorkommen typischer Cu-Oxide in zypriotischen VHMS-Lagerstätten:

- **Gossan-Zone:** wegen der dort vorliegenden stark sauren und oxidierenden Bedingungen aufgrund intensiver Verwitterung
  - dominiert das Cuprit ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ); Cuprit ist unter sauren und oxidierenden Bedingungen stabiler als Tenorit;
  - kommen weitere Cu-Oxide wie Malachit ( $\text{CuCO}_3 \cdot \text{CuOH}_2$ ) und Azurit ( $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) vor.
- **Laugungszone:** aufgrund der dortigen sauren und oxidierenden Bedingungen - jedoch weniger intensiv als im Gossan - finden sich
  - Tenorit ( $\text{CuO}$ ) und Cuprit ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) in variablen Anteilen;
  - sind Malachit und Azurit weniger verbreitet und kommen hier meist in Form von disseminierten (verteilten) Körnern oder kleinen Kristallen vor.
- **Zementationszone:** in Folge der weniger sauren und oxidierenden Bedingungen aber stark reduzierenden Umgebung
  - dominiert Tenorit ( $\text{CuO}$ ), Cuprit ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) kommt nur in geringeren Mengen vor;
  - Malachit und Azurit kommen nur selten vor.

### **Tabelle 2.5 Minerale der zypriotischen VHMS-Lagerstätten**

Die Tabelle 2.5 auf der nächsten Seite zeigt eine alphabetisch sortierte Auflistung von Mineralen zypriotischer VHMS-Lagerstätten, bewertet nach Häufigkeit ihres möglichen Auftretens in den Zonen Gossan, Laugungs-, Zementationszone und dem Bereich Alterierte Röhre bzw. Propylitzone. Es muß noch einmal darauf hingewiesen werden, das eine mögliche gesonderte Zone oxidierter Erze der Laugungs-

zone zugeschlagen wurde. Die Tabelle stellt eine tabellarische Umsetzung des letzten Unterkapitels 2.3 dar.

Die Kodierungen dunkelgrün ("häufig" bzw. "charakteristisch") und hellgrün ("weniger häufig") beziehen sich auf das Auftreten innerhalb der jeweiligen Zone und sind nicht absolut zu verstehen.

Es muss noch einmal deutlich darauf hingewiesen werden, dass die Liste der aufgeführten Minerale keinen Anspruch auf Vollständigkeit erhebt, zumal jede Mine auf Zypern sich in der Zusammensetzung der Minerale u. U. von Nachbarminen unterscheiden kann.

## 2. Genese von VHMS-Lagerstätten

<b>Tabelle 2.5: Minerale zypriotischer VHMS-Lagerstätten</b>	<b>Gossan</b>	<b>Laugungszone</b>	<b>Zementationszone</b>	<b>Propylitzone</b>
Anhydrit $\text{CaSO}_4$				
Arsenopyrit $\text{FeAsS}$				
Azurit $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$				
Barit $\text{BaSO}_4$				
Bornit $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$				
Calcit $\text{CaCO}_3$				
Chalcosit $\text{Cu}_2\text{S}$				
Chalkopyrit $\text{CuFeS}_2$				
Chlorit $(\text{Fe,Mg,Al})_2(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$				
Chrysokoll $\text{Cu}_4\text{H}_4[(\text{OH})_8 \text{Si}_4\text{O}_{10}] \cdot n \text{H}_2\text{O}$				
Covellit $\text{CuS}$				
Cuprit $\text{Cu}_2\text{O}$				
Dolomit $\text{CaMg}[\text{CO}_3]_2$				
Edelmetalle Au, Ag, Pt				
Epidot $\text{Ca}_2(\text{Fe}^{3+},\text{Al})\text{Al}_2[\text{O} \text{OH} \text{SiO}_4 \text{Si}_2\text{O}_7]$				
Fe-oxide z.B. Limonit, Hämatit, Goethit...				
Feldspat Albit, Anorthit, Andular				
Fluorit $\text{CaF}_2$				
Galenit $\text{PbS}$				
Gips $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$				
Hydrozincit $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$				
Jarosit $\text{KFe}_3^{3+}[(\text{OH})_6 (\text{SO}_4)_2]$				
Kaolinit $\text{Al}_2[(\text{OH})_4 \text{Si}_2\text{O}_5]$				
Malachit $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$				
Prehnit $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Si}_5\text{O}_{14}(\text{OH})_2$				
Pyrit $\text{FeS}_2$				
Pyrrhotit $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$				
Quarz $\text{SiO}_2$				
Serizit				
Siderit $\text{FeCO}_3$				
Smithsonit $\text{Zn}[\text{CO}_3]$				
Sphalerit $\text{ZnS}$				
Tennantit $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$				
Tenorit $\text{CuO}$				

## 2.4 Zusammenfassung der Genese

Die Genese von VHMS-Lagerstätten erfolgt in 2 Stufen, die zeitlich sehr lange auseinanderliegen können:

**1. Stufe Primärmineralisation:** durch ein Black Smoker System in der Tiefsee:

- notwendige Voraussetzungen sind Grabenbrüche in der ozeanischen Kruste, die eine hydrothermale Zirkulation von Meerwasser erlauben und eine Wärmequelle, z.B. ein naher MOR;
- durch die Auflast des Ozeanwassers und die Wärmequelle gerät das Meerwasser innerhalb der Kruste partiell in einen überkritischen Zustand, wodurch sich die physikalischen Eigenschaften und insbesondere die Dichte dramatisch verändern; die Dichte des eingedrungenen Ozeanwassers wird massiv geringer, das Volumen entsprechend deutlich größer;
- das überkritische Wasser greift einerseits durch die kräftige Volumenvergrößerung mechanisch den Kanal an, ist andererseits auch chemisch extrem aggressiv und löst Minerale aus dem umgebenden Gestein aus;
- beim Austritt aus der Kruste und in Kontakt mit dem kalten Meerwasser kondensieren die im so angereicherten Fluid enthaltenen Erze teilweise im Umfeld der Austrittsöffnung aus, der größte Teil wird allerdings als Wolke verfrachtet;
- die gelösten Hauptkomponenten sind Chlor, Natrium, Calcium, Magnesium und Kalium, andere wichtige Komponenten umfassen Eisen, Mangan, Kupfer, Zink, Blei, Schwefel (als  $\text{SO}_4^{2-}$  oder  $\text{S}^{2-}$  oder beides), Kohlenstoff (als  $\text{HCO}_3^-$  und  $\text{CO}_2$ ) und Stickstoff (als  $\text{NH}_4$ ). Die meisten Erzflüssigkeiten enthalten Chloride als dominantes Anion;

- beim Aufstieg der Lösungen innerhalb der ozeanischen Kruste fallen Temperatur und Druck; schließlich ist ein Punkt erreicht, an dem die Minerale zu kristallisieren beginnen (primäre oder hypogene Minerale);
- Schwefel ist ein häufiger Bestandteil der Flüssigkeiten, und die meisten gängigen Erzelemente wie Blei, Zink, Kupfer, Silber, Molybdän und Quecksilber kommen hauptsächlich als Sulfid- und Sulfosalzminerale vor; Beispiele für auf diese Weise gebildete Primärminerale sind folgende, in der Reihenfolge ihrer Häufigkeit angegebenen Sulfidminerale:
  - Chalkopyrit bzw. Kupferkies ( $\text{CuFeS}_2$ )
  - Pyrit ( $\text{FeS}_2$ )
  - Pyrrothin oder Magnetkies ( $\text{FeS}$ ).
  - Sphalerit bzw. Zinkblende ( $\text{ZnS}$ )
  - Galenit bzw. Bleiglanz ( $\text{PbS}$ )

untergeordnet:

- Arsenopyrit bzw. Arsenkies, Giftkies ( $\text{FeAsS}$ )
- Magnetit oder Magnet Eisen ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), genauer:  $\text{Fe}^{2+}(\text{Fe}^{3+})_2\text{O}_4$
- Fahlerze: wie Tetraedit  $\text{Cu}_{12}[\text{S}](\text{SbS}_3)_4$ , Tennantit  $\text{Cu}_{12}[\text{S}](\text{AsS}_3)_4$  .....

Als Gangart tritt hauptsächlich **Quarz** auf, gelegentlich sind auch Karbonate vorhanden; Chlorit und Sericit können lokal bedeutsam sein.

**2. Stufe Sekundärmineralisation:** nach Exhumierung erfolgt eine Freilegung des Erzkörpers durch Erosion und Einwirkung von Regenwasser und  $\text{CO}_2$  aus der Atmosphäre auf den Erzkörper:

- Bildung von Säuren (Eisen(III)- und Kupfer-Sulfat, Schwefel- und Kohlensäure) in den oberen Schichten;
- beim Absinken der Säuren entlang des Erzkörpers erfolgt ein Austausch der Fe-Katio-

## 2. Genese von VHMS-Lagerstätten

nen durch Metallkationen von Cu, Pb, Zn im Erzkörper und damit eine Mobilität dieser Metallionen mit anschließender Oxydation;

- die größte Anreicherung an Erzen findet bei Erreichen des Grundwasserspiegels in der reduzierenden Zementationszone (Enriched Zone) statt;
- Voraussetzung für eine hohe Anreicherung insgesamt ist das Vorhandensein von Pyrit im ehemaligen oberen Black Smoker Schlot, da die Säurebildungen essentiell auf Basis von Pyrit ablaufen.

## 2.5 Wichtige Begrifflichkeiten

### Alterationszone

Eine Alterationszone ist dadurch gekennzeichnet, dass das Gestein durch geologische Prozesse chemisch oder mineralogisch verändert wurde. Die hydrothermalen Prozesse gehen oft mit der Bildung von Alterationszonen einher, in denen das umgebende Gestein durch chemische Veränderungen beeinflusst wird. Diese Alterationszonen sind häufig in unmittelbarer Nähe des Stockwerks zu finden bzw. mit diesem verzahnt. Die Alterationszone innerhalb des Stockwerks weist eine spezifische Mineralogie auf. Typische Minerale in dieser Zone können Chlorit, Epidot, Sericit, Alunit und andere sein.

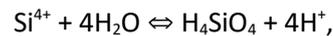
**Hydrolyse** (Übersetzung und Anpassung nach ROBB (2005) Kap. 4.2.2.)

„In seiner einfachsten Form kann das hydrothermale Fluid als Zusammensetzung aus reinem Wasser mit seinen dissoziierten Ionen  $H^+$  und  $OH^-$  und den gelösten Bestandteilen der wässrigen Lösung betrachtet werden. Der geringe bis mäßige Grad der durchdringenden, isochemischen Alteration, die fast jedes Gestein charakterisieren, das sich in Gegenwart eines Fluids entwickelt, können weitgehend durch Hydrolyse oder  $H^+$ -Ionen-Metasomatismus erklärt werden.

Hydrolyse meint die Spaltung einer chemischen Verbindung durch Reaktion mit Wasser. Dabei wird

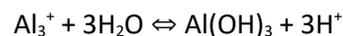
(formal) ein Wasserstoffatom an das eine „Spaltstück“ abgegeben, der verbleibende Hydroxylrest an das andere Spaltstück gebunden. Die Umkehrung der Hydrolyse ist eine Kondensationsreaktion.

Beispiel: Freisetzung von Silizium beim Zusammenbruch von Aluminosilikaten wie Feldspäten, wobei die Kieselsäure in Lösung geht:



obwohl Quarz selbst im Allgemeinen unlöslich ist, kann Silizium somit in Form von Kieselsäure über einen weiten pH-Wertebereich mobilisiert werden.

Ein weiteres Beispiel betrifft die Hydrolysat-Elemente wie Fe und Al, die in sauren Lösungen relativ gut löslich sind, aber infolge der Hydrolyse ausfallen. Die Hydrolyse von Aluminium, die zu einem Aluminium-Hydroxid-Niederschlag führt, wird durch folgende Reaktion veranschaulicht:



Diese Art von Prozess führt beispielsweise zur Anreicherung von Aluminium als Gibbsite  $Al(OH)_3$  und entsprechend zum Eisen(III)-Hydroxid Goethit  $FeO(OH)$ .

Die saure Hydrolyse bezieht sich auf die Prozesse, in der Silikatminerale in der Verwitterungszone zusammengebrochen sind. Bei diesem Prozess reagieren aktivierte Mineraloberflächen, d. h. solche mit einem Nettoladungsdefekt, mit gelösten Säuren ( $H^+$ -Ionen) im Fluid. Dieser Prozess verdrängt Metallkationen aus dem Kristallgitter, die dann entweder in Lösung gehen oder ausfallen. Am aktivsten finden diese Prozesse an durch Brüche, Spaltungen und Gitterdefekten exponierten Oberflächen statt.“

### Lagerstättenstruktur

In der Literatur finden sich je nach Sichtweise unterschiedliche Begrifflichkeiten, um die Struktur einer Lagerstätte zu beschreiben, was häufig zu Verwirrung führt. Hier werden die Begrifflichkeiten Stockwork, Gossan, Oxidationszone, Laugungszone, Zementationszone und Alterationszone verwendet. Im Folgenden wird auf Basis einer ChatGPT-Auswertung eine kurze Erklärung der benutzten Begriffe angege-

## 2.5 Wichtige Begrifflichkeiten

ben, um etwas Klarheit in die Verwendung der Begrifflichkeiten zu bringen, wohl wissend, dass damit z. B. beim weiteren Literaturstudium nicht alle Missverständnisse ausgeräumt werden können.

- **Gossan:** ein Gossan ist eine verwitterte und oxidationsreiche Zone an der Oberfläche einer Lagerstätte, die durch die Oxidation sulfidischer Erzminerale entsteht, und ist der oberflächennahe Teil einer größeren Oxidationszone. Gossans entstehen, wenn sulfidische Minerale an der Oberfläche mit atmosphärischem Sauerstoff reagieren.
- **Laugungszone:** eine Laugungszone bezieht sich auf Bereiche, in denen primäre Minerale durch Lösungsmittel wie saures Wasser oder Säuren gelöst werden. Dies kann zu einer Mobilisierung von Metallen führen und ist oft in der Nähe von Gossans und Oxidationszonen zu finden. Laugung kann in verschiedenen Phasen der Lagerstättenbildung auftreten und zu einer Verlagerung von Metallen führen.
- **Zementationszone:** in der Zementationszone werden gelöste Minerale durch Ausfällung aus einer Lösung abgeschieden, was zu einer "Zementation" des Gesteins führt.
- **Protore:** stellt den unalterierten Bereich des Black Smoker Aufstiegskanal dar, er liegt unterhalb der Zementationszone.
- **Oxidationszone:** hier werden sulfidische Erzminerale durch atmosphärischen Sauerstoff oxidiert. Die Oxidationszone erstreckt sich von der Oberfläche in die Tiefe bis zur Oberfläche des reduzierenden Grundwassers.

**Stockwork:** ein Stockwork ist ein räumliches Muster von durchdringenden, eng miteinander verzweigten Rissen, Spalten oder Adern in einem Gesteinskörper. Das Stockworkkonzept umfasst die Bildung verschiedener Minerale, diese umfassen Schwefelverbindungen, Metallsulfide und -oxide sowie andere Erzminerale.

## Sericit

(Übersetzt und verändert nach WIKIPEDIA 2021b und ROBB (2005) Kap.3.6).

Sericit ist kein Mineral; der Begriff beschreibt weißes Phyllosilikat (= Schichtsilikat), wenn es nicht näher bestimmt werden kann. Es besteht typischerweise aus überwiegend feinkörnigem, weißem (farblosem) Glimmer („white mica“) - üblicherweise Muskovit, Illit oder Paragonit - und verwandten Mineralen. Sericit entsteht durch die Alteration (Wasserstoff-Ionen-Metasomatismus) von Orthoklas- oder Plagioklas-Feldspäten in Gebieten, die einer hydrothermalen Umwandlung unterworfen waren, die typischerweise mit Kupfer-, Zinn- oder anderen hydrothermalen Erzlagerstätten in Verbindung stehen.



Kalifeldspat                      Muskovit                      Quarz

Der Name Sericit leitet sich vom lateinischen *sericus* ab, was so viel wie „seiden“ bedeutet und sich auf den Ort bezieht, an dem die Seide zum ersten Mal verwendet wurde, was auf den seidigen Glanz von Gesteinen mit reichlich Sericit hinweist.