Hans-Ulrich Aust

VHMS-Lagerstätten auf Zypern

Genese, Mineralogie und regional-geochemischer Vergleich mit dem Iberischen Pyritgürtel

Version 1.1

3.11.2026

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung....4
2. Genese von VHMS-Lagerstätten....5
2.1 Primärmineralisation....7
2.1.1 Struktur zypriotischer hydrothermaler Felder....7
2.1.2 Überkritisches Wasser (ÜKW)....8
2.1.3 Betriebsbedingungen von Black Smokern....10
2.1.3.1 Einfluss der Salinität....10
2.1.3.2 Temperaturregime....11
2.1.3.3 Druckregime....11
2.1.3.4 Betriebsparameter....12
2.1.4 Genese von Black Smokern und ihrem Umfeld....13
2.1.5 Hydrothermale Alteration der Nebengesteine....17
2.1.6. Herkunft der Elemente zur Alteration....21
2.1.7 Zusammenfassung Primärmineralisation....21
2.2 Sekundärmineralisation....22
2.2.1 Übersicht....22
2.2.2 Sekundärmineralisation....24
2.2.2.1 Eiserner Hut (Gossan)....24
2.2.2.2 Verarmungszone bzw. Laugungszone....25
2.2.2.3 ? Zone oxidierter Erze ?....26
2.2.2.4 Zementatioszone (Enriched Zone)....27
2.2.2.5 Protore....28
2.2.2.6 Einfluss von CO_2 aus der Luft....28
2.2.2.7 Herkunft von Pyrit....28
2.3 Minerale in VHMS-Lagerstätten....29
2.3.1 Niederschlag aus der Wolke im Umfeld....29
2.3.2 Gossan....29
2.3.4 Zementatioszone (Enriched Zone)....31
2.3.5 Protore....32
2.3.6 Propylitzone....33
2.3.7 Cu-Oxide....33
2.3.8 Tabellarische Übersicht....34
2.4 Zusammenfassung der Genese....36
3. Vergleichsmodell Iberischer Pyrit Gürtel (IPB)....37
3.1 Warum Iberischer Pyritgürtel?....37
3.2 Geologischer Rahmen....38

3.2.1 Geologischer Aufbau....38
3.2.2 Entwicklung des Sedimentbeckens....39
3.2.3 Geodynamische Modelle....39
3.3 Entstehung der VHMS-Lagerstätten....41
3.3.1 Geodynamischer Rahmen....41
3.3.2 Primärmineralisation....42
3.3.3 Entwicklung der Hydrothermalsysteme....43
3.3.4 Sedimentbedeckung während der Primärmineralisation....44
3.3.5 Sekundärmineralisation....45
3.3.6 Hydrothermale Alteration....46
3.3.7 Supergene Alteration....48
3.4 Zusammenfassung....48
4. Minerale und Gesteine....51
5. Aufschlusssituation....52
5.1 Aufschlusssituation im Troodos....52
5.2 Aufschlusssituation im Iberischen Pyritgürtel (IPB)....54
6. Vorgefundene Gesteine und Minerale....56
7. Wichtige Begrifflichkeiten....57

1. Einleitung

Wer ein Handstück aus einer zyprischen Kupferlagerstätte neben ein entsprechendes Stück aus dem Iberischen Pyritgürtel legt, wird zunächst überrascht sein. Beide zeigen häufig dieselben rostbraunen Eisenhydroxide, ähnliche Quarzgänge oder grün gefärbte Kupferminerale. Auf den ersten Blick scheinen sie derselben Lagerstätte zu entstammen. Dennoch liegen zwischen beiden Vorkommen mehr als 3.500 Kilometer und teilweise völlig unterschiedliche geologische Entwicklungen.

Die zyprischen Lagerstätten entstanden vor etwa 90 Millionen Jahren am Ozeanboden der Tethys in einem basaltisch geprägten Ophiolithen. Der Iberische Pyritgürtel (IPB = Iberian Pyrite Belt) dagegen entwickelte sich rund 350 Millionen Jahre zuvor in einem variszischen Vulkan-Sediment-Becken mit überwiegend felsischen Vulkaniten und mächtigen Schwarzschiefern. Trotz dieser unterschiedlichen geodynamischen Voraussetzungen führten hydrothermale Prozesse in beiden Regionen zur Bildung außergewöhnlich großer vulkanogener Massivsulfid-Lagerstätten (VHMS=**V**olcanic-**H**osted **M**assive **S**ulphide deposits).

Gerade Gemeinsamkeiten und Unterschiede machen beide Gebiete zu idealen Vergleichspartnern. Viele Minerale treten in beiden Provinzen auf, unterscheiden sich jedoch deutlich in ihrer Häufigkeit, ihrer Paragenese oder ihrer Ausbildung. Andere Minerale fehlen nahezu vollständig oder sind an ganz bestimmte Alterationsbedingungen gebunden. Erst der Vergleich beider Lagerstättenprovinzen ermöglicht es, die geologische Aussagekraft eines Handstücks richtig einzuordnen.

Ziel dieser Arbeit ist daher nicht nur die Beschreibung der VHMS-Lagerstätten Zyperns. Im Mittelpunkt steht vielmehr das Verständnis ihrer Entstehung sowie die Frage, welche Informationen sich aus makroskopisch beobachtbaren Mineralen und Alterationserscheinungen ableiten lassen. Der Iberische Pyritgürtel (IPB = Iberian Pyrite Belt) wird dabei bewusst als wissenschaftliches Vergleichsmodell herangezogen. Er dient nicht als zweites Hauptthema dieser Arbeit, sondern als Referenz, um durch Gemeinsamkeiten und Unterschiede die zyprischen Lagerstätten verständlicher zu machen.

Diese Arbeit baut auf den bereits vorliegenden Beiträgen zur Geologie Zyperns auf, insbesondere zu den Themen „Ursachen und Dynamik der Ophiolith-Bildung“ und „Gesteine und Minerale des Troodos“. Die darin erläuterten, grundlegenden geologischen Zusammenhänge werden hier als bekannt vorausgesetzt und nur kurz aufgegriffen, wie sie zum Verständnis der VHMS-Lagerstätten erforderlich sind.

In Teil I werden die geologischen Prozesse von der Zirkulation des Meerwassers über die Bildung hydrothermaler Fluide bis zur Primär- und Sekundärmineralisation erläutert und den Verhältnissen im Iberischen Pyritgürtel gegenübergestellt. Teil II verfolgt den umgekehrten Weg: Ausgehend von ausgewählten Handstücken wird gezeigt, welche Rückschlüsse sich mit einfachen makroskopischen Methoden auf Mineralbestand, Alteration, Lagerstättenzone und Entstehungsgeschichte ziehen lassen.

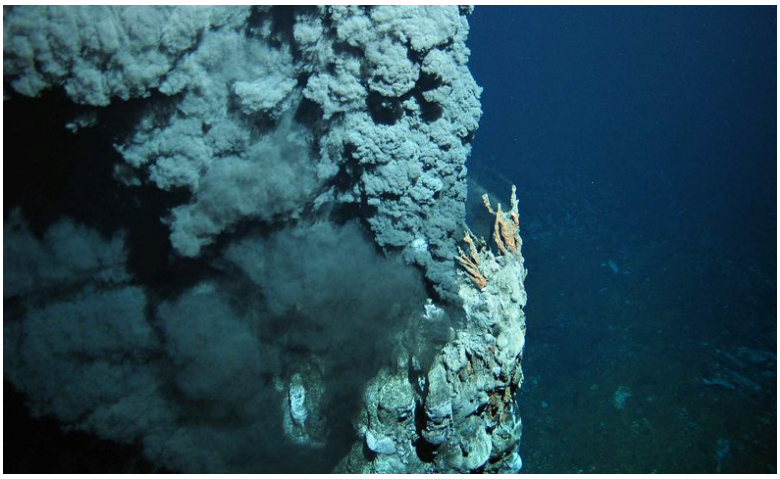


Abb. 1.1: Black Smoker, sie bilden „Erzfabriken“ in der Tiefsee

Lizenz: eskp.de | CC BY 4.0 eskp.de | Earth System Knowledge Platform – die Wissensplattform des Forschungsbereichs Erde und Umwelt der Helmholtz-Gemeinschaft

2. Genese von VHMS-Lagerstätten

(**V**olcanic-**H**osted **M**assive **S**ulphide deposits; veraltet: VMS-Lagerstätten: **V**olcanogenic **M**assive **S**ulfide 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 intraozeanischen 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)).

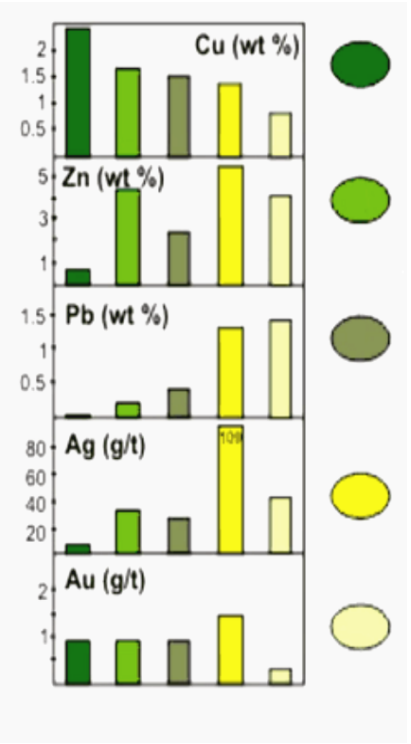


Abb. 2.1: typischer Metallgehalt und bekannte Lagerstätten der fünf genannten Sub-Klassen von VHMS-Lagerstätten (verändert nach JACKSON (2017)); zypriotische VHMS-Lagerstätten („Ophiolite“) sind durch ihren hohen Kupferanteil gekennzeichnet (Zypern heute: 0,5 – 4,5 %).

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-siliciklastisch
  kommen in metamorphos überprägten Bereichen vor und sind durch mafische und si-

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 Ophiolith-gebunden, 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 einer anderen ozeanischen 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 Sulfidlinsen im Hangenden charakterisiert. Die Stockwerkzone wird durch die mechanisch stark beanspruchten Kanäle der heißen Erzlösungen unter der Kruste gebildet, die massiven Sulfidlinsen 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 Erzschlamms 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_2O, CO_2) 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;

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**ittel**o**zeanischer **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.

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 außerhalb des Bildrands 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 Abscheren 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.

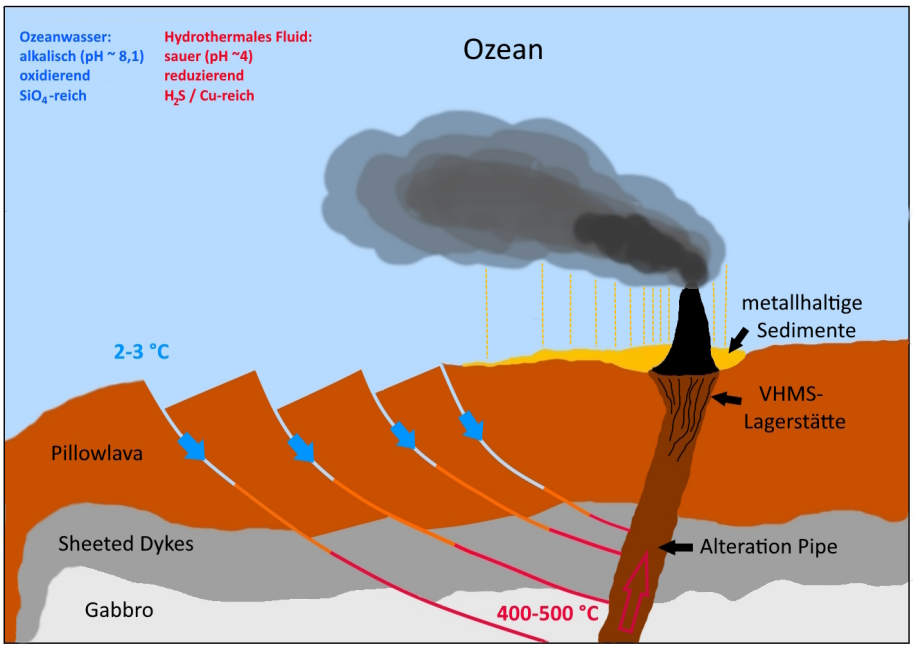


Abb. 2.2: schematische Darstellung der Primärmineralisation einer VHMS-Lagerstätte; kaltes, durch Spalten eindringendes Meerwasser wird basal aufgeheizt und löst beim Weg durch die ozeanische Kruste Minerale aus dem Umgebungsgestein aus; der Erzschlamm wird durch die Alteration Pipe an die Krustenoberfläche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

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 Lö-

sungen 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“ meint 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 überkritisch 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 ρ_{cr}: 0,322 g/cm^3
  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 überkritischen Wasser:

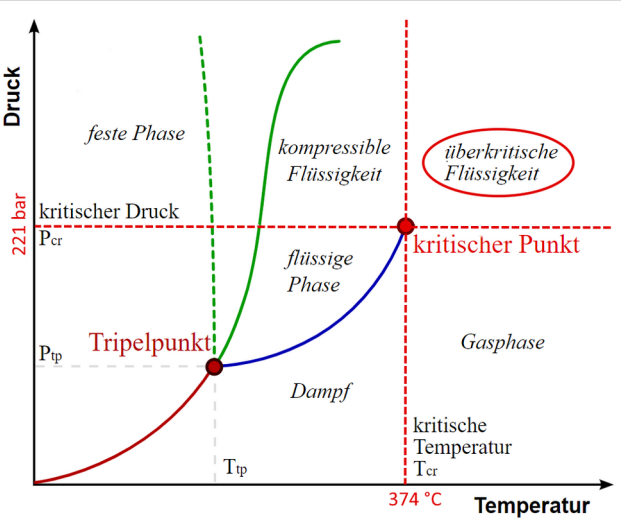


Abb. 2.3: schematisches Phasendiagramm für ein 1-Komponenten Material mit fester, flüssiger und gasförmiger Phase. Die durchgezogene grüne Linie zeigt die übliche Form einer flüssig-fest-Phasen-Linie, die gestrichelte, grüne Linie das anomale Verhalten von reinem Wasser, die angegeben Zahlenwerte gelten 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;
- **Lösemitteleigenschaften:** 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 tiefergehende Vorstellung findet sich bei MICHALIK (2009): „die Dampfdruckkurve endet im kritischen Punkt. Oberhalb des kritischen Punktes

tritt keine Phasengrenze mehr auf. Während sich im 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 niederen Dichten (überkritischer Bereich) dieses Netz aufgeweitet wird. Erst bei Dichten kleiner ca. 0,1 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

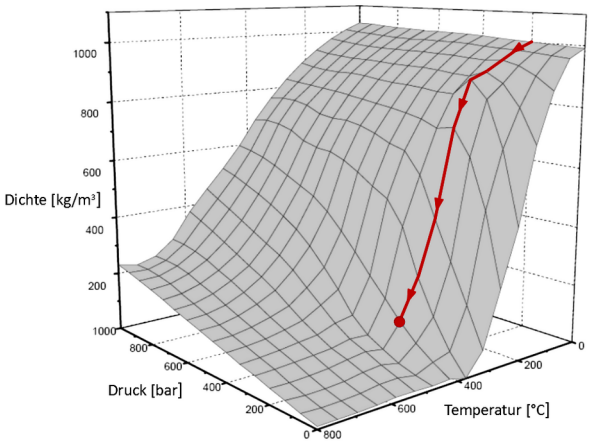


Abb. 2.4: Dichteverlauf von reinem Wasser in Abhängigkeit von Temperatur und Druck;

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

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

Überschreiten des kritischen Punktes und die daraus entstehenden Konsequenzen.

Dichte:

- ÜKW: die Dichte sinkt stark bei höherer Temperatur und steigendem Druck;
  typisch: 0,3 g/cm³ bei 400 °C / 300 bar;
- Wasser: die Dichte steigt bei sinkender Temperatur und leicht bei steigendem Druck, liegt aber deutlich über der von ÜKW;
  typisch: 1 g/cm³ bei 20 °C / 1 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 (~ 1/Dichte) entsprechend zu. Bei gleicher Anzahl von Wassermolekülen erhöht sich daher in einem kleinen Tempe-

raturbereich um den kritischen Punkt herum das benötigte Volumen drastisch, was zu einer 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_2 gelöst und abtransportiert werden.

Oberflächenspannung:

- ÜKW: starke Abnahme bei steigender Temperatur und sinkender Dichte;
  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; außerdem 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 Sulfidmineralien.

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 ρ = 1 g/cm^3 und dem kritischen Druck p_{cr} =221 bar für reines Wasser lässt sich eine kritische Meerestiefe zu h_{cr}~ 2,25 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.

NaCl [wt%]	T_{cr} [°C]	p_{cr} [bar]	h_{cr} [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.

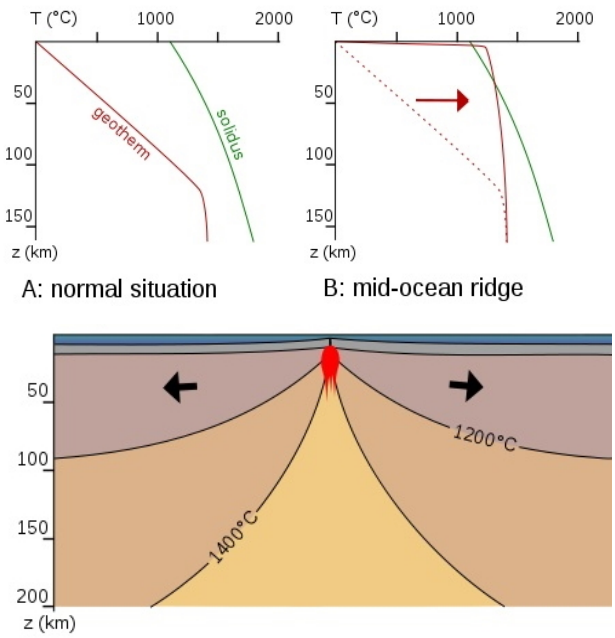


Abb. 2.5 oben: Geotherme in geologisch inaktivem Zustand (links) und unter einem aktiven MOR (rechts);
Abb. 2.5 unten: Isotherme in der räumlichen Nähe eines aktiven MORs zeigen wurzelförmiges Verhalten, in großem Abstand ist näherungsweise eine Parallelschichtung der Isothermen bzgl. der Oberfläche 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

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:

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

g steht für die Erdbeschleunigung und ρ 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).

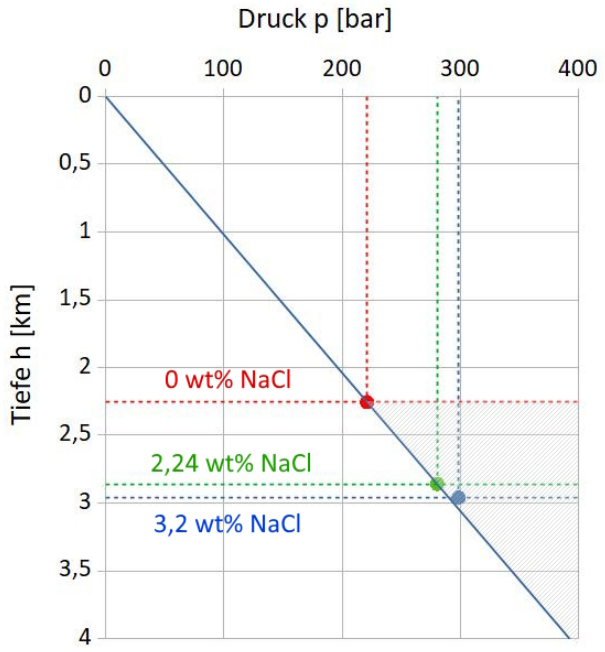


Abb. 2.6: lineare Abschätzung des Hydrostatischen Drucks vs. Tiefe für reines Wasser nach Gl. (1) (blaue durchgezogenen Linie);

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 Mittelozeanischen 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 der Krustenoberfläche "fehlt" die notwendig hohe Temperatur.

Die höchsten Wassertemperaturen, die bisher an Schwarzen Rauchern gemessen wurden, erreichen die beiden Schlote *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.

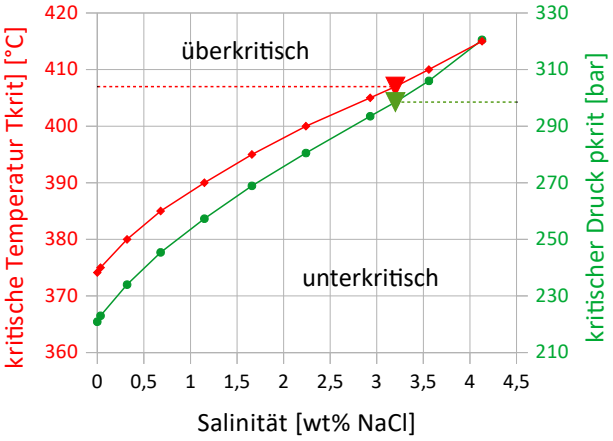


Abb. 2.7 kritische Temperatur und kritischer Druck vs. Salinität; die Werte für die typische Salinitität an Black Smokern von 3,2 wt% NaCl sind durch Dreiecke markiert (T_{cr}= 407°C, p_{cr}=298,5 bar);

© 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

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 bewirkten kann. Deutlich erschwerend für die Betrachtungen kommen noch i.d.R. unbekannte Inhomogenitäten im umliegenden Gestein hinzu. Allein diese wenigen skizzierten, teilweise entgegenwirkenden Effekte können nur schwerlich zu einer geschlossen 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 späterer 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

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^+	10 000	6000–14 000	1.0	23	187
Cl^-	20 000	15 000–25 000	1.1	3.1	21
SO_4^{2-}	2700	0	1.5	11	103
Mg^{2+}	1300	0	0.2	2.4	0
Ca^{2+}	410	36	0.4	5.1	0.5
K^+	400	26	0.5	1.0	27
Si^{4+}	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_4^{2-} und Mg^{2+} komplett und Ca^{2+} und K^+ 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:

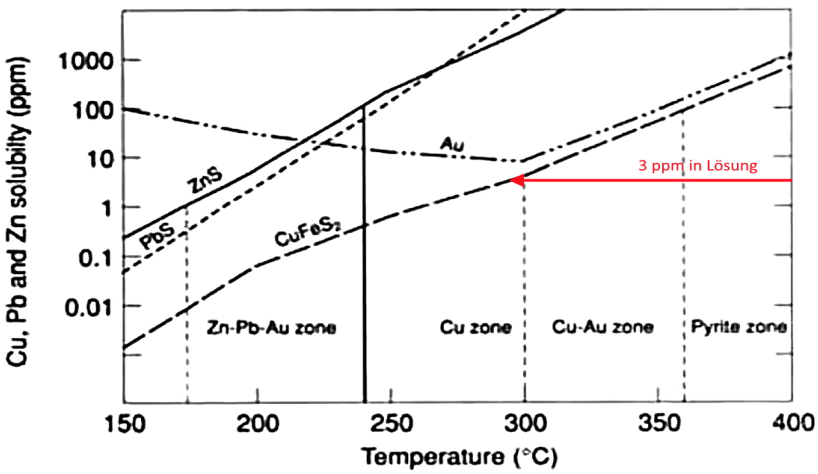


Abb. 2.8: Löslichkeiten der Minerale Zn, Pb, Cu und Au über Temperatur; die jeweiligen Kondensationszonen beschreiben die Temperaturbereiche, in denen diese hauptsächlich kondensieren, praktisch gibt es Überschneidungsbereiche; rot: beispielhafte Lösung mit 3 ppm Cu-Anteil; Kondensation ab ~ 300 °C Verändert 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 ($CuFeS_2$), Galenit (PbS) und Zinkblende (ZnS) wurden von den Elemente 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 $CuFeS_2$ erreicht, bei weiter fallenden Temperaturen ist die Aufnahmefähigkeit von Wasser erschöpft und „überzähliges“ Mineral kondensiert aus;
- die Löslichkeitskurve für Kupfer und hier für Chalkopyrit ($CuFeS_2$) liegt 2-3 Größenordnungen niedriger ggü. den anderen Mineralen, d.h.: bei vergleichbaren Konzentrationen der Elemente im Wasser wird bei Abkühlung Chalkopyrit ($CuFeS_2$) 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 Schlote 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.

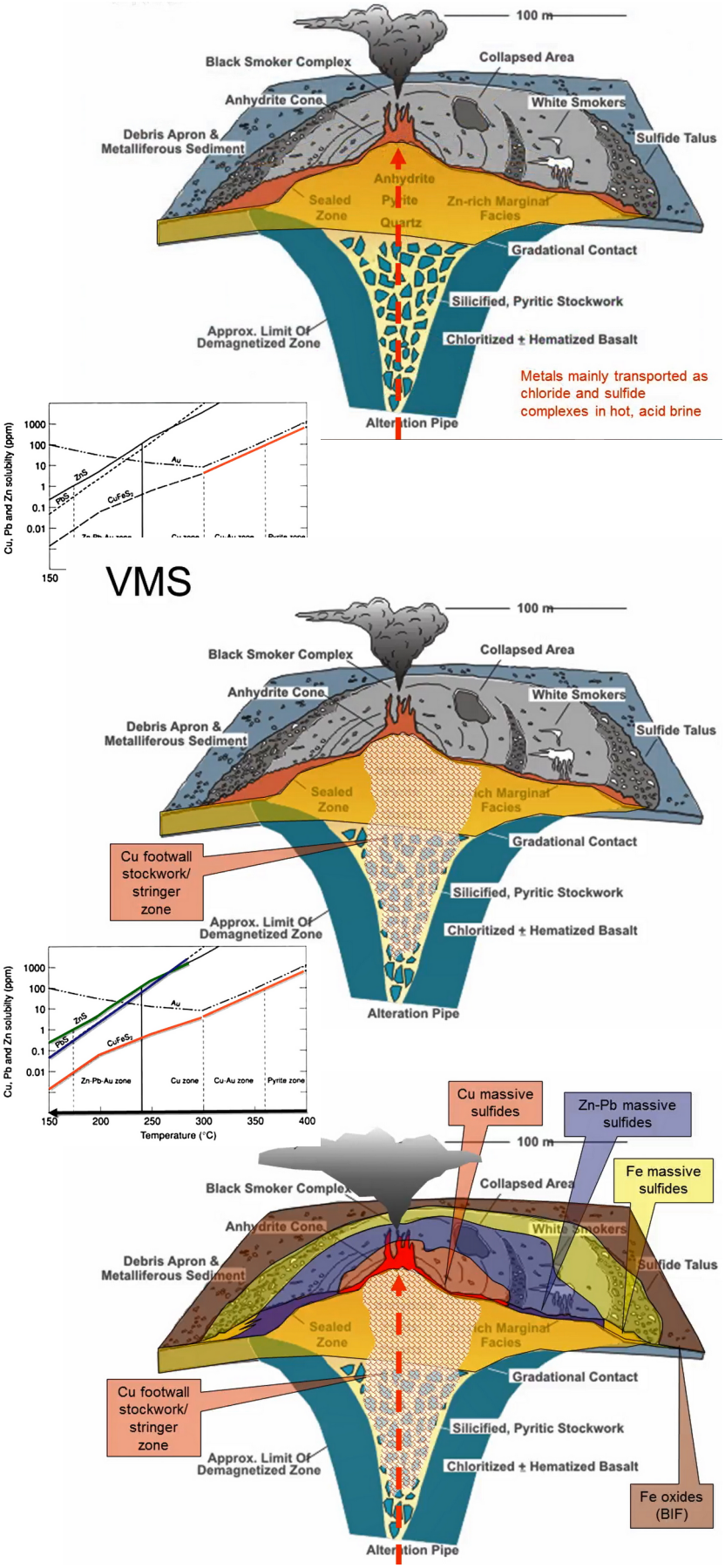


Abb. 2.9: Genese einer VHMS-Lagerstätte im Umfeld eines Black Smokers (nach JACKSON (2017)).

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 ($CuFeS_2$) 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 durchstömenden 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)). Die 4 wichtigsten hydrothermalen Alterationsprozesse speziell für VHMS-Lagerstätten auf Zypern werden in Tabelle 2.3 näher beschrieben:

- Silifizierung: Bildung von Quarz und anderen silikatischen Mineralen);
- Chloritisierung/Propylitisierung : Bildung von Epidot, Chlorit und Calcit)
- Serizitisierung: Bildung von Serizit
- Karbonatisierung: Bildung von Karbonaten

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 räumlichen Beziehung zum Zentrum der hydrothermalen Aktivität, d.h. der jeweilige Abstand zum Hauptaufstiegskanal des ehemaligen Black Smoker.

Tabelle 2.3 gibt einen Überblick über wichtige Merkmale der aufgeführten Alterationsprozesse, Abbildung 2.9 skizziert die räumliche Grobverteilung wichtiger Alterationszonen im Umfeld der Stockwork-Zone unter dem Temperaturregime des Aufstiegkanals (300-400 °C).

	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	primäre Minerale wie Plagioklas, Pyroxen und Amphibol werden durch Chlorit bei rd. 200-300 °C ersetzt	Reaktion von feldspathaltigen Mineralen mit hydrothermalem Fluid bei etwa 150 -300 °C	Calcit ($CaCO_3$) und Dolomit ($CaMg(CO_3)_2$ sind die häufigsten Karbonate	Sulfide bestehen aus Metall und Schwefel; Pyrit, Chalcopyrit, Sphalerit und Galenit sind die häufigsten Sulfidminerale
chemische Reaktion	Fe-haltige Silikate + $H^+ + Cl^-$ -> Chlorit + $Fe_2 + H_2O$ Chlorit:$(Mg,Fe,Al)_6 (Al,Si)_4O_{10}(OH)_8$	Alu-Silikate + $H^+ + K^-$ -> Serizit + Al^{3+} + H_2O + SiO_2 Sericit:$KAl_2(AlSi_3O_{10}) (OH)_2$	Ca- und Mg-haltige Minerale + CO_2 -> Carbonate + H_2O	Metalle + H_2S -> Sulfide + H_2; häufig auf Zypern: Pyrit (FeS_2), Chalkopyrit ($CuFeS_2$), Sphalerit (ZnS)
chemische Veränderungen	führt zu einer Zunahme von MgO und FeO und einer Abnahme von SiO_2 und Al_2O_3 im Gestein	führt zu einer Zunahme von K_2O und Al_2O_3 und einer Abnahme von SiO_2 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 im Hinblick auf die VHMS-Lagerstätten auf Zypern.

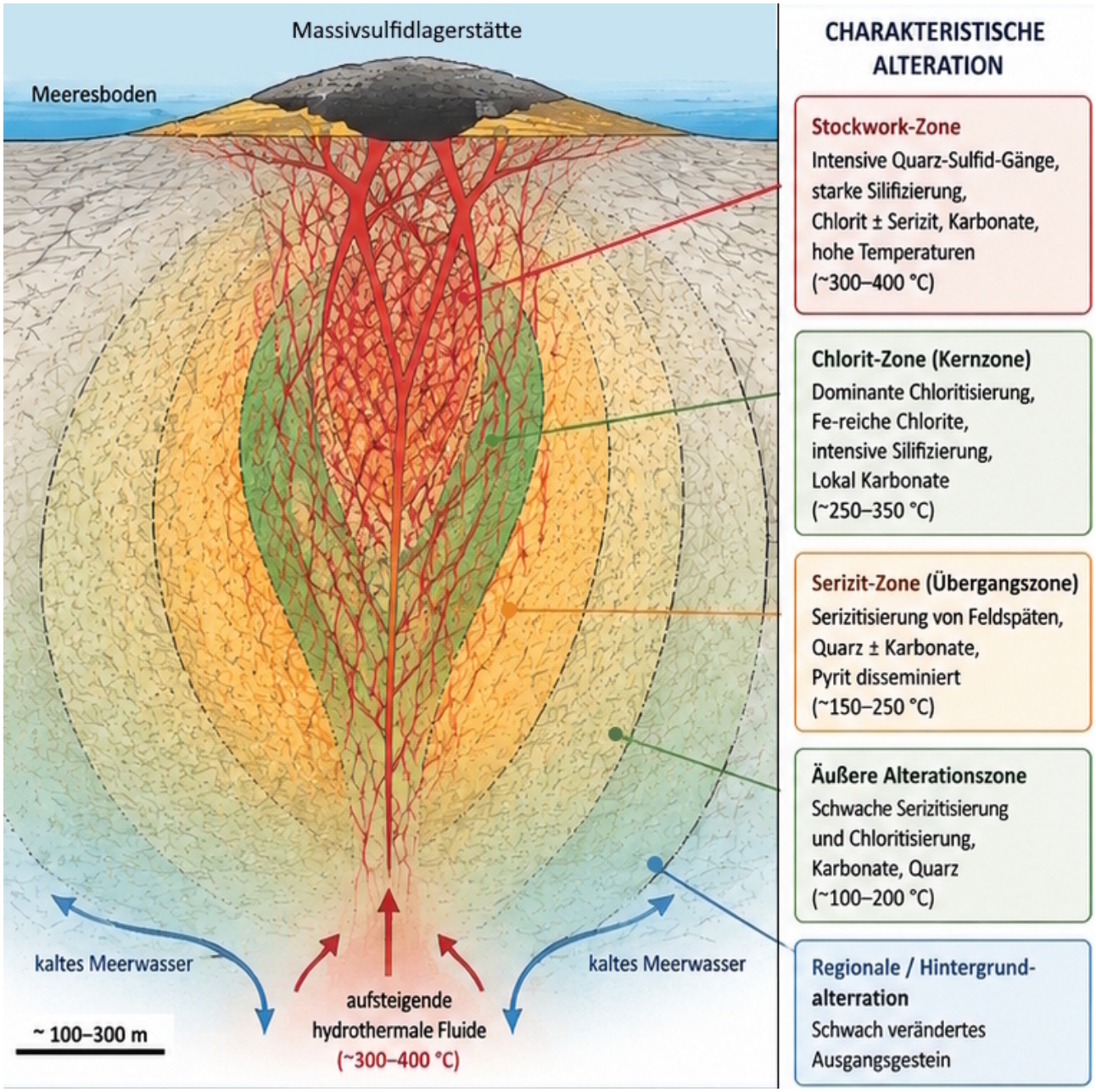


Abbildung 2.9: typische räumliche Verteilung der Alterationszonen von VHMS-Lagerstätten (veränderte Skizze von Chat-GPT); die in Klammern angegebenen Temperaturen sind typisch für einen Black-Smoker „in Betrieb“.

Die Bezeichnungen für die Alterationszonen variieren in der Literatur sehr stark, da sich die jeweiligen Abstände für aufgefundene Alterationsprodukte in der Realität u.U. stark überschneiden. Im Folgenden wird eine räumlich etwas gröbere Version gegenüber der in Abbildung 2.9 dargestellten Form präsentiert, sie unterscheidet 3 Alterationszonen: Zentrale Zone, Proximale Zone und Distale Zone.

1. Zentrale Zone

Die zentrale Zone bezeichnet die Zone im unmittelbaren Bereich der Lagerstätte und ist mit der Stockwork-Zone der Abbildung 2.9 gleichzusetzen. Hier finden sich die höchsten Konzentrationen an Erzmetallen, Alteration wirkt am intensivsten und es kommt zur Bildung von typischen Chlorit-, Sericit- und Karbonatmineralen:

- Anreicherung von Metallerzen: Kupfer (Cu), Zink (Zn), Blei (Pb), Silber (Ag), Gold (Au); Verarmung an Kieselsäure (SiO_2) und Alkali-Elementen (Na, K):
    - SiO_2: 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_2-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 und umfasst die Chlorit- und Serizit-Zonen der Abbildung 2.9. 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^-) 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 Metallerzen. In Abbildung 2.9 sollte diese Zone in der „Äußeren Alterationszone“ und u.U. in den Ausläufern der Serizit-Zone verortet werden. Die Alteration ist schwach und es kommt zur Bildung von Propylit- und Silikatmineralen:

- Anreicherung von Silizium (SiO_2) und Aluminium (Al):
    - SiO_2: 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:

- 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 neben denen der Black-Smoker aus zwei weiteren Quellen:

1. Meerwasser

aus Tabelle 2.2 ist ersichtlich, dass das Meerwasser auf dem Weg durch den Black Smoker SO_4^{2-}-, Mg^{2+}-, Ca^{2+}- und K^+-Ionen verliert und diese teilweise 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, welches Natrium, Calcium und Aluminium liefern kann, es ist mit das häufigste Mineral in ozeanischer Kruste;
- Pyroxene: Silikatminerale, die Magnesium, Eisen und Calcium enthalten (Klinopyroxen und Orthopyroxen;
- Olivin: ein Silikatmineral, das Magnesium und Eisen enthält, es ist nach Plagioklas und Pyroxen das dritthäufigste Mineral in der ozeanischen Kruste;

typisch Nebenminerale:

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

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 Weg;
- 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 Seriticisierung, Sulfidisierung) begleitet.

2.2 Sekundärmineralisation

2.2.1 Übersicht

Mit der Entstehung von primären Sulfidlagerstätten im Zuge der Neubildung von ozeanischer Kruste waren die Erzdepots 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. Bis dahin entsprechend Abbildung 2.9 gekennzeichnet durch einen Aufstiegskanal, einer Sulfidlinse und differenzierten Alterationszonen. Von da an war diese Struktur der Atmosphäre ausgesetzt, Regenwasser und das darin enthaltene CO_2 setzten Erosion und eine Sekundärmineralisation der vorhandenen primären Lagerstätten in Gang. Dabei bildet sich eine für alle derartigen Lagerstätten charakteristische Struktur heraus. Es bilden sich vertikal vier Hauptzonen heraus, wobei einerseits die Erosionstiefe und andererseits die Lage des Grundwasserspiegels eine wichtige Rolle innehaben, von oben (Grenzschicht zur Atmosphäre) nach unten:

1. Gossan/Eiserner Hut: hier ist der Sauerstoffgehalt extrem hoch; alle echten Erzmetalle (Kupfer, Zink etc.) wurden durch Säure herausgespült und gravitativ weiter nach unten gespült. Zurück bleibt im wesentlichen nur der rostrote „Eisen-schwamm“;
2. Auslaugungszone (Leached Zone): der Bereich knapp darunter, aus dem die Metalle abtransportiert wurden; Vergleich zum Gossan: chemisch komplett verarmt; physikalisch (Verwitterungsgrad) und chemisch deutliche Unterschiede;
3. Zementationszone (Enrichment Zone): sie liegt direkt am oder knapp unter dem Grundwasserspiegel; hier trifft das gelöste, metallreiche Sickerwasser aus dem Gossan auf sauerstoffarmes Milieu; die Metalle fallen schlagartig aus und bilden ein extrem reiches Sekundärerz, oft der ertragreichste Teil im Bergbau)
4. Primäre Sulfidlinse/Protore: bezeichnet alles, was tief unter dem Grundwasserspiegel liegt; hier dringt kein Sauerstoff mehr vor; die Erzlinse bzw. der Aufstiegskanal bleiben völlig unverändert erhalten, so wie sie einst im Meeresboden entstanden sind

Im Laufe der Zeit und während der Exhumierung kann die ursprüngliche Struktur der primären Lagerstätte durch tektonische Einflüsse verkippt, verschoben oder anderweitig verändert werden, so dass die rezente Grundwasserlinie z.B. schräg durch die Primäre Sulfidlinse verläuft, den Aufstiegskanal anschneidet oder im Extremfall lediglich durch eine Alterationszone verläuft.

Bemerkung: um eine Verwirrung im Sprachgebrauch zu vermeiden, werden in dieser Arbeit die Begriffe Massivsulfidlagerstätte, Erzlinse und Stockwork allein dem Themenkreis der Primärmineralisation zugeordnet, während die Begriffe Gossan/Eiserner Hut, Auslaugungszone, Zementationszone und Protore der Sekundärmineralisation vorbehalten sind. Insbesondere der Begriff „Stockwork“ erschließt sich in der Literatur häufig nur aus dem Zusammenhang. Stockwork (dt. Stockwerk oder Stockwerkserz) stammt ursprünglich aus dem historischen deutschen Bergbau. Er bezeichnete ein Gesteinsvolumen, das so dicht von netzartigen Erzgängen durchzogen war, dass es nicht selektiv abgebaut werden konnte, sondern als ganzer „Block“ bzw. in Sohlen/Etagen („Stockwerken“) abgebaut werden musste. Im Englischen wurde das Wort als Fachbegriff für ein dichtes, dreidimensionales Äderchen- und Klüftungssystem übernommen.

Abbildung 2.11 zeigt den Aufbau einer typischen, rezenten VHMS-Lagerstätte. Eine nähere Betrachtung relevanter Prozesse erfolgt im nächsten Kapitel.

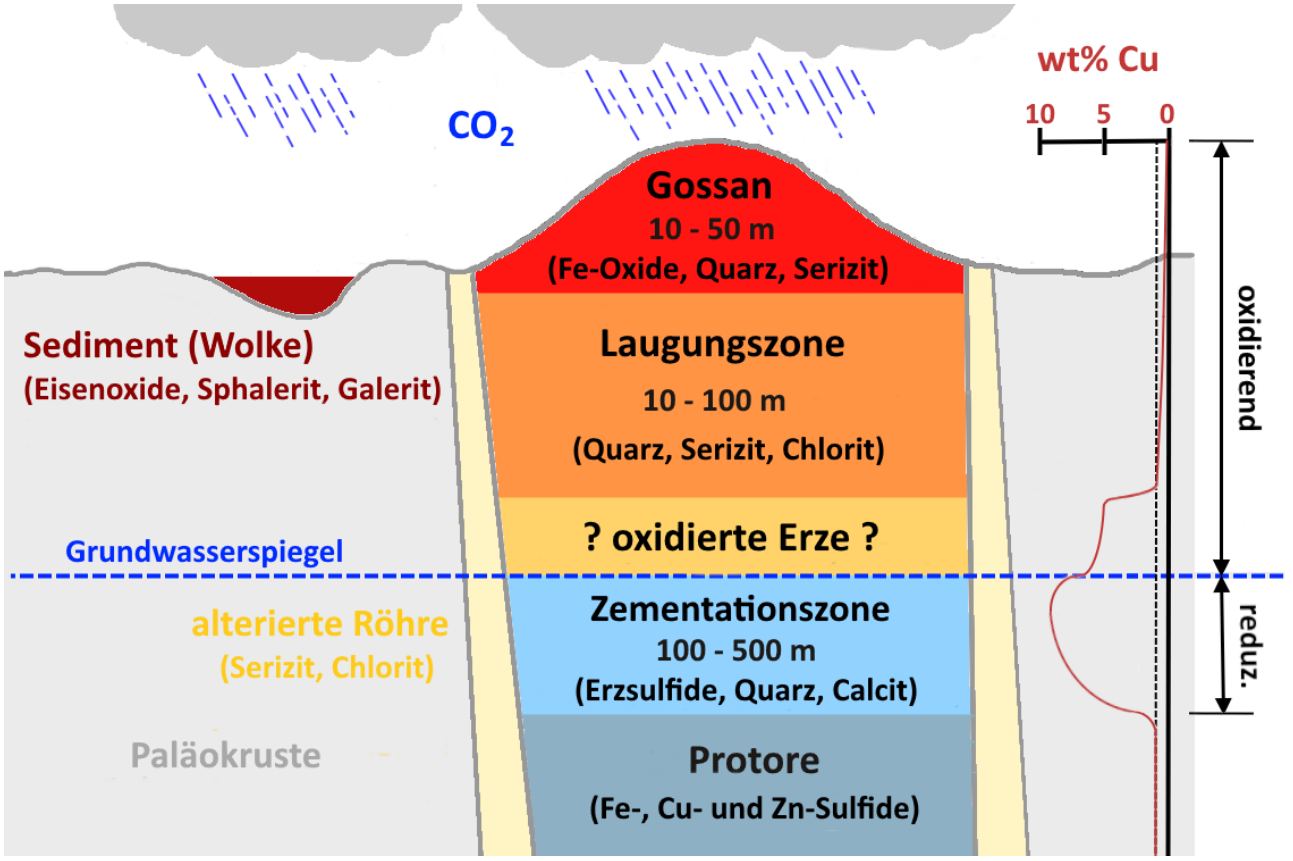


Abb. 2.11: Schematische Darstellung eines sulphidischen Erzgangs (nicht massstabgetreu!); die angegebenen Mächtigkeiten sind typische Werte für zypriotische Lagerstätten;

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.

Bemerkung1: die Skizze ist nicht massstabsgerecht; die angereicherte Cu-Menge sollte der im Gossan und in der Laugungszone abgereicherten Menge bzgl. des Protores entsprechen. Bemerkung 2: Erklärung für „?oxidierte Erze?" siehe Text.

2.2.2 Sekundärmineralisation

Abbildung 2.11 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 fällen 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 Zonen 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, CO_2) nicht stabil und setzen entsprechende Metallionen frei (z. B. Cu^{2+}, Zn^{2+}, Pb^{2+}, Ag^{2+}).

Die dominanten Minerale der Gossan-Ausbildung sind Kupferkies ($CuFeS_2$) und Pyrit (FeS_2). Sie reagieren mit dem im Regenwasser gelösten Sauerstoff und bilden im Wesentlichen 3 Säuren:

- Schwefelsäure H_2SO_4
- Eisen(III)-sulfat $Fe_2(SO_4)_3$
- Kupfersulfat $CuSO_4$

Zusätzlich zu diesen Säuren wirkt das im Sickerwasser gelöste CO_2 aus der Luft und bildet

- Kohlensäure H_2CO_3

In den unteren Zonen 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.

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

2.2.2.1 Eiserner Hut (Gossan)

- Bedeutung: hier bilden sich im Zusammenhang mit saurem Regenwasser (H_2O, 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 (FeS_2) Schwefelsäure und Limonit ($Fe(OH)_3$). 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, FeS_2) durch Sauerstoff (O_2) in Gegenwart von Wasser (H_2O) zu Schwefelsäure (H_2SO_4) und Eisenhydroxid ($Fe(OH)_3$):

$$4FeS_2 + 15O_2 + 14H_2O \rightarrow 4Fe(OH)_3 + 8H_2SO_4 \quad (2.1)$$

2. Dissoziation der Schwefelsäure: die entstehende Schwefelsäure (H_2SO_4) dissoziiert in Wasser (H_2O) und bildet Hydroniumionen (H_3O^+) und Sulfat-Ionen (SO_4^{2-}):

$$H_2SO_4 + 2H_2O \rightarrow 2H_3O^+ + SO_4^{2-} \quad (2.2)$$

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 (FeO(OH)) und/oder Hämatit (Fe_2O_3), aber auch andere Verbindungen wie Magnetit (Fe_3O_4) und Siderit ($FeCO_3$) können enthalten sein. Ähnliche Reaktionen können für andere sulfidische Erze auftreten, so bilden sich andere Hydroxide wie z. B. , $Mg(OH)_2$ (Brucit) und $Al(OH)_3$ (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:

$$2FeS_2 + 2H_2O + 7O_2 \rightarrow 2FeSO_4\,(aq) + 2H_2SO_4 \quad (2.3)$$

$$2FeSO_4\,(aq) + H_2SO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3\,(aq) + H_2O \quad (2.4)$$

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:

$$FeSO_4\,(aq) + 2FeS_2 + 8O \rightarrow 3FeSO_4\,(aq) + 2S \quad (2.5)$$

Die Metallsulfate wie $FeSO_4$ (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 allgegenwärtige Endprodukt Limonit, welches alle oxidierten Zonen charakterisiert;
- Metallsulfate dissoziieren in Wasser und mobilisieren dadurch Metallionen.

2.2.2.2 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: Pyrit (FeS_2), Chalkopyrit ($CuFeS_2$), Zinkblende (ZnS) und Galenit (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 Karbonate wie Dolomit und Ankerit durch die Reaktion von Calcium (Ca) mit gelöstem 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.

Es können zwei grundsätzliche Laugungsreaktionen ablaufen, gezeigt am Beispiel Chalkopyrit :

$$2CuFeS_2 + 8{,}5O_2 + 2H_2O \rightarrow Fe_2O_3 + 2Cu^{+2} + 4SO_4^{-2} + 4H^+ \quad (2.6a)$$

$$2CuFeS_2 + 8Fe_2(SO_4)_3 + 8H_2O \rightarrow Cu^{+2}\,SO_4^{-2} + 17(Fe^{+2}SO_4^{-2}) + 8(2H^+\,SO_4^{-2}) \quad (2.6b)$$

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

Pyrit: $FeS_2+Fe(SO_4)_3 \rightarrow 3FeSO_4+ 2S$ (2.7)

Chalkopyrit: $CuFeS_2+2Fe_2(SO_4)_3 \rightarrow CuSO_4+5FeSO_4+2S$ (2.8)

Chalcocite: $Cu_2S+Fe_2(SO_4)_3 \rightarrow CuSO_4+2FeSO_4+CuS$ (2.9)

Covellit: $CuS+Fe_2(SO_4)_3 \rightarrow CuSO_4+2FeSO_4+S^0$ (2.10)

Sphalerit: $ZnS+4Fe_2(SO_4)_3+4H_2O \rightarrow ZnSO_4+8FeSO_4+4H_2SO_4$ (2.11)

Galena: $PbS+Fe_2(SO_4)_3+H_2O+3O \rightarrow PbSO_4+2FeSO_4+H_2SO_4$ (2.12)

Silber: $2Ag+Fe_2(SO_4)_3 \rightarrow AgSO_4+FeSO_4$ (2.13)

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 oxidierter Erze ausgewiesen (Abb. 2.11: "?oxidierte Erze?").

2.2.2.3 ? Zone oxidierter 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 Veramungszone erzeugten Metall-Ionen 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, Kaoloinit oder auch gediegen Kupfer. Eine Ausbeutung dieser Schicht ist i.d.R. lohnenswert, da diese oberhalb des Grundwasserspiegels liegt.

2.2.2.4 Zementatioszone (Enriched Zone)

- Bedeutung: höchste Erzanreicherung durch reduzierende Wirkung des Grundwassers;
- typ. Mächtigkeit: 100 - 500 m;
- Lage: Unterhalb der Zone oxidierter Erze;
- Mineralogie: dominiert von Sulfidmineralen (Pyrit, Sphalerit, Chalcopyrit);
- Eigenschaften: dicht, dunkel gefärbt;
- 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_2S**)** aus Chalkopyrit ($CuFeS_2$) und gelöstem Kupfersulfat gebildet:

$$CuFeS_2 + CuSO_4 \rightarrow 2CuS + FeSO_4 \qquad (2.14)$$

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 ($CuFeS_2$), Covellit (CuS), Kupferglanz (Cu_2S), Bornit (Cu_5FeS_4) und weniger häufig als Tennantit („Arsenfahlerz“ $Cu_{12}As_4S_{13}$) 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_2S**)** niederschlägt:

$$5FeS_2 + 14Cu^{+2} + 14SO_4^{-2} + 12H_2O \rightarrow 7Cu_2S + 5Fe^{+2} + 24H^+ + 17SO_4^{-2} \qquad (2.15)$$

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 Anreichung, sie klingt nach unten hin in die hypogene Zone des ursprünglichen Black Smokers aus, auch Protore („Elterngestein“) genannt, hier finden sich dann nur noch die Konzentrationen der Primärmineralisation wieder.

2.2.2.5 Protore

- Bedeutung: Ausgangsgestein, keine weitere Erzanreicherung gegenüber der Primärmineralisation;
- Lage: unterhalb der Zementationszone
- Mineralogie: dominiert von Pyrit, Sphalerit, Chalcopyrit, 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.

2.2.2.6 Einfluss von CO_2 aus der Luft

CO_2 aus der Luft dissoziiert im Sickerwasser zu verschiedenen Säuren:

$$H_2O + CO_2 \rightarrow H_2CO_3 \ldots \rightarrow HCO_3^- \ldots \rightarrow \ldots CO_3^{-2} \quad (2.16)$$

Unter Anwesenheit von gelöstem CO_2 gibt es schon im Bereich des Eisernen Huts weitere relevante Säurebildungen unter Beteiligung von Pyrit und Chalkopyrit ($CuFeS_2$):

$$FeS_2 + O_2 + H_2O + CO_2 \rightarrow Fe(OH)_3 + H_2SO_4 + H_2CO_3 \quad (2.17)$$

$$CuFeS_2 + O_2 + H_2O + CO_2 \rightarrow Fe(OH)_3 + CuSO_4 + H_2SO_4 + H_2CO_3 \quad (2.18)$$

Auf dem Weg des Sickerwassers nach unten werden bei Anwesenheit von Natrium Kohlenstoff tragende Sekundärminerale wie Azurit ($Cu_3(CO_3)_2(OH)_2$) und Malachit $Cu_2(CO_3)(OH)_2$ gebildet. Die Kupferionen des gelösten Kupfersulphats $CuSO_4$ reagieren mit Karbonaten, die im leicht kohlensäurehaltigen Wasser ebenfalls gelöst sind.

Malachit:

$$2CuSO_4\,(aq) + 2Na_2CO_3\,(aq) + H_2O \rightarrow Cu_2(CO_3)(OH)_2 + 2Na_2SO_4\,(aq) + CO_2 \quad (2.19)$$

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

Azurit + Wasser → Malachit + Kohlendioxyd

$$Cu_3(CO_3)_2(OH)_2 + H_2O \rightarrow Cu_2(CO_3)(OH)_2 + CO_2 \quad (2.20)$$

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

$$CuFeS + 2O_2 + H_2CO_3 \rightarrow CuO + FeCO_3 + H_2SO_4 \quad (2.21)$$

2.2.2.7 Herkunft von Pyrit

Weiter oben wurde die Bedeutung von Pyrit (FeS_2) für die Anreicherungsreaktionen mehrfach hervorgehoben, ohne Pyrit würde die Anreicherung von Erzmineralen in den VHMS-Lagerstätten deutlich geringer ausfallen. Die Frage, die sich zwangsläufig stellt: woher kommt das entsprechend notwendige Pyrit?

Die Pyritbildung verteilt sich im Wesentlichen auf zwei Hauptzonen des Hydrothermal-Systems:

1. Sulfidkörper am Meeresboden (Massive Ore)

Tritt die heiße (~ 250 - 380 °C}, saure, erzführende Hydrothermalflüssigkeit am Meeresboden aus dem Vent-Schlot des Black Smokers aus, trifft sie schlagartig auf das kalte (~ 2 °C), alkalische und sauerstoffreichere Meerwasser. Durch den abrupten Abfall von Temperatur und Löslichkeit sowie die Änderung von pH-Wert und Redoxpotential fällt Pyrit als Hauptsulfid sprunghaft aus. Es bildet sich ein typischer Sulfidhügel direkt über der Austrittszone.

2. Stockwork (Sub-seafloor Replacement)

Unterhalb des Meeresbodens zirkulieren saure Lösungen in Spalten, Rissen und im porösen Nebengestein (Stockwork). Pyrit bildet sich hier durch *Infiltration* und Reaktionen mit den Umgebungsgesteinen (Replacement) sowie durch direktes Ausfällen in Schlot- und Äderungssystemen.

Woher kommt das Eisen (Fe)?

Das Eisen entstammt fast vollständig dem oberen ozeanischen Krustengestein (magmatische Gesteine wie Basalte, Andesite oder Rhyolithe) durch Auswaschung (Leaching). Das Meerwasser dringt tief in die Kruste ein und wird stark erhitzt. Bei Temperaturen über 300 °C wird die Hydrothermalflüssigkeit extrem sauer und reduzierend. Dadurch werden eisenhaltige Silikate und Minerale des Nebengesteins (z. B. Pyroxene, Olivine, Amphibole, Magnetit) aufgelöst. Das Eisen wird als gelöstes zweiwertiges Kation Fe^{2+} sowie in Form von Chlorid-Komplexen (z. B. $FeCl^{+}$) im Hydrothermalfluid transportiert.

Hinweis zu „Hydrothermalflüssigkeit extrem sauer“:
ein überkritische Zustand ist nicht die Voraussetzung für die starke Säureeffekt, sondern die Magnesium-Fixierung im Gestein (Chloritbildung) bei hohen unterkritischen Temperaturen (250 – 380 °C). Das im Meerwasser enthaltene Magnesium (Mg^{2+}) reagiert mit den Silikaten des Nebengesteins und bildet Saponit bzw. Chlorit:

$$Mg^{2+} + \text{Silikate} + 2H_2O \rightarrow \text{Mg-Chlorit} + 2H^{+} \qquad (2.22)$$

Durch den dabei entstehenden massiven Entzug von OH^{-} bleiben freie Wasserstoff-Ionen (H^{+}) in der Lösung zurück. Das Fluid wird dadurch extrem sauer. Tritt das System jedoch in den überkritischen Bereich ein, verstärkt die resultierende Phasentrennung und die Einbringung von magmatischem HCl-Gas diesen Prozess noch einmal erheblich.

Woher kommt der Schwefel (S}?

Der Schwefel in VHMS-Systemen weist eine gemischte Herkunft aus mehreren Quellen auf:

1. Meerwasser-Sulfat (SO_4^{2-})

Meerwasser transportiert gelöstes Sulfat in die hydrothermalen Zuflusszonen. Wenn das Sulfat im tiefen Zirkulationspfad bei hohen Temperaturen (>250 °C) mit eisen- und ferrous-haltigen Gesteinen reagiert, wird das Sulfat chemisch zu „Reduziertem Schwefel (H_2S)“ reduziert (Thermochemische Sulfatreduktion (TSR)).

2. Magmatischer Schwefel / Auswaschung aus der Kruste

Leaching: Im Magmatit gebundener vulkanischer Sulfidschwefel (z. B. Magmatischer Pyrit/Pyrhotin) wird durch das heiße Fluid direkt herausgelöst.

Degasung: Direkt aus der tieferen Magmenkammer entweichende magmatische Gase (SO_2 oder {H_2S} steigen auf und speisen das Hydrothermalsystem mit primärem magmatischem Schwefel.

3. Bakterielle Sulfatreduktion (BSR):

In flacheren, kühleren Sedimentschichten am Rand des Hydrosystems oder während der Frühphase reduzieren anaerobe Bakterien Meerwassersulfat zu H_2S. (trägt v. a. bei sedimentreichen VHMS-Typen bei).

Fällungsreaktion

Sobald die gelösten Eisen-Ionen im Fluid auf den reduzierten Schwefel (H_2S) stoßen und sich die physikochemischen Bedingungen am Austrittspunkt ändern, reagieren diese direkt zu Pyrit:

$$Fe^{2+} + 2H_2S \rightarrow FeS_2\ (\text{Pyrit}) + 2H^{+} + H_2 \qquad (2.22)$$

2.3 Minerale in VHMS-Lagerstätten

Die vorliegende allgemeine Aufzählung für wahrscheinlich aufzufindende Minerale in VHMS-Lagerstätten wie 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 der Wolke im Umfeld

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

2.3.2 Gossan

Der Gossan in VHMS-Lagerstätten 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.

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 Sulfidzone und ist mineralogisch gekennzeichnet durch:

- Anreicherung an Eisenoxiden: Hämatit, Magnetit, Goethit und Limonit sind häufig anzutreffen;
- intensive Alteration von Primärmineralen: Plagioklas-Feldspäte, und ferromagnesische 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 bilden 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.
- Andere Minerale: Albit, Anorthit, Calcit, Dolomit, Barit, Fluorit, Hämatit, Magnetit, Malachit, Azurit, Chrysokoll, Smithsonit, Pyrrohotit, 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.Die daraus resultierenden Konsequenzen für die relativen Mengenverhältnisse der anzutreffenden Minerale in der Veramungszone:

Merkmal	Gossan	Verarmungs-zone
Verwitterungs-prozesse	intensiv	moderat
Oxidationsbe-dingungen	oxidierend	reduzierend oder oxidierend
Lage	oben	tiefer
Verfügbarkeit sulfidischer Lö-sungen	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

- 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 Zementatioszone (Enriched Zone)

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

1. Sulfide:

- Pyrit (FeS_2): Das häufigste Sulfidmineral, oft in massiven Bänken oder disseminierten Körnern;
- Sphalerit (ZnS): ein weiteres wichtiges Erzmineral, häufig in Bändern, Linsen oder Flocken mit Pyrit vergesellschaftet;
- Chalcopyrit ($CuFeS_2$): Kupfererz, meist in feiner Verwachsung mit Sphalerit oder Pyrit;
- Galenit (PbS): Bleierz, das in geringeren Mengen auftreten kann, oft mit Sphalerit oder Chalcopyrit vergesellschaftet;
- Bornit (Cu_5FeS_4): Kupfer-Eisen-Sulfid, das in einigen Lagerstätten in signifikanten Mengen vorkommen kann.

2. Oxide:

- Quarz (SiO_2): das häufigste Gangartmineral, meist in Form von Krusten, Adern oder Verdrängungen des Nebengesteins;
- Hämatit (Fe_2O_3): Eisenoxid, das rote Färbungen in der Zementationszone verursacht;
- Goethit (FeOOH): ein weiteres Eisenoxid, das häufig mit Hämatit vergesellschaftet ist;

- Magnetit (Fe_3O_4): ein magnetisches Eisenoxid, das in einigen Lagerstätten in signifikanten Mengen vorkommen kann;
- Chlorit ($Mg_5Al(Si_3Al_4O_{10})(OH)_8$): magnesiumhaltiges Schichtsilikat, das häufig in den Randbereichen der Zementationszone auftritt.

3. Karbonate:
   - Calcit ($CaCO_3$): das häufigste Karbonatmineral, meist in Form von Adern, Krusten oder Verdrängungen des Nebengesteins;
   - Dolomit ($CaMg(CO_3)_2$): ein weiteres Karbonatmineral, das in einigen Lagerstätten zusammen mit Calcit auftritt;
   - Siderit ($FeCO_3$): Eisenkarbonat, das in geringeren Mengen vorkommen kann.
4. Sulfate:
   - Baryt ($BaSO_4$): ein bariumsulfathaltiges Mineral, das häufig in Form von Adern oder Krusten auftritt;
   - Anhydrit ($CaSO_4$): wasserfreies Calciumsulfat, das in einigen Lagerstätten vorkommt;
   - Gips ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$): hydratisiertes Calciumsulfat, das in verwitterten Zementationszonen auftreten kann.
5. Sonstige:
   - Serizit ($KAl_2(Si_3Al_4O_{10})(OH)_2$): kaliumhaltiges Schichtsilikat, das häufig in den Randbereichen der Zementationszone auftritt;
   - Prehnit ($Ca_2Al_2Si_3O_{10}(OH)_2$): Calcium-Aluminium-Silikat, das in einigen Lagerstätten vorkommt;
   - Apatite ($Ca_5(PO_4)_3(F,Cl,OH)$): 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 (FeS_2): das häufigste Mineral in VHMS-Lagerstätten, oft in massiven oder frakturenfüllenden Krusten und Aggregaten;
2. Chalcopyrit ($CuFeS_2$): das wichtigste Kupfererzmineral, meist in Form von disseminierten Körnern oder Krusten.;
3. Sphalerit (ZnS_2): ein wichtiges Zinkerzmineral, oft in Form von Bändern oder disseminierten Körnern;
4. Pyrrhotit (Fe_1-xS): ein Eisen-Schwefel-Mineral, oft mit Pyrit vergesellschaftet;
5. Bornit (Cu_5FeS_4): ein Kupfer-Eisen-Sulfid-Mineral, das häufig in den oberen Teilen der Lagerstätten vorkommt.

Nebenminerale:

- Galenit (PbS): ein Bleierzmineral, meist in Form von disseminierten Körnern oder Adern;
- Arsenopyrit (FeAsS): ein Eisen-Arsen-Sulfid-Mineral, das oft mit Gold vergesellschaftet ist;
- Covellit (CuS): ein Kupfer-Sulfid-Mineral, das häufig in den oberen Teilen der Lagerstätten vorkommt;
- Barit ($BaSO_4$): ein Sulfatmineral, das oft in Gangfüllungen vorkommt;
- Quarz (SiO_2): ein Silikatmineral, das oft als Gangfüllung oder in Form von hydrothermalen Alterationen vorkommt.

Andere Minerale:

- Gold (Au): kommt meist in Form von feinen Körnchen oder Einschlüssen in anderen Mineralen vor;

- Silber (Ag): kommt ebenfalls meist in Form von feinen Körnchen oder Einschlüssen in anderen Mineralen vor;
- Platin (Pt): kommt auch meist in Form von feinen Körnchen oder Einschlüssen in anderen Mineralen vor;
- Palladium (Pd): auch Pd kommt meist in Form von feinen Körnchen oder Einschlüssen in anderen Mineralien vor.

2.3.6 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 Propylitzonen nicht stark ausgeprägt, in einigen sind diese nachweisbar, während sie in anderen fehlen.

Typische Minerale in zypriotischen Propylitzonen:

- Chlorit: häufiges Alterationsprodukt von mafischem Gestein; entsteht durch die Reaktion von hydrothermalen Flüssigkeiten mit Magnesium-Silikatmineralen;
- Epidot: bildet sich durch Alteration infolge hydrothermaler Fluide oder später durch metamorphose 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 Propylitzonen 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 den Kupferkarbonaten 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)

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 (Cu_2O); Cuprit ist unter sauren und oxidierenden Bedingungen stabiler als Tenorit;
    - kommen weitere Cu-Oxide wie Malachit ($CuCO_3{\cdot}CuOH_2$) und Azurit ($Cu_3(CO_3)_2{\cdot}H_2O$) vor.
- **Laugungszone:** aufgrund der dortigen sauren und oxidierenden Bedingungen - jedoch weniger intensiv als im Gossan - finden sich
    - Tenorit (CuO) und Cuprit (Cu_2O) 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 (CuO), Cuprit (Cu_2O) kommt nur in geringeren Mengen vor;
    - Malachit und Azurit kommen nur selten vor.

2.3.8 Tabellarische Übersicht

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 Propylitzone. Es muß noch einmal darauf hingewiesen werden, das eine mögliche gesonderte Zone oxidierter Erze der Laugungszone 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.

Tabelle 2.5: Minerale zypriotischer VHMS-Lagerstätten	Gossan	Laugungs-zone	Zementations-zone	Propylit-zone
Anhydrit $CaSO_4$				
Arsenopyrit FeAsS				
Azurit $Cu_3(CO_3)_2(OH)_2$				
Barit $BaSO_4$				
Bornit Cu_5FeS_4				
Calcit $CaCO_3$				
Chalcosit Cu_2S				
Chalkopyrit $CuFeS_2$				
Chlorit $(Fe,Mg,Al)_6(Si,Al)_4O_{10}(OH)_8$				
Chrysokoll $Cu_4H_4[(OH)_8\|Si_4O_{10}]\cdot n\,H_2O$				
Covellit CuS				
Cuprit Cu_2O				
Dolomit $CaMg[CO_3]_2$				
Edelmetalle Au, Ag, Pt				
Epidot $Ca_2(Fe^{3+},Al)Al_2[O\|OH\|SiO_4\|Si_2O_7]$				
Fe-oxide z.B. Limonit, Hämatit, Goethit...				
Feldspat Albit, Anorthit, Andular				
Fluorit CaF_2				
Galenit PbS				
Gips $CaSO_4\cdot 2\,H_2O$				
Hydrozincit $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$				
Jarosit $KFe_3^{3+}[(OH)_6\|(SO_4)_2]$				
Kaolinit $Al_4[(OH)_8\|Si_4O_{10}]$				
Malachit $Cu_2(CO_3)(OH)_2$				
Prehnit $Ca_2Al_2Si_3O_{10}(OH)_2$				
Pyrit FeS_2				
Pyrrhotit $Fe_{1-x}S$				
Quarz SiO_2				
Serizit				
Siderit $FeCO_3$				
Smithsonit $Zn[CO_3]$				
Sphalerit ZnS				
Tennantit $Cu_{12}As_4S_{13}$				
Tenorit CuO				

2.4 Zusammenfassung der Genese

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

1. Stufe Primärmineralisation: erfolgt 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;
- bei hohen unterkritischen Temperaturen (250 – 380 °C) erfolgt eine starke Versauerung des Fluids aufgrund massiver Chloritbildung (Magnesium-Fixierung); ein überkritischer Zustand des Fluids ist keine notwendige Voraussetzung, hat aber eine deutlich verstärkende Wirkung;
- das saure Fluid greift einerseits durch die kräftige Volumenvergrößerung mechanisch den Kanal an, ist andererseits auch chemisch extrem aggressiv und löst Minerale aus dem umgebenden Gestein;
- beim Austritt aus der Kruste und in Kontakt mit dem kalten Meerwasser kondensieren die im so angereicherten Fluid enthaltenen Erze teilweise im direkten 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 SO_4^{2-} oder S^{2-} oder beides), Kohlenstoff (als HCO_3^- und CO_2) und Stickstoff (als 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 Erzmetalle wie Blei, Zink, Kupfer, Silber, Molybdän und Quecksilber kommen hauptsächlich als Sulfid- und Sulfosalzmineralien vor; Beispiele für auf diese Weise gebildete Primärminerale sind folgende, in der Reihenfolge ihrer Häufigkeit angegebenen Sulfidminerale:
  - Chalkopyrit bzw. Kupferkies ($CuFeS_2$)
  - Pyrit (FeS_2)
  - Pyrrothin oder Magnetkies (FeS).
  - Sphalerit bzw. Zinkblende (ZnS)
  - Galenit bzw. Bleiglanz (PbS)

  untergeordnet:
  - Arsenopyrit bzw. Arsenkies, Giftkies (FeAsS)
  - Magnetit oder Magneteisen (Fe_3O_4), genauer: $Fe^{2+}(Fe^{3+})_2O_4$
  - Fahlerze: wie Tetraedit $Cu_{12}\ Sb_4\ S_{13}$, Tennantit $Cu_{12}\ As_4\ S_{13}$
  - 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 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-Kationen 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 Zementatioszone (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.

3. Vergleichsmodell Iberischer Pyrit Gürtel (IPB)

Die folgenden Darstellungen über die fundamentalen geologischen Zusammenhänge des Iberischen Pyrit Gürtels sind im Wesentlichen dem ausführlichen Review-Artikel von SÁEZ ET AL (2024) entnommen. Die Referenzen für die entsprechenden Aspekte des Troodos finden sich in den dazugehörigen pdf-files dieser homepage und werden nicht noch einmal gesondert ausgewiesen.

3.1 Warum Iberischer Pyritgürtel?

Die zyprischen VHMS-Lagerstätten des Troodos-Ophioliths gehören zu den klassischen Beispielen für vulkanogene Massivsulfid-Lagerstätten (VHMS – *Volcanic Hosted Massive Sulfide deposits*). Um ihre Entstehung, Alteration und Mineralogie besser einordnen zu können, ist ein Vergleich mit anderen bedeutenden VHMS-Provinzen besonders hilfreich. Eine der weltweit wichtigsten Vergleichsregionen ist der Iberische Pyritgürtel (*IPB – Iberian Pyrite Belt*) im Südwesten der Iberischen Halbinsel.

Der IPB zählt zu den größten Massivsulfidprovinzen der Erde. Auf einer Fläche von etwa 230 km Länge und 30–50 km Breite befinden sich mehrere hundert bekannte Sulfidvorkommen und mehr als 80 größere Lagerstätten. Die Gesamtressourcen übersteigen mehrere Milliarden Tonnen Sulfiderz, wodurch der IPB zu den bedeutendsten Lagerstättenregionen für Eisen, Kupfer, Zink, Blei sowie Edelmetalle wie Gold und Silber gehört.

Die Bedeutung des IPB beschränkt sich jedoch nicht allein auf seine Größe. Die Region stellt eines der weltweit besten natürlichen Beispiele für die Entwicklung und Erhaltung alter submariner Hydrothermalsysteme dar. Die Lagerstätten entstanden vor etwa 359–346 Millionen Jahren im Übergangsbereich vom Oberdevon zum Unterkarbon und sind damit deutlich älter als die zyprischen VHMS-Lagerstätten des Troodos-Ophioliths (Oberkreide, ca. 90 Millionen Jahre). Trotz dieses Altersunterschiedes zeigen beide Regionen zahlreiche gemeinsame Merkmale:

- Bildung durch submarine hydrothermale Systeme, Ausbildung von Stockwork-Zonen unterhalb der Massivsulfide,
- Dominanz von Pyrit als Haupterzmineral,
- Auftreten von Kupfer-, Zink- und Bleisulfiden,
- Bildung hydrothermaler Alterationszonen im Nebengestein,
- Ausbildung sekundärer Verwitterungszonen mit Eisenoxiden und Kupfermineralen.

Gerade diese Gemeinsamkeiten machen den IPB zu einem wertvollen Vergleichsmodell für die zyprischen Lagerstätten. Viele Prozesse, die im Troodos-Ophiolith nur teilweise erhalten sind, lassen sich im IPB aufgrund der Größe, der besseren Aufschlussverhältnisse und der intensiven bergbaulichen Untersuchung detaillierter nachvollziehen.

Die Unterschiede zwischen beiden Regionen sind jedoch ebenso wichtig. Während die zyprischen VHMS-Lagerstätten in einer ehemaligen ozeanischen Kruste entstanden und überwiegend mit basaltischen Vulkaniten des Troodos-Ophioliths verbunden sind, bildeten sich die IPB-Lagerstätten in einem kontinental beeinflussten Vulkan-Sediment-Becken während der variszischen Gebirgsbildung. Dadurch unterscheiden sich:

- die Zusammensetzung der Wirtsgesteine,
- die Herkunft und Entwicklung der hydrothermalen Fluide,
- die chemische Zusammensetzung der Erze,
- die Ausbildung der Alterationszonen,
- und letztlich auch die beobachtbaren Mineralparagenesen.

Der Vergleich zwischen IPB und Troodos zeigt ein grundlegendes Prinzip: Der Bildungsmechanismus submariner Massivsulfidlagerstätten ist weltweit ähnlich, aber die geologische Umgebung bestimmt maßgeblich, welche Minerale entstehen.

Für die praktische Untersuchung von Handstücken ist dieser Vergleich besonders wertvoll. Ein eisenreicher Gossan aus dem IPB und ein verwittertes Erzstück aus Zypern können makroskopisch nahezu identisch aussehen, obwohl die ursprünglichen Bildungsbedingungen unterschiedlich waren. Umgekehrt können Unterschiede in Mineralbestand und Alterationsmineralen wichtige Hinweise auf die jeweilige Entstehungsgeschichte liefern.

3.2 Geologischer Rahmen

3.2.1 Geologischer Aufbau

Der geologische Aufbau des IPB wird traditionell in drei große stratigraphische Einheiten gegliedert (s. Abbildung 3.1).

Phyllit-Quarzit-Gruppe (PQ-Gruppe)

Die älteste Einheit bildet die Phyllit-Quarzit-Gruppe. Sie besteht überwiegend aus Quarziten, Phylliten und feinkörnigen klastischen Sedimenten, die während des Mittel- und Oberdevons in einem flachen epikontinentalen Meer (Flachmeer auf einem Festlandsockel) abgelagert wurden. Diese Sedimente bilden das Fundament der späteren Lagerstättenentwicklung und stellen zugleich eine bedeutende Quelle für Beckenfluide sowie organisch gebundenen Schwefel dar.

Vulkanisch-siliklastischer Komplex (VSC)

Darüber folgt der Volcanic-Siliceous Complex (VSC), der früher meist als VS-Komplex bezeichnet wurde. Er stellt die eigentliche lagerstättenführende Einheit des IPB dar. Der VSC setzt sich aus felsischen Vulkaniten (vor allem Rhyolithen und Daziten), Vulkanoklastika, Schwarzschiefern sowie untergeordneten mafischen Vulkaniten und Doleriten zusammen. Nahezu alle wirtschaftlich bedeutenden Massivsulfidlagerstätten befinden sich innerhalb dieser Gesteinsfolge oder an ihrem unmittelbaren Kontakt zu den Schwarzschiefern.

Culm-Gruppe

Die jüngste Einheit bildet die Culm-Gruppe, eine mächtige Folge aus Flyschsedimenten des Unterkarbons. Sie überlagert den VSC und entstand nach der Hauptphase der Massivsulfidbildung. Für die Genese der Lagerstätten besitzt sie daher nur eine untergeordnete Bedeutung.

3.2.2 Entwicklung des Sedimentbeckens

Während des Mittel- und Oberdevons herrschten im Gebiet des heutigen Iberischen Pyritgürtels vergleichsweise ruhige Ablagerungsbedingungen in einem flachen marinen Schelfbecken. In dieser Phase wurden überwiegend die Sedimente der PQ-Gruppe abgelagert.

Am Übergang vom Devon zum Karbon änderte sich das tektonische Regime jedoch grundlegend. Das zuvor weitgehend einheitliche Becken wurde in zahlreiche kleinere Teilbecken gegliedert, die sich unterschiedlich stark absenkten. Gleichzeitig setzte intensiver Vulkanismus ein, begleitet von der Bildung ausgedehnter Schwarzschiefer und felsischer Vulkanoklastika.

Die Kombination aus geringer Sedimentationsrate, sauerstoffarmen Bodenwassern und einer intensiven hydrothermalen Aktivität schuf ideale Voraussetzungen für die Entstehung großer Massivsulfidlagerstätten. Nach heutigem Kenntnisstand entstand der überwiegende Teil der Lagerstätten innerhalb eines relativ kurzen Zeitraums zwischen dem späten Devon und dem Übergang vom Tournaisium zum Visé (etwa 359–351 Ma).

Damit unterscheidet sich der IPB deutlich vom Troodos-Ophiolith. Während sich die zyprischen VHMS-Lagerstätten unmittelbar während der Bildung ozeanischer Kruste entwickelten, entstanden die Lagerstätten des IPB innerhalb eines bereits bestehenden sedimentären Beckens, das durch tektonische Prozesse und begleitenden Vulkanismus tiefgreifend umgestaltet wurde.

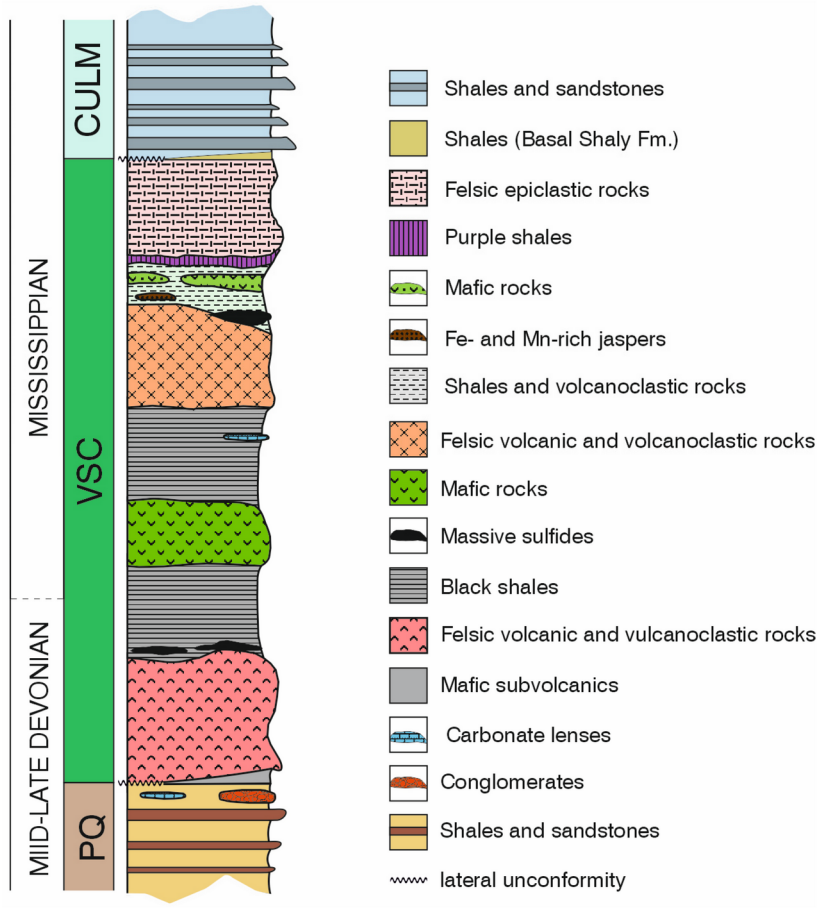


Abbildung 3.1: Generalisierte stratigrafische Säule des Iberischen Pyritgürtels

© Abbildung aus SÁEZ ET AL (2024) unverändert unter der Lizenz CC-BY

Bemerkung zur üblichen Definition der Lagerstätten-Klasse „bimodal-siliklastisch“: eine VHMS-Lagerstätte, die in einer vulkanisch-sedimentären Abfolge entsteht, in der felsische Vulkanite dominieren, mafische Vulkanite untergeordnet vorkommen („bimodal“) und siliziklastische Sedimente einen wesentlichen Anteil der Wirtsgesteine bilden.

			Dichte [g/cm³]	Tiefe [m]
ρ_1 = 3,0 g/cm³	Geringmächtige Chemical Sediments	Layer 1	-	- 0
	Upper Pillow Lava	Layer 2a VOLCANIC ROCKS	2,2…2,3	
	Lower Pillow Lava			
	Basal Group		2,9…3,1	1.600
	Diabase	Layer 2b SHEETED DYKE COMPLEX	2,9…3,1	
	Gabbro und Plagiogranite	Layer 3 CUMULATE ROCKS	2,9…3,3	3.900
	Wehrlite / Pyroxenite		3,2…3,5	
	Dunite / Chromite		3,2…3,3 (Dunite)	6.100
ρ_2 = 2,7 g/cm³	serpentinisierter Harzburgit und Serpentinite (Antigorit)	Layer 4 MANTLE SEQUENCE	2,5…3,0 2,5…2,6	

Abbildung 3.2: Tiefenprofil der ozeanischen Kruste und Teile des Oberen Erdmantels unter dem Troodos zum Vergleich (aus „Uplift des Mt. Olympos“); die massiven Sulfiderze liegen meist unmittelbar unter dem ehemaligen Meeresboden, während die Stockwork-Zonen mehrere hundert Meter tief in die Basal Group und den Sheeted Dyke Complex hinabreichen.

Hinweis: die Mächtigkeiten sind nicht maßstäblich dargestellt

Bemerkung: der Vergleich der beiden VHMS-Lagerstättenr zeigt, dass die IPB-VHMS-Lagerstätten nicht direkt in ozeanischer Kruste entstanden sind, sondern innerhalb einer mächtigen devonisch-karbonischen vulkanisch-sedimentären Beckenabfolge über der PQ-Gruppe. Im Gegensatz dazu liegen die zyprischen VHMS-Lagerstätten unmittelbar auf Basalten des ozeanischen Troodos-Ophioliths. Dieser fundamentale Unterschied im Nebengestein ist eine wesentliche Ursache für die später zu besprechende, deutlich stärkere Serizitisierung und Silifizierung im IPB gegenüber der überwiegend chloritischen Alteration auf Zypern.

3.2.3 Geodynamische Modelle

Die geodynamische Entwicklung des Iberischen Pyritgürtels ist trotz jahrzehntelanger Forschung bis heute nicht vollständig geklärt. Alle Modelle gehen jedoch davon aus, dass sich die Lagerstätten im Zusammenhang mit der variszischen Gebirgsbildung entwickelten.

Modell 1 – Transtension und Pull-apart-Becken

Das heute am weitesten verbreitete Modell geht von einer schrägen Kollision der Kontinente Laurussia und Gondwana aus. Entlang großer Blattverschiebungen entstanden lokale Dehnungsbereiche (*Pull-apart-Becken*), in denen Vulkanismus, intensive Hydrothermalzirkulation und die Ablagerung der Massivsulfide stattfanden. Dieses Modell erklärt die enge räumliche Beziehung zwischen tektonischen Störungen, Vulkanismus und Lagerstätten besonders gut und wird derzeit von den meisten Autoren bevorzugt.

Modell 2 – Subduktions- und Back-Arc-Modell

Nach einem zweiten Modell entwickelte sich der IPB an einem aktiven Kontinentalrand oberhalb einer Subduktionszone beziehungsweise innerhalb eines sich öffnenden Back-Arc-Beckens. Der kalkalkalische Charakter vieler felsischer Vulkanite wird als Hinweis auf einen solchen geodynamischen Rahmen interpretiert. Dieses Modell kann zahlreiche geochemische Beobachtungen erklären, besitzt jedoch gegenwärtig weniger Unterstützung als das Pull-apart-Modell.

Modell 3 – Extension und Mantelaufstieg

Neuere Arbeiten diskutieren zunehmend ein Modell, bei dem eine Dehnung der kontinentalen Lithosphäre den Aufstieg heißen Mantelmaterials ermöglichte. Die dadurch verursachte Lithosphärenausdünnung sowie der Zustrom tiefer Mantelschmelzen könnten die Entwicklung des intensiven Vulkanismus und der hydrothermalen Systeme ausgelöst haben. Insbesondere geochemische Untersuchungen der mafischen Gesteine sprechen dafür, dass zunehmend tiefere Mantelquellen an der Magmenbildung beteiligt waren. Dieses Modell befindet sich jedoch weiterhin in der wissenschaftlichen Diskussion.

Unabhängig vom bevorzugten Modell besteht heute weitgehend Einigkeit darüber, dass die tektonische Umgestaltung am Devon-Karbon-Übergang die entscheidende Voraussetzung für die Bildung des Iberischen Pyritgürtels darstellte.

3.3 Entstehung der VHMS-Lagerstätten

3.3.1 Geodynamischer Rahmen

Mit dem Übergang vom Oberdevon zum Unterkarbon änderten sich die geologischen Bedingungen im Bereich des heutigen Iberischen Pyritgürtels grundlegend. Während sich zuvor über längere Zeit in einem flachen epikontinentalen Meer überwiegend klastische Sedimente der Phyllit-Quarzit-Gruppe (PQ Group) ablagerten, setzte gegen Ende des Devons eine Phase intensiver tektonischer Umgestaltung ein. Die bis dahin relativ einheitliche Sedimentationslandschaft wurde durch tektonische Bewegungen in zahlreiche kleinere Teilbecken gegliedert, die sich unterschiedlich schnell absenkten. Gleichzeitig entstanden ausgedehnte Bereiche mit eingeschränktem Wasseraustausch und sauerstoffarmen Bodenbedingungen. Diese Veränderungen schufen die geologischen Voraussetzungen für die spätere Bildung der außergewöhnlich großen VHMS-Lagerstätten des Iberischen Pyritgürtels.

Über die geodynamischen Ursachen dieser Entwicklung besteht bis heute keine vollständige Einigkeit. Die meisten Autoren führen die Entstehung des Iberischen Pyritgürtels auf die beginnende Kollision der Kontinente Gondwana und Laurussia während der variszischen Gebirgsbildung zurück. Durch die schräg verlaufende Annäherung beider Kontinentalplatten entstanden transtensive Dehnungszonen, in denen sich sogenannte Pull-apart-Becken bildeten. Diese Becken ermöglichten sowohl die rasche Ablagerung mächtiger Sedimentfolgen als auch den Aufstieg von Magmen und die Ausbildung intensiver hydrothermaler Systeme.

Trotz unterschiedlicher Interpretationen stimmen alle Modelle in den wesentlichen Voraussetzungen der Lagerstättenbildung überein: die Erdkruste wurde gedehnt und aufgelockert, Magmen konnten bis in oberflächennahe Bereiche aufsteigen und lieferten die notwendige Wärmeenergie für großräumige hydrothermale Zirkulationssysteme.

Während dieser tektonisch aktiven Phase setzte ein ausgeprägter bimodaler Vulkanismus ein. Neben mafischen Basalten wurden vor allem große Mengen felsischer Vulkanite und vulkanoklastischer Ablagerungen gefördert. Gleichzeitig lagerten sich in den tektonisch abgesenkten Becken mächtige Schwarzschiefer ab, die unter sauerstoffarmen Bedingungen entstanden. Diese enge räumliche Verknüpfung von Vulkanismus und Sedimentation ist eines der charakteristischen Merkmale des Iberischen Pyritgürtels und unterscheidet ihn grundlegend von den zyprischen VHMS-Lagerstätten.

Ein weiterer entscheidender Faktor war der außergewöhnlich hohe Wärmestrom innerhalb der sich öffnenden Becken. Der Aufstieg mafischer Magmen erwärmte die umgebenden Gesteine und ermöglichte die Zirkulation großer Mengen von Meer- und Beckenwasser entlang tiefreichender Störungen und Klüfte. Dadurch entwickelten sich langlebige hydrothermale Systeme, die über einen Zeitraum von mehreren Millionen Jahren aktiv blieben und die Grundlage für die Bildung der späteren Massivsulfidlagerstätten bildeten.

Nach heutigem Kenntnisstand entstanden die meisten VHMS-Lagerstätten des Iberischen Pyritgürtels während eines Zeitraums von etwa acht Millionen Jahren zwischen dem jüngsten Devon und dem Übergang vom Tournaisium zum Viséum. Die hohe Dichte an Lagerstätten innerhalb dieses Zeitfensters deutet darauf hin, dass während dieser Epoche außergewöhnlich günstige geodynamische und paläogeographische Bedingungen herrschten, die in dieser Form nur selten zusammentrafen.

Im Gegensatz zum Troodos-Ophiolithen, dessen VHMS-Lagerstätten an einem mittelozeanischen Rücken innerhalb neu gebildeter ozeanischer Kruste entstanden, entwickelte sich der Iberische Pyritgürtel in einem kontinental beeinflussten vulkanisch-sedimentären Becken. Diese unterschiedlichen tektonischen Ausgangsbedingungen erklären einen Großteil der späteren Unterschiede hinsichtlich Wirtsgesteinen, Alterationsmustern und Metallverteilung, obwohl die grundlegenden hydrothermalen Prozesse der Lagerstättenbildung in beiden Provinzen vergleichbar sind.

3.3.2 Primärmineralisation

Die Primärmineralisation der Lagerstätten des Iberischen Pyritgürtels entstand während des Oberdevons bis frühen Unterkarbons (ca. 359–351 Ma) am Meeresboden eines tektonisch aktiven Sedimentbeckens. Heiße hydrothermale Lösungen stiegen entlang von Störungen und Brüchen aus der Tiefe auf und gelangten über Stockwork-Zonen zum Teil bis an den Meeresboden. Dort vermischten sich die metallreichen Fluide mit kaltem Meerwasser, wodurch die gelösten Metalle als Sulfidminerale ausfielen und sich schichtförmige Massivsulfidlagerstätten bildeten.

Im Gegensatz zu den zyprischen VHMS-Lagerstätten entwickelte sich die Mineralisation des IPB jedoch nicht auf einem jungen ozeanischen Basaltboden, sondern in einem Becken, das von mächtigen Schwarzschiefern und sauren Vulkaniten geprägt war. Diese besonderen Ablagerungsbedingungen beeinflussten sowohl die Größe der Lagerstätten als auch ihre Mineralzusammensetzung.

Nach heutigem Kenntnisstand verlief die Erzbildung im IPB mehrstufig. Zu Beginn herrschten in vielen Bereichen des Beckens sauerstoffarme bis anoxische Bedingungen. Dadurch konnten sulfatreduzierende Bakterien (BSR) einen Teil des im Meerwasser vorhandenen Sulfats zu Schwefelwasserstoff reduzieren. Dieser biogene Schwefel bildete gemeinsam mit Eisen die ersten feinkörnigen Pyritgenerationen. Typisch sind framboidale und kolloforme Pyrite, de-

ren Texturen noch heute in vielen Lagerstätten erhalten sind.

Bemerkung: Framboidaler und kolloformer Pyrit bezeichnen frühe Bildungsformen des Pyrits. Framboidaler Pyrit besteht aus kugeligen, himbeerähnlichen Aggregaten feinster Kristalle, während kolloformer Pyrit konzentrisch gebänderte, schalenartige Strukturen bildet. Beide Texturen gelten als Hinweis auf eine frühe Sulfidbildung unter niedrigen Temperaturen, häufig in sauerstoffarmen Meeresbecken.

Im weiteren Verlauf wurde diese frühe Mineralisation von wiederholt aufsteigenden hydrothermalen Lösungen überprägt. Diese heißeren Fluide lieferten zusätzliche Metalle wie Kupfer, Zink, Blei sowie lokal Gold, Silber, Kobalt und Zinn. Gleichzeitig kam es zu einer teilweisen Rekristallisation der bereits vorhandenen Sulfide. Dadurch entstanden die heute beobachteten komplexen Erzgefüge aus mehreren Mineralisationsphasen.

Charakteristisch für den IPB ist, dass die Massivsulfide überwiegend aus Pyrit bestehen. Häufig macht Pyrit über 90 % des gesamten Erzvolumens aus. Die wirtschaftlich bedeutenden Metalle treten dagegen meist als untergeordnete Minerale wie Chalkopyrit, Sphalerit und Galenit auf. Nur wenige Lagerstätten – beispielsweise Neves-Corvo – besitzen außergewöhnlich hohe Kupfer- oder Zinngehalte.

Die Erzkörper liegen meist stratiform (schichtförmig) innerhalb der vulkanisch-sedimentären Abfolge und stehen über Stockwork-Zonen mit ihren hydrothermalen Aufstiegswegen in Verbindung. Spätere tektonische Deformationen haben diese ursprüngliche Geometrie teilweise verändert, der grundsätzliche Aufbau eines VHMS-Systems ist jedoch weiterhin gut erkennbar.

Insgesamt zeigt die Primärmineralisation des IPB alle wesentlichen Merkmale einer submarinen VHMS-Lagerstätte. Die Kombination aus intensivem Hydrothermalismus, anoxischen Sedimentationsräumen und wiederholter Überprägung führte jedoch zu den außergewöhnlich großen und metallreichen Lagerstätten, die den Iberischen Pyritgürtel heute zu einer der bedeutendsten VHMS-Provinzen der Erde macht.

3.3.3 Entwicklung der Hydrothermalsysteme

Die außergewöhnliche Größe und Metallvielfalt der Lagerstätten des Iberischen Pyritgürtels lässt sich nur durch die Entwicklung sehr effizienter hydrothermaler Systeme erklären. Die heute bekannten Massivsulfidlagerstätten entstanden nicht durch einen einzelnen hydrothermalen Impuls, sondern durch eine länger andauernde Entwicklung mit mehreren Phasen der Fluidzirkulation, Metallmobilisierung und Erzbildung.

Grundlage dieser Systeme war die Kombination aus einem tektonisch aktiven Becken, einer intensiven magmatischen Aktivität und einer günstigen paläogeographischen Situation. Während des Übergangs vom Devon zum Karbon führten tektonische Dehnungs- und Transpressionsprozesse zur Bildung einzelner Teilbecken mit unterschiedlichen Absenkungsraten. Gleichzeitig stiegen große Mengen mafischer und felsischer Magmen in die obere Erdkruste auf. Diese magmatischen Körper wirkten als Wärmequelle und erzeugten ein erhöhtes geothermisches Gradientenfeld, das die Zirkulation großer Mengen hydrothermaler Fluide ermöglichte.

Im Gegensatz zu einfachen konvektiven Meerwasser-Zirkulationssystemen, wie sie häufig für klassische VHMS-Lagerstätten beschrieben werden, wird für den IPB ein komplexeres Modell angenommen. Neben infiltrierendem Meerwasser spielten wahrscheinlich auch bereits in den Sedimenten gespeicherte Beckenfluide eine wichtige Rolle. Diese Fluide wurden durch die Wechselwirkung mit den umgebenden Sedimenten und Vulkaniten chemisch verändert und konnten dadurch große Mengen an Metallen aufnehmen.

Die hydrothermale Zirkulation erfolgte bevorzugt entlang von Störungszonen und Brüchen, die gleichzeitig als Aufstiegswege der Fluide dienten. Unterhalb der späteren Massivsulfide entwickelten sich Stockwork-Zonen aus dicht vernetzten Quarz-Sulfid-

Gängen. Diese Bereiche markieren die ehemaligen Hauptkanäle der heißen Lösungen. Während die Fluide aufstiegen, reagierten sie mit dem Nebengestein und veränderten dessen chemische Zusammensetzung. Die dabei freigesetzten Elemente konnten erneut in den hydrothermalen Kreislauf aufgenommen und weiter transportiert werden.

Die Temperatur der tiefen Bereiche des hydrothermalen Systems wird auf etwa 300–400 °C geschätzt. Unter diesen Bedingungen konnten Metalle wie Eisen, Kupfer, Zink und Blei als Chloridkomplexe in Lösung transportiert werden. Entscheidend für die Bildung der Erzlagerstätten war anschließend die Abkühlung der Fluide und die Vermischung mit kaltem Meerwasser. Dadurch änderten sich Temperatur, pH-Wert und Redoxbedingungen, wodurch die Metalle als Sulfide ausfielen.

Die hohe Produktivität der IPB-Systeme beruht vermutlich auf einer Kombination mehrerer Faktoren:

- eine langlebige Wärmequelle durch mafische Magmenintrusionen;
- ein stark segmentiertes Becken mit zahlreichen Fluidwegen;
- große Mengen an zirkulierenden hydrothermalen Lösungen;
- geeignete chemische Bedingungen zur Metallmobilisierung,
- sauerstoffarme Ablagerungsräume, die eine Erhaltung der Sulfide ermöglichten.

Im Verlauf der hydrothermalen Entwicklung kam es zu einer zunehmenden Fokussierung der Fluidwege. Während frühe Prozesse noch großräumig wirkten, konzentrierte sich die Aktivität später auf einzelne Störungssysteme. Dadurch entstanden die charakteristischen Stockwork-Zonen unterhalb der Massivsulfidlinsen.

Ein besonderer Aspekt des IPB ist die große Variabilität der Lagerstätten. Während einige Vorkommen überwiegend mit Schwarzschiefern verbunden sind, liegen andere in direktem Zusammenhang mit felsischen Vulkaniten. Diese Unterschiede spiegeln vermutlich verschiedene Entwicklungsstadien und lokale Bedingungen der hydrothermalen Systeme wider.

Zusammenfassend können die IPB-Lagerstätten als langlebige, hochproduktive VHMS-Systeme interpretiert werden, deren Größe durch das Zusammenspiel von Tektonik, Magmatismus und Fluidzirkulation ermöglicht wurde. Das grundlegende Funktionsprinzip entspricht dem eines submarinen Hydrothermalsystems, die außergewöhnliche Erzmenge entstand jedoch durch die besonderen geologischen Rahmenbedingungen des Iberischen Beckens.

3.3.4 Sedimentbedeckung während der Primärmineralisation

Der Vergleich der Sedimentbedeckung zur Zeit der Primärmineralisation ist einer der grundlegendsten geologischen Unterschiede zwischen den zyprischen VHMS-Lagerstätten und dem Iberischen Pyritgürtel (IPB), er erklärt maßgeblich die Größe und Architektur der jeweiligen Erzkörper.

Sedimentbedeckung zur Bildungszeit

- Zypern: 0 bis maximal wenige Meter
- die Black Smoker und hydrothermalen Lösungen traten direkt auf der nackten ozeanischen Kruste an der Meeresoberfläche bzw. auf den frisch extrudierten Kissenlaven aus. Erst nach Abschluss der Haupterzbildung lagerten sich dünne, pelagische Sedimente und die typischen Mangan-Eisen-Oxide (*Umbers*) ab;
- IPB: bis zu 1.300 m, Sediment- und Vulkanoklastika-Bedeckung (VSC)
- die sulfidtragenden Schichten (der Vulkanisch-Sedimentäre Komplex) wurden im Laufe der weiteren Beckenentwicklung von der mächtigen *Baixo-Alentejo-Flysch-Gruppe* überdeckt, die lokal mehrere tausend Meter (zum Teil über 2.000 Meter) dick werden konnte. Die eigentliche Bildung der

massiven Sulfide (*Sub-seafloor Replacement*) fand meist in den oberen Dutzenden bis wenigen Hundert Metern dieses weichen Sediment- und Vulkanoklastika-Pakets statt, während von oben permanent neue Sedimente nachrutschten und das System thermisch isolierten.

- Während auf Zypern die nackten Kissenlaven und ein offenes marines Milieu kleinere, aber hochgradige Kupfererze auf dem reinen Vulkanboden schufen, sorgte das mächtige sedimentär-vulkanische Deckgebirge im Iberischen Pyritgürtel dafür, dass die hydrothermalen Systeme gigantische, geschützte Megalagerstätten (*Supergiants*) bilden konnten.

Hydrothermale Schlote (Black Smoker im eigentlichen Sinne) entstanden dort, wo die Lösungen den Meeresboden direkt erreichten, wie bei der Genese aller zyprischen Lagerstätten. Die massive Sedimentbedeckung im IPB jedoch führte im Gegensatz dazu, dass viele Systeme tatsächlich im aufliegenden Sediment zeitweise „stecken blieben" oder sich auf unterschiedliche Weise entluden, was zu einem ganzen Spektrum an Zwischenstadien und Bildungstypen an Lager-stätten im IPB erzeugte. Diese lassen sich grob auf die 3 folgenden Haupttypen reduzieren:

1. Infiltrations-Verdrängungs-Stadium (*Sub-seafloor Replacement*)

   Der hydrothermale Fluidstrom stieg auf, schaffte es aber nicht bis an die Sedimentoberfläche, weil die durchlässigen, wasserreichen Tonschiefer- und Vulkanoklastika-Pakete die Lösung wie ein Schwamm aufsaugten. Die Sulfide fällten daher direkt unterhalb des Meeresbodens im Porenraum des weichen Sediments aus und verdrängten dieses nach und nach. Es entstanden massive, sehr homogene Erzbasen ohne direkten Kontakt zum freien Meerwasser.

2. Becken-Tümpel-Stadium (*Brine Pool Deposition*)

   Die dichten, hochsalinaren hydrothermalen Lösungen traten an lokal begrenzten Störungszonen aus, stiegen aber nicht als hoher Rauch-Schlot auf, sondern flossen als schwere, heiße Erzlauge (*Brine*) in topografische Tiefs (kleine Einbruchsbecken) am Meeresboden. Die Sulfide regneten in diesen isolierten Becken aus und wurden unmittelbar von nachfolgenden feinen Sedimentschichten zugedeckt. Hier bildeten sich feingeschichtete, lagige Massivsulfiderze im Wechsel mit Schiefern.

3. klassisches Black Smoker Stadium *(echte Exhalation an der Oberfläche)*

   Wo das Deckgebirge lokal dünn war oder tektonische Hauptspalten (*Feeder Zones*) bis an die Oberfläche reichten, bildeten sich echte Black Smoker und Erzhügel (*Sulfid-Mounds*) direkt auf dem Meeresboden. Diese wuchsen als freistehende Schlote und Schuttfächer. Sie überdauerten jedoch meist nur kurz, da sie rasch durch die extrem hohe regionale Sedimentationsrate verschüttet wurden.

Im IPB werden bei den Riesenlagerstätten (wie Rio Tinto, Tharsis, Neves Corvo oder São Domingos) fast immer Kombinationen dieser Stadien gefunden:

- Unten: das hydrothermale Zufuhrnetzwerk im Grundgebirge (*Stockwork*).
- Mitte: ein massiver Erzkörper, der durch *Sub-seafloor Replacement* (Verdrängung) gewachsen ist.
- Oben / Ränder: geschichtete, exhalative Erze aus *Brine Pools* oder kollabierten Black Smokern, verzahnt mit den regionalen Schiefern.

Das Sediment hat den Black Smoker also nicht zwingend gestoppt, sondern das hydrothermale Sys-

tem oft gezwungen, unterhalb der Sedimentoberfläche zu reagieren oder die Erze in geschützten Senken zu konservieren.

3.3.5 Sekundärmineralisation

Nach der Bildung der primären Massivsulfide wurden die Erzkörper des Iberischen Pyritgürtels durch weitere hydrothermale Prozesse und spätere geologische Ereignisse mehrfach überprägt. Diese sekundären Prozesse veränderten die ursprüngliche Mineralverteilung, führten zur Neubildung von Mineralen und beeinflussten entscheidend die heutige Zusammensetzung und wirtschaftliche Bedeutung vieler Lagerstätten.

Ein wesentlicher Prozess war die späte hydrothermale Remobilisierung und Rekristallisation der ursprünglich gebildeten Sulfide. Bereits abgelagerte Pyrite und andere Sulfide wurden durch erneut aufsteigende, heißere hydrothermale Fluide teilweise gelöst und wieder ausgeschieden. Dadurch entstanden komplexe Erzgefüge mit mehreren Generationen von Pyrit sowie lokalen Anreicherungen wirtschaftlich bedeutender Metalle.

Besonders während der höher temperierten hydrothermalen Phasen kam es zu einer chemischen Differenzierung innerhalb der Lagerstätten. Mobile Elemente wie Kupfer, Gold und Kobalt wurden bevorzugt in den tieferen Bereichen der Massivsulfide sowie in den Stockwork-Zonen angereichert. Dadurch entstanden lokal kupferreiche Erzbereiche, die beispielsweise in einigen Lagerstätten des IPB von großer wirtschaftlicher Bedeutung waren.

Ein charakteristisches Merkmal dieser sekundären Prozesse ist die Verdrängung älterer Minerale durch jüngere Sulfidgenerationen. Früh gebildete, feinkörnige Pyrite wurden teilweise rekristallisiert und durch Kupfer-, Blei- oder Zinksulfide begleitet. Typische Neubildungen umfassen Chalkopyrit, Sphalerit, Galenit, Tetraedrit-Tennantit sowie lokal Arsenopyrit, Kobaltminerale und Gold. Die genaue Mineralfolge hängt stark von der jeweiligen Lagerstätte und den lokalen physikalisch-chemischen Bedingungen ab.

Eine besondere Bedeutung besitzt die sekundäre Mineralisation im Bereich von Neves-Corvo. Dort führte eine zusätzliche Mineralisationsphase zur Bildung außergewöhnlich zinnreicher Erze. Diese unterscheidet sich hinsichtlich der Metallquelle und der beteiligten Fluide deutlich von vielen anderen IPB-Lagerstätten und zeigt, dass innerhalb des Pyritgürtels verschiedene hydrothermale Systeme wirksam waren.

Die letzte wichtige Überprägung erfolgte während der variszischen Gebirgsbildung. Durch Druck, Temperaturerhöhung und tektonische Deformation wurden die ursprünglich schichtgebundenen Erzkörper teilweise verformt und umgelagert. Sulfide mit unterschiedlichem mechanischem Verhalten reagierten dabei unterschiedlich: während Pyrit überwiegend spröde zerbrach, konnten beispielsweise Chalkopyrit, Galenit und Sphalerit plastisch verformt und lokal konzentriert werden. Dadurch entstanden hochgradige Erzbereiche („ore shoots“), die teilweise wirtschaftlich besonders interessant waren.

Die Sekundärmineralisation des IPB zeigt somit, dass die heutigen Lagerstätten nicht ausschließlich das Ergebnis einer einmaligen Ablagerung am Meeresboden sind. Vielmehr entstanden die charakteristischen Erzgefüge durch eine Abfolge von primärer Sulfidbildung, erneuter hydrothermaler Aktivität, Elementmobilisierung und tektonischer Überprägung.

3.3.6 Hydrothermale Alteration

Die hydrothermale Alteration beschreibt die chemische und mineralogische Umwandlung des Nebengesteins durch heiße, metallführende Fluide. Im Iberischen Pyritgürtel (IPB) entwickelte sich um die Aufstiegswege der hydrothermalen Lösungen ein ausgeprägter Alterationshof, dessen Zusammensetzung von Temperatur, Fluidchemie und Ausgangsgestein bestimmt wurde. Diese Alterationszonen gehören zu den wichtigsten Hinweisen bei der Suche nach verborgenen Massivsulfidlagerstätten.

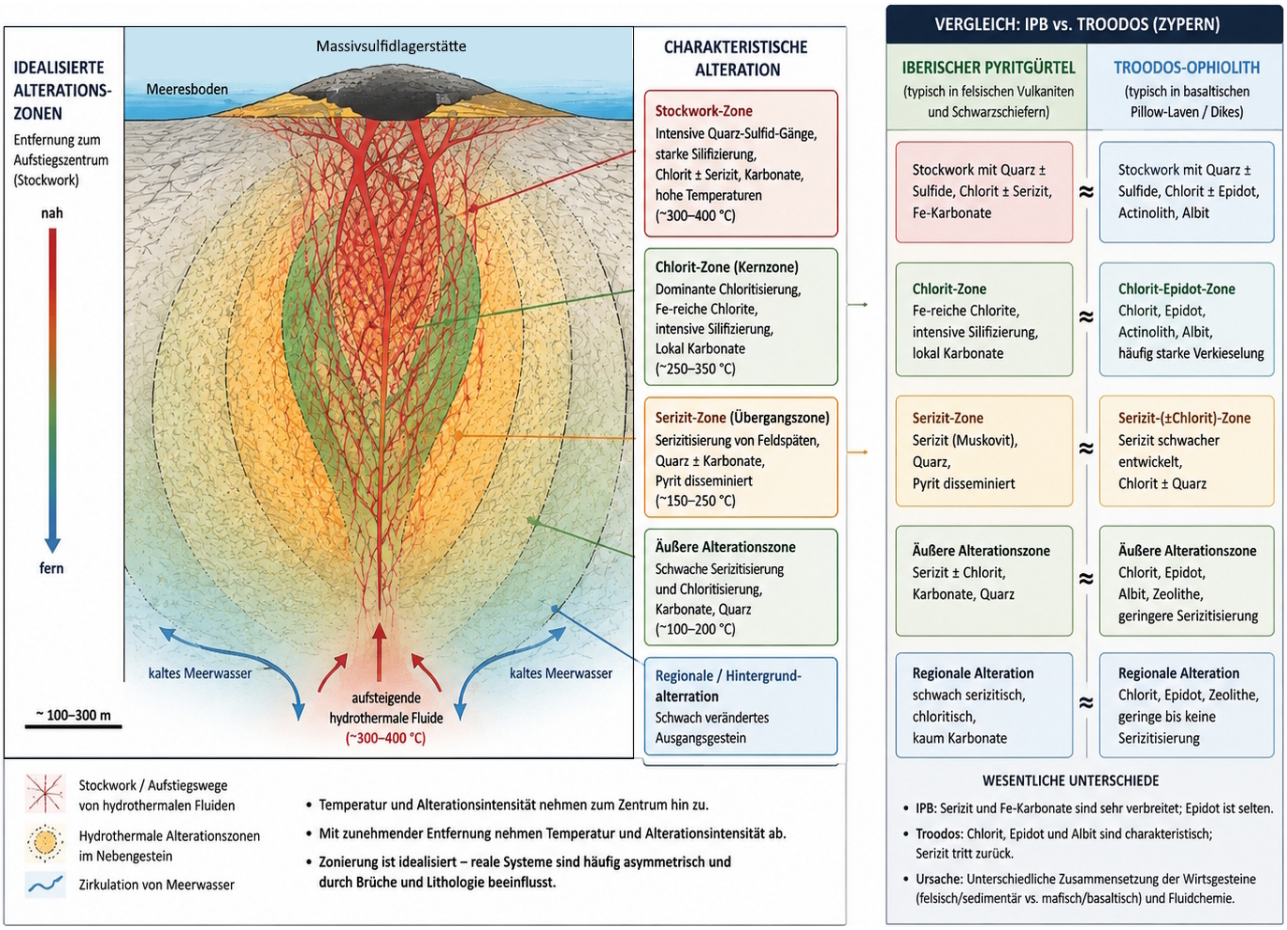


Abbildung 3.3: die idealisierte hydrothermale Alterationszonierung zeigt den typischen Aufbau eines hydrothermalen Systems und den Vergleich zwischen IPB und Troodos.

(teilweise Wiederholung Abb. 2.9, erstellt von ChatGPT, verändert)

Die stärkste Alteration tritt im unmittelbaren Umfeld der Stockwork-Zonen auf, wo die heißen Fluide Fluid über längere Zeit mit dem Nebengestein reagierten. Mit zunehmender Entfernung von diesen Fluidkanälen nimmt die Intensität der Alteration allmählich ab und geht schließlich in die regionale Hintergrundalteration über.

Serizitisierung

Die Serizitisierung bildet meist den äußeren Bereich eines hydrothermalen Alterationssystems und ist typisch für die frühen Entwicklungsstadien. Feldspäte werden dabei weitgehend in feinkörnigen Serizit (feinen Muskovit) umgewandelt. Gleichzeitig gehen Natrium und Calcium verloren, während Kalium in das Gestein eingebracht wird.

Chloritisierung

Mit zunehmender Nähe zum hydrothermalen Zentrum steigt die Temperatur der Fluide. In diesem Bereich dominiert die Chloritisierung. Chlorit ersetzt vor allem vulkanische Minerale und bildet häufig den Kern der Alterationszone unmittelbar unterhalb der Sulfidlagerstätte. Die Zusammensetzung des Chlorits verändert sich dabei systematisch. Zum Zentrum des Hydrothermalsystems nimmt im Allgemeinen der Eisengehalt zu. Diese Veränderungen werden heute häufig zur Abschätzung der Entfernung zum ehemaligen Zentrum eines Hydrothermalsystems genutzt.

Verkieselung

Quarz gehört ebenfalls zu den charakteristischen Alterationsmineralen des IPB. Die Verkieselung ent-

steht durch Ausfällung gelöster Kieselsäure aus den hydrothermalen Lösungen. Dabei werden vorhandene Gesteine teilweise vollständig durch Quarz ersetzt oder durch zahlreiche Quarzadern durchzogen. Besonders intensiv ist die Verkieselung häufig im Bereich der Stockwork-Zonen. Dort erhöht sie die Festigkeit des Gesteins erheblich und trägt wesentlich zur guten Erhaltung vieler Stockwork-Strukturen bei.

Karbonatisierung

Neben Serizit und Chlorit tritt im IPB häufig eine Karbonatisierung auf. Charakteristisch sind eisenreiche Karbonate wie Siderit, Fe-Dolomit oder Ankerit. Diese Minerale bilden dünne Adern oder treten fein verteilt im Nebengestein auf. Isotopenuntersuchungen zeigen, dass die Karbonate überwiegend aus hydrothermal verändertem Meerwasser entstanden sind. Ein Teil des Kohlenstoffs stammt vermutlich aus der Zersetzung organischer Substanz innerhalb der Schwarzschiefer. Als Bildungsmechanismus wird heute eine teilweise Entgasung („Boiling") der aufsteigenden hydrothermalen Lösungen angenommen.

Vergleich zum Troodos-Ophiolith

Während die grundlegenden hydrothermalen Prozesse im IPB und auf Zypern vergleichbar sind, unterscheiden sich die Alterationsminerale deutlich. Der wichtigste Grund hierfür liegt im unterschiedlichen Nebengestein. Im Troodos-Ophiolith zirkulierten die hydrothermalen Fluide überwiegend durch basaltische Pillow-Laven und Diabase. Diese mafischen Gesteine liefern große Mengen an Magnesium, Eisen und Calcium. Entsprechend dominieren dort Chlorit, Epidot, Albit sowie lokal Prehnit und Quarz.

Im Iberischen Pyritgürtel dagegen reagieren die Fluide überwiegend mit felsischen Vulkaniten und Schwarzschiefern. Diese enthalten wesentlich mehr Kalium und Aluminium, wodurch Serizit zu einem der charakteristischen Alterationsminerale wird. Gleichzeitig treten eisenreiche Karbonate deutlich häufiger auf als in den zyprischen VHMS-Lagerstätten.

3.3.7 Supergene Alteration

Bemerkung (Wdh.): als Supergene Veränderungen werden hier alle chemischen Umwandlungen von Gesteinen und Erzen verstanden, die nach ihrer Bildung im oberflächennahen Bereich der Erdkruste durch Verwitterung entstehen.

Nach der Hebung an die Erdoberfläche werden auch die Lagerstätten des IPB durch dieselben chemischen Prozesse verändert wie die zyprischen VHMS-Lagerstätten. Sauerstoff- und kohlensäurehaltiges Niederschlagswasser oxidieren die Sulfidminerale, wodurch neue Sekundärminerale entstehen. Wesentliche Prozesse:

- Oxidation von Pyrit → Bildung von Schwefelsäure;
- Lösung und Transport von Metallen;
- Neubildung von Eisenoxyhydroxiden;
- lokale sekundäre Kupferanreicherung;
- Ausbildung von Gossan, Oxidations- und Zementationszone.

Unterschiede ergeben sich hauptsächlich aus dem unterschiedlichen Ausgangsgestein, dem Klima und der Größe der Lagerstätten. Die grundlegenden Verwitterungsprozesse sind jedoch nahezu identisch.

3.3.8 Mineralparagenesen

Die Erzmineralparagenesen* des Iberischen Pyritgürtels entsprechen im Wesentlichen denen zyprischer VHMS-Lagerstätten. Auch hier dominieren Pyrit, Chalkopyrit, Sphalerit und Galenit. Die eigentlichen Unterschiede liegen weniger in den Hauptsulfiden als vielmehr in den Nebengesteinen, den Alterationsmineralen und den Häufigkeiten bestimmter Begleitminerale.

Gemeinsamkeiten:

- Pyrit als dominierendes Erzmineral;

- Stockwork- und Massivsulfid-Paragenesen ähnlich wie im Troodos;
- vergleichbare supergene Verwitterungsminerale.

Unterschiede:

- häufigere Pb-Zn-reiche Paragenesen (Galenit, Sphalerit);
- deutlich stärkere Serizit- und Karbonat-Alteration;
- Schwarzschiefer als häufiges Nebengestein;
- lokale Zinn-Paragenesen (Neves-Corvo).

Die Unterschiede zwischen IPB und Troodos beruhen überwiegend auf dem geologischen Umfeld (felsisch-silikiklastisches Becken gegenüber mafischem Ozeanboden) und nicht auf grundlegend verschiedenen Bildungsprozessen.

* zur Erinnerung: die Mineralparagenese bezeichnet die Gesamtheit der Minerale, die unter denselben physikalisch-chemischen Bedingungen gemeinsam entstanden sind. Die Paragenese gibt deshalb Auskunft über Temperatur, Druck, Chemismus der Fluide sowie den Bildungsprozess einer Lagerstätte.

3.4 Zusammenfassung

In der folgenden Tabelle finden sich die wesentlichen Unterschiede und Gemeinsamkeiten zwischen den VHMS-Lagerstätten im Troodos- und denen des IPB zusammengefaßt.

3. Vergleichsmodell Iberischer Pyrit Gürtel (IPB)

Aspekt	Iberischer Pyritgürtel (IPB)	Troodos-Ophiolith (Zypern)
Bedeutung der Lagerstätten	eine der größten VHMS-Provinzen der Erde mit außergewöhnlich großen Pyrit- und Basismetallvorkommen	Klassisches Beispiel für ozeanische VHMS-Lagerstätten und Typlokalität für Cu-reiche Erze
Geologischer Rahmen	vulkanisch-sedimentäres Becken im variszischen Orogen	Ozeanische Kruste eines Spreizungszentrums
Geodynamik	kontinentale Kollision mit Vulkanismus in einem sedimentären Becken	ozeanische Krustenbildung an einem Spreizungszentrum
Bildungsumgebung	vulkanisch-sedimentäres Becken mit starker Beteiligung von Schwarzschiefern	ozeanischer Rücken-/Back-Arc-Komplex mit mafischen Vulkaniten
Alter	spätes Devon/frühes Karbon (ca. 359–351 Ma)	Oberkreide (ca. 90 Ma)
Vulkanismus	bimodal, aber mit großer Bedeutung felsischer Vulkanite und Sedimente	vorwiegend mafischer Ozeanboden-Vulkanismus
Lagerstättentyp	VMS mit bimodal-siliklastischem Charakter, Übergänge zu SEDEX-Merkmalen	klassisches ophiolithisches VHMS
Lagerstättenform	stratiforme Erzkörper in vulkanisch-sedimentären Sequenzen	massive Sulfiderzkörper auf Basalten
Lagerstättenführende Einheit	vulkanisch-siliklastischer Komplex (VSC)	Pillow-Laven und oberer Basaltkomplex
Besonderheit	enorme Größe durch Sedimentbecken + lange Aktivität	kleinere, aber typische ozeanische VHMS-Systeme
Dominierende Wirtsgesteine	felsische Vulkanite, Vulkanoklastika und Schwarzschiefer	mafische Vulkanite (Basalte, Pillow-Laven)
Hydrothermales System	großräumige Beckenhydrothermie mit Beteiligung sedimentärer Fluide	klassisches ozeanisches Black-Smoker-System
Wärmequelle	Magmatismus + Sedimentbecken	Magmakammer
Hauptfluid	stark modifiziertes Meerwasser + mögliche Beckenfluide	Meerwasser-basierte Konvektion im Ozeanboden
Schwefelquelle	BSR + hydrothermal/möglicherweise magmatisch	überwiegend Meerwasser + basaltische Reaktion
Stockwork	ca. 300–400 °C; durch spätere Tektonik teilweise überschoben	ähnlich, Black-Smoker-Systeme; meist unterhalb des Sulfidkörpers erhalten
Alteration	Chlorit, Serizit, Silifizierung, Carbonatisierung	Chlorit, Serizit, Epidot, Quarz, Zeolith-/Prehnit-Pumpellyit-Zone
Primäre Sulfide	Pyrit dominiert, zusätzlich Chalkopyrit, Sphalerit, Galenit; lokal Sn-reiche Erze	Pyrit, Chalkopyrit, Sphalerit, Bornit; lokal Cu-reiche Mineralisation
Gemeinsamkeiten	Hydrothermale Zirkulation, Black-Smoker-Systeme, Stockwork-Zonen und massive Sulfide	hydrothermale Zirkulation, Black-Smoker-Systeme, Stockwork-Zonen und massive Sulfide
Unterschiede	starke tektonische Überprägung, sedimentäre Wirtsgesteine, größere Bedeutung von Pb-Zn-Au-Ag-Mineraliennen	mafische Wirtsgesteine, Cu-Zn-Dominanz, geringe metamorphe Überprägung

3.4 Zusammenfassung

Aspekt	Iberischer Pyritgürtel (IPB)	Troodos-Ophiolith (Zypern)	Vergleich
Tektonische Überprägung	stark; starke Kompression während der Variszischen Orogenese (~340–300 Ma)	gering; keine vergleichbare Orogenese; später hauptsächlich Hebung, Abschiebungen und Verwitterung	unterschiedliche Texturen der Sulfide und Alterationszonen
Metamorphose:	*niedriggradige Metamorphose und Deformation der Erzkörper*	*überwiegend hydrothermale Alteration und Serpentinisierung des Mantels*	
Pyrit:	*sprödes Verhalten → Porphyroklasten, Brüche,, pseudomylonitische Texturen*	*meist relativ unverändert, außer durch Verwitterung/ Oxidation*	
Cu-Sulfide:	*duktil → Mobilisierung und lokale Anreicherung*	*eher primäre hydrothermale Zonierung (Stockwork → Massivsulfid)*	
Ergebnis	tektonisch umgeformte und lokal remobilisierte Erzkörper	besser erhaltene submarine VHMS-Architektur	
Alteration *dominant:*	Chlorit, Serizit, Silifizierung, Carbonatisierung *Chlorit–Serizit–Karbonat*	Chlorit, Epidot, Quarz, Serizit, Tonminerale *Chlorit–Epidot*	
Supergene Verwitterung	mächtige Gossane mit Goethit, Hämatit, Jarosit; Cu-Zementationszonen	ebenfalls Gossane mit Fe-Hydroxiden, Malachit, Azurit, Cu-Oxiden	ähnliche Verwitterungsprodukte erklären ähnliche Handstücke
Hauptmetalle	Fe, Cu, Zn, Pb, Au, Ag; lokal Co, Sn, In, Se	Vor allem Cu-Zn-Fe; geringere Pb-, Au-, Ag-Bedeutung	Metallangebot abhängig von Fluidquelle und Wirtsgestein

4. Minerale und Gesteine

In den vorangegangenen Kapiteln wurden die grundlegenden Prozesse zur Entstehung und Struktur von VHMS-Lagerstätten (**V**olcanic-**H**osted **M**assive **S**ulphide deposits) beschrieben. In den folgenden Kapiteln stehen die vom Verfasser geborgenen und mit makroskopischen Methoden bestimmten Minerale aus Zypern im Vordergrund; ergänzend dazu werden Stufen aus dem Iberischen Pyritgürtel (IPB) danebengestellt und Gemeinsamkeiten bzw. Unterschiede diskutiert. Nach einer kurzen Beschreibung der heutigen Aufschlusssituation werden typische Gesteine/Minerale vorgestellt.

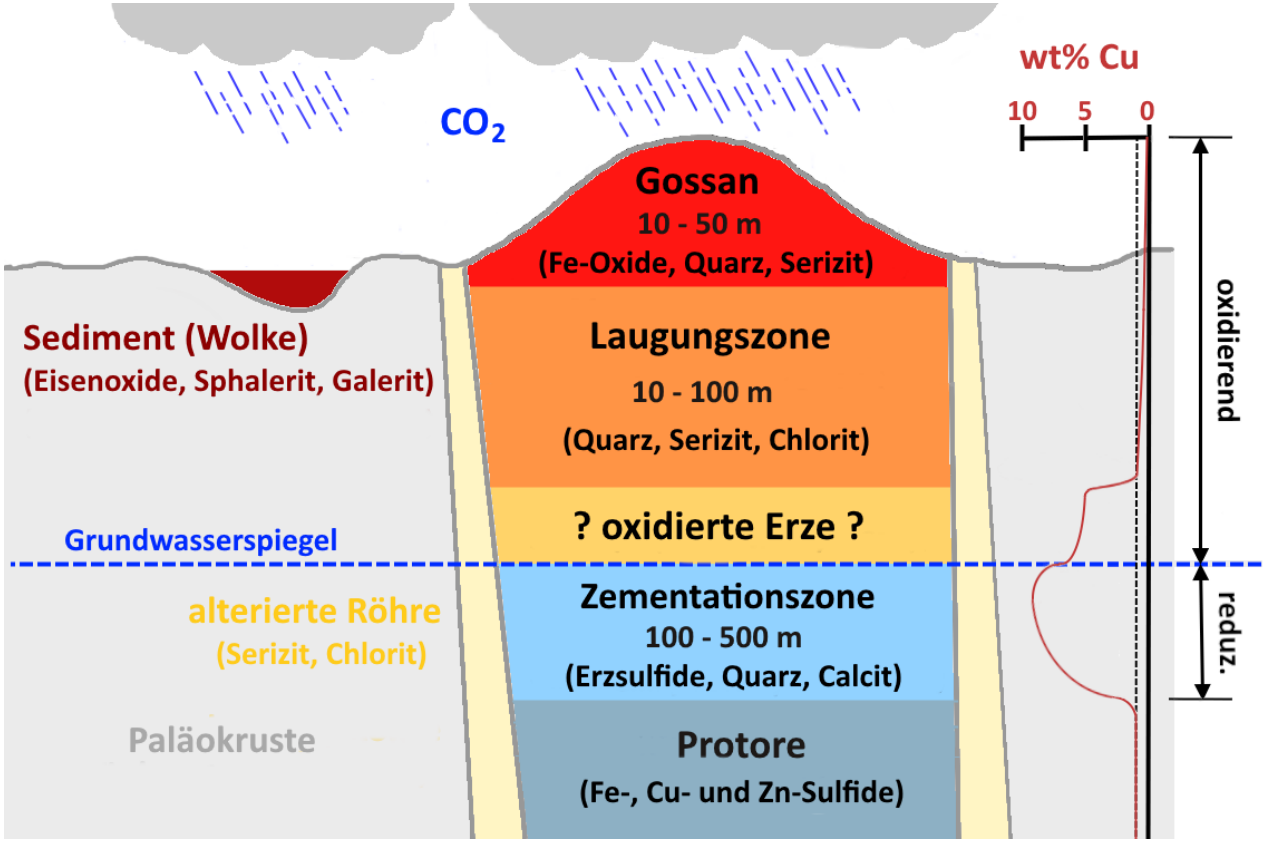
Die Aufschlüsse sowohl auf Zypern als auch Im IPB sind in der Regel bis maximal zum rezenten Grundwasserspiegel zugänglich, so dass Stufen nur bis dorthin geborgen werden können, die Zementationszone wird i.d. R. nicht erreicht. Es bleiben daher Gossan, Laugungszone und die Alterationszonen als Sammelgebiet. Zur Erinnerung findet sich untenstehende Skizze einer „Standard-VHMS-Lagerstätte“ und stichwortartige Erläuterungen:

Primärmineralisation (am Meeresboden):

- **Protore** ursprüngliche Füllung des Aufstiegskanals eines Black Smokers;
- **Sedimente:** Niederschlag aus Wolke;
- **Alterationszone:** alteriertes Wirtsgestein im Umfeld des Aufstiegskanals;

Sekundärmineralisation (nach Exhumierung):

- **Gossan:** Verarmung an Sulfiden, Anreicherung an sekundären Mineralen;
- **Verarmungs-(Laugungs-)zone:** Verarmung und Abtransport von gelösten Metallen, niedriger pH-Wert;
- **Zone oxidierter Erze:** Anreicherung von Erzoxiden, sekundäre Minerale; wird im Weiteren der Laugungszone zugeschlagen;
- **Zementationszone:** Ablagerung von sekundären Sulfiden; Anreicherung von Metallen.



Wiederholung von Abb: 2.10 aus Teil I (Erläuterungen dort): Schematische Darstellung eines sulphidischen Erzgangs mit schematischem Verlauf von Kupfergehalt vs. Tiefe (Tiefenrelationen nicht massstabgetreu!);

5. Aufschlusssituation

5.1 Aufschlusssituation im Troodos

Die Pillowlaven bildeten die vormalige Schnittstelle zwischen ozeanischer Kruste und Meerwasser. Daher findet sich das Gros der VHMS-Lagerstätten im Pillowlava-Gürtel um den plutonischen Komplex des Troodos herum angeordnet. Aufgrund der Kleinräumigkeit der Grabenstrukturen an den Weitungszonen (max. 500 m Breite) der Kruste und ihrer Zergliederung in Krustenschollen sind die entstehenden Erzkörper nicht sehr groß (typ. 5 – 10 Mio t), bilden aber Cluster aus einer größeren Anzahl von Lagerstätten. Neben einer Vielzahl von kleinen, verstreut liegenden, historischen Lagerstätten rund um den Troodos herum finden sich derartige Cluster gemäß Tabelle 5.1 in 8 Revieren, die in der Folgezeit nach der Abtretung Zyperns durch das Osmanischen Reich an das Britische Empire in 1878 nach und nach in größerem Stil ausgebeutet wurden. Die entsprechende Auswertung erfolgte mit Hilfe einer vom Geological Survey Department of Cyprus (GSD) veröffentlichen Karte, die sowohl die neuzeitlichen als auch eine Vielzahl von historischen Abbaulokalitäten unter folgendem Link zeigt:

https://www.moa.gov.cy/moa/gsd/gsd.nsf/022F7124FBD0038CC2258363003CCD17/$file/MineralResourcesMapOfCyprus250kEnglish.jpg

	Bereich	Minen	Cu [%]	Zn [%]	M/S
A	Pelathousa	Limni	1	k.A.	S
		Evloimeni	1	k.A.	S
		Kinousa	3	2	M
		Uncle Charles	2	1	M
B	Skouriotissa	Mavrovouri	4	1	M
		Apliki	2	k.A.	M
		Skouriotissa	2	k.A.	M
C	Xyliatos	Alestos	1	k.A.	S
		Memi	0	k.A.	S
D	Mitsero	Kokkinogia	2	k.A.	M
		Kokkinopezoula	k.A.	k.A.	S
		Agrokipia I	1	k.A.	M
		Agrokipia II	4	9	M
E	Kampia	Pitharochoma	k.A.	k.A.	S
		Peristerka	2	4	M
		Kapedes	k.A.	k.A.	M
		Kampia	k.A.	k.A.	M
F	Mathiatis	Mathiatis	k.A.	k.A.	M
		Sia	1	k.A.	M
G	Kalavasos	Kalavasos I	3	k.A.	M
		Kalavasos II	2	k.A.	M
		Kalavasos III	1	1	M
		Kalavasos IV	2	k.A.	M
		Kalavasos V	1	0,5	M
H	Troulloi	Troulloi	1	k.A.	S

Tabelle 5.1: neuzeitliche VHMS-Lagerstätten; Erklärung über Gehalt „M“ und „S“ siehe Text

Sie weist 25 neuzeitliche Kupfer Minen aus. Teilweise liegen Angaben über den prozentualen Kupfer- und Zink-Gehalt der jeweiligen Mine vor. Weiterhin enthält sie eine Unterscheidung zwischen „**M**assive Sulphides (> 40% S)“ und „**S**tockwork (< 40 % S)“ sowie Daten zur ausgebeuteten Tonnage.

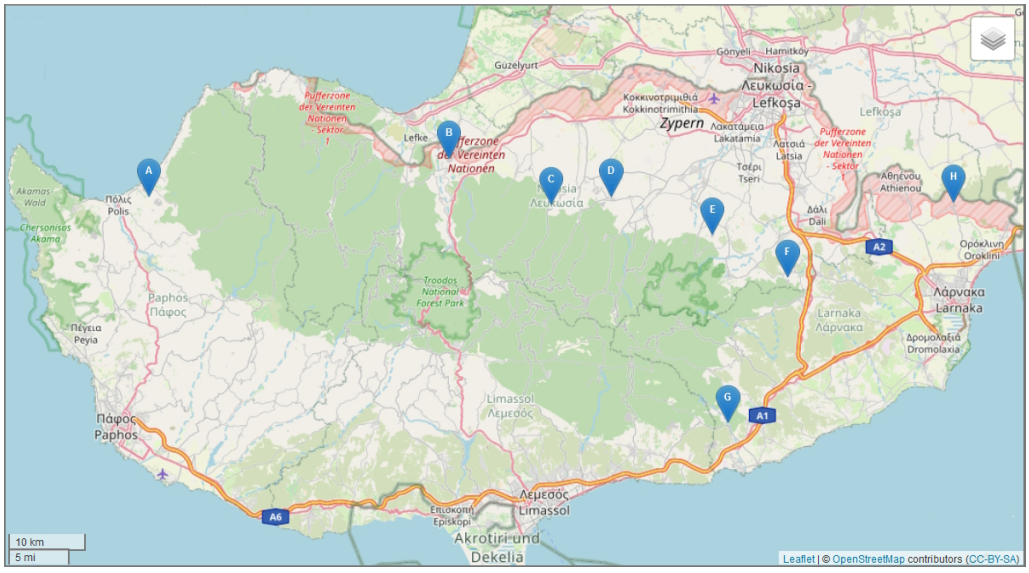


Abb. 5.1: Lage der 8 Distrikte neuzeitlicher VHMS-Lagerstätten gemäß Tabelle 5.1; die Marker wurden entsprechend der Lage der nächst gelegenen Ortschaft bzw. der größten Mine gesetzt (s. Tabelle 5.1 „Bereiche“).

Zu beachten ist ferner, dass einige der aufgeführten Minen im Untertagebau ausgebeutet wurden, die meisten hingegen wurden im Tagebau betrieben. Die Bereiche sind üblicherweise offen gelassen. Ausgenommen hiervon sind die Minen bei Skouriotissa (B) und bei Troulloi (H). Sie sind aktuell die einzigen noch aktiv bewirtschafteten Minen auf der Insel. Wieder andere Bereiche wurden oder werden renaturiert bzw. sind verfallen und können nur noch schwerlich ausgemacht werden.



Abb. 5.2: Zonierung der Mitsero-Mine oberhalb des Sulfatsees

Die Struktur der Lagerstätte kann bei den meisten offen gelassenen Tagebauen grob anhand der unterschiedlichen Färbung der Gesteine nachvollzogen werden: der Eiserne Hut (Gossan) zeigt sich in kräftigen Rot-/Lila-/Gelbtönen. Die darunterliegende Laugungszone wird durch gelblich-graues Gestein und weißen Grus charakterisiert. Dieser Bereich ist parti-



Abb. 5.3: Stollenmundloch im Bereich Kalavasos (G).



Abb. 5.4: verfallene Mine und Anlagen im Bereich Mitsero (Bereich D).



Abb. 5.5: horizontaler Übergangsbereich von Pillowlava zu alterierter Pipe (evtl. Laugungszone); (D)

ell von Erosionsschutt des darüber liegenden Eisernen Huts überdeckt. Ob der rötlche Sulfatsee das frühere Grundwasserniveau darstellt ist zweifelhaft. Da die aufgegebenen Abbaue üblicherweise nicht mehr entwässert werden, ist die Zementationszone und das Protore (originale Black Smoker Pipe) in der Primärmineralisation mit hoher Wahrscheinlichkeit nicht mehr erreichbar.



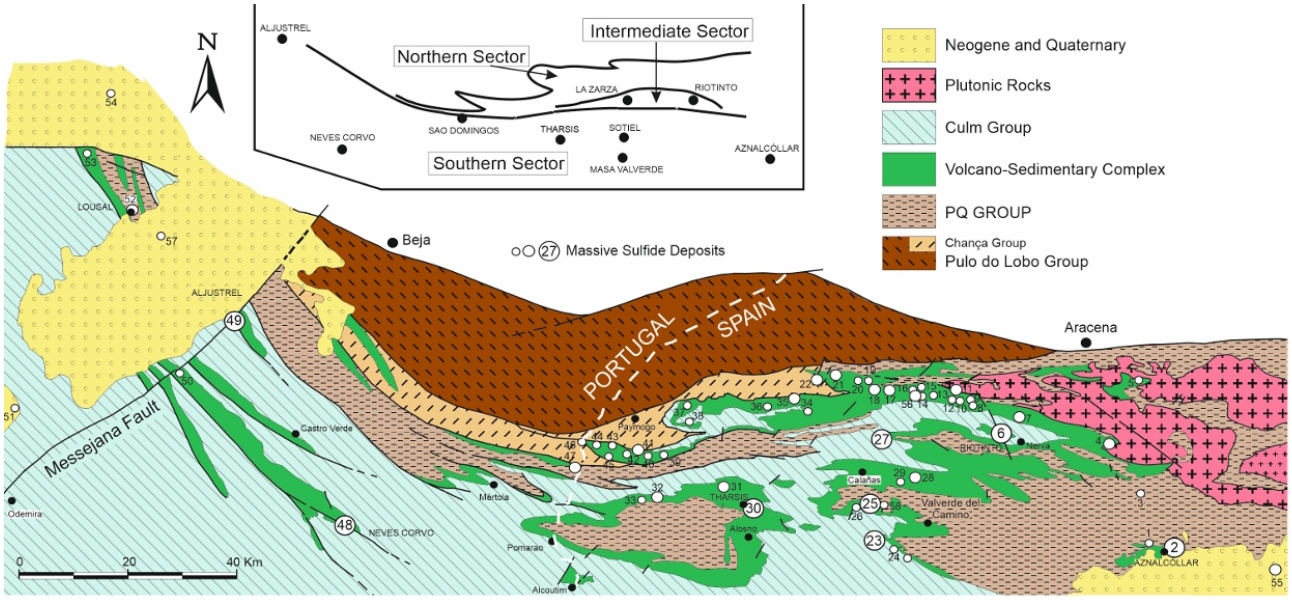
Abb. 5.6: verfallene, namenlose Mine auf einem rd. 30-40 m hohen Hügel im Pillowlava-Gürtel; der Eiserne Hut (Rottöne) und die Laugungszone (weißer Belag, vermutlich Gips bzw. Anhydrit) können auch hier farblich deutlich unterschieden werden; ein Sulfatsee konnte nicht ausgemacht werden; der rezente Grundwasserspiegel liegt unterhalb der im Hintergrund sichtbaren Ebene und damit auch unterhalb des heutigen Muldenbodens der Mine.

5.2 Aufschlusssituation im Iberischen Pyritgürtel (IPB)

Aufgrund der hohen Anzahl an Lagerstätten im IPB (siehe Abbildung 5.8) kann keine generelle Zugangssituation benannt werden, aber es muss davon ausgegangen werden, dass gegenüber Zypern die Zugangsmöglichkeiten restriktiver geregelt sind. Die Minen sind teilweise noch in Betrieb, einige stehen offensichtlich wegen erhöhter Weltmarktpreise von bestimmten Erzen vor ihrer Reaktivierung. Andererseits werden Minen wie Rio Tinto touristisch genutzt. Meist muss aber damit gerechnet werden, dass die zentralen Bereiche der Minen des IPB für Besucher gesperrt sind, der Zugang zum Alterationsbereich steht hingegen meist offen, zumal teilweise wie z.B. in Sao Domingo noch alte, halb verfallene Bauten der Minengesellschaften als touristische Ziele dienen.



Abbildung 5.7: verfallene Bauten der Mina de Sao Domingos auf der portugiesischen Seite des IPB dienen als touristische Sehenswürdigkeiten.



Mine Localities: 1 Zarcita; 2 Aznalcóllar and Los Frailes; 3 Tintillo; 4 Castillo de Las Guardas; 5 Reforma and Vicaría; 6 Riotinto; 7 Peña de Hierro; 8 Poderosa; 9 El Soldado; 10 S. Platón; 11 Concepción; 12 Esperanza; 13 Angostura; 14 San Miguel; 15 Angelita; 16 Monte Romero; 17 Cueva de la Mora; 18 Aguas Teñidas; 19 Sorpresa; 20 Confesionarios; 21 Lomero Poyatos; 22 San Telmo; 23 Masa Valverde; 24 Campanario and Cruz Infante; 25 Sotiel and Migollas; 26 Torerera; 27 La Zarza and Perrunal; 28 Castillo de Buitrón; 29 Tinto S. Rosa; 30 Tharsis; 31 Lagunazo; 32 Herrerias; 33 Cabezas de Pasto; 34 La Lancha; 35 La Joya; 36 Risquillo; 37 La Miseria; 38 San Juan; 39 Sierrecilla; 40 El Cura; 41 Romanera; 42 Los Silos; 43 El Carmen; 44 Vuelta Falsa; 45 San Fernando; 46 Chança; 47 Sao Domingos; 48 Neves Corvo; 49 Aljustrel; 50 Montinho; 51 Salgadinho; 52 Lousal; 53 Caveira; 54 Lagoa Salgada; 55 Las Cruces; 56 Magdalena; 57 Sesmarias; 58 Elvira

Abbildung 5.8: Minen des IPB und umgebendes Wirtsgestein, die jeweilige Tonnage wird mittels der Größe der Kreise gekennzeichnet; *© Abbildung aus SÁEZ ET AL (2024)unverändert unter der Lizenz CC-BY*



Abb. 5.9: Zentralbereich der Mina de Sao Domingos (IPB); entspricht visuell auf den ersten Blick den VHMS-Minen auf Zypern

6. Vorgefundene Gesteine und Minerale

Die in Kapitel 6 vorgestellten Gesteine und Minerale wurden sämtlich aus frei zugänglichen Aufschlüssen geborgen. Kapitel 6 ist nach folgenden Mineralklassen strukturiert:

6.1 Eisenminerale

6.2.Kupfersulfide und primäre Erzphasen

6.3 Oxidische, halogenidische und sekundäre Kupferminerale

6.4 Gang- und Alterationsminerale

Von einer Sortierung der Stufen nach Zonen der Lagerstätte wurde abgesehen, da der ursprüngliche Fundhorizont in stillgelegten Minen in der Regel nicht mehr sicher rekonstruierbar ist. Relativ sicher zuordenbar sind die weithin sichtbaren, auffälligen Gesteine des oben aufliegenden Gossan, die allerdings auch in tiefer liegenden Zonen vorkommen können. Darunter befinden sich bis zum heutigen Grundwasserspiegel die zugänglichen Teile der Laugungszone und evtl. der Zone oxidierter Erze. Grundsätzlich muss aber bedacht werden, dass die eigentliche, sekundärmineralisierte Pipe und die Sulfatlinse abgebaut worden sind und im rezenten Aufschluss daher eine Mischung der Gesteine aus den genannten Zonen mit denen des alterierten Wirtsgestein aus der Umgebung des Black Smokers vorliegt. Die Zementationszonen oder gar die Protore sind bei großen Minen aller Wahrscheinlichkeit nach durch rezentes Grundwasser (Sulfatsee) bedeckt und damit für den „normalen“ Sammler systematisch nicht zugänglich. Kleinere Aufschlüsse sind in der Regel verfüllt. Mit dem Auffinden von Gesteinen aus diesen Bereichen ist deshalb nicht zu rechnen. So dass sich aus den genannten Argumenten die aufgeführte Gliederung nach Mineralklassen aufdrängt, natürlich jeweils ergänzt mit dem Hinweis auf das wahrscheinlichste Vorkommen in der entsprechenden Zone.

Am Anfang des Bestimmungsweges für jedes Mineral innerhalb einer Mineralklasse werden i.d.R. dessen makroskopische Merkmale, Verwechselungsmöglichkeiten, makroskopische Differenzierungsmöglichkeiten, erwartbare Begleitminerale und informativ der typische Fundhorizont in der Lagerstätte angegeben.

Eine Bemerkung zur Strichfarbe: sie ist zwar mineralogisch ein ausgezeichnetes Bestimmungsmerkmal, für die Bestimmung von Mineralen in diesem Kontext aber oft wenig praktikabel:

- in VHMS-Handstücken liegen fast immer mehrere Minerale gleichzeitig vor;
- viele Stücke sind stark verwittert, sodass kein frischer Strich erzeugt werden kann;
- bei Gossan-Mineralen besteht die Oberfläche oft aus einem Gemenge verschiedener Eisenminerale, der Strich wäre daher ohnehin nicht eindeutig.

Die Strichfarbe wird daher nicht angegeben, für eine makroskopische Bestimmung sind andere Merkmale wesentlich hilfreicher. Auch wenn kein vollständig ausgerüstetes Analyselabor zur Verfügung steht, ist der Sammler trotzdem nicht hilflos: Härte, visuelle Beschreibung von Glanz, Farbe, Säuretest etc. reichen meist zu einer groben Bestimmung. Um ein Gefühl für die Sicherheit des Analyseergebnisses zu bekommen, werden wo möglich und sinnvoll entsprechende verbale Abschätzungen zur Bestimmungssicherheit angegeben, die notwendigen Definitionen finden sich in Tabelle 6.1.

Die Bestimmung der vorgefundenen Gesteine und Minerale werden nicht im weiteren Verlauf dieses Textes angegeben, sondern in gesonderten Ausarbeitungen namentlich nach den Kapiteln 6.1 – 6.4 (s.o.) auf der Homepage veröffentlicht. Diese Vorgehensweise bietet einerseits Vorteile im Handling bei laufenden Ergänzungen und verhindert andererseits das Explodieren des Textumfangs.

Verbale Aussagesicherheit/ Vorkommenswahrscheinlichkeit	Deskriptive Bedeutung
gesichert / regelhaft	unmittelbar durch eindeutige Befunde, Testmethoden oder klassische Genese-Marker belegt.
sehr hoch / sehr häufig	durchgängig beobachtet; hochgradig konsistent und im geologischen Kontext zwingend plausibel.
hoch / häufig	gut begründet; in vergleichbaren Proben oder Systemen regelmäßig anzutreffen.
gering / mäßig	als Option, Übergangsphase oder Nebenkomponente denkbar, aber nicht zwingend abgesichert (Differentialdiagnostik).
niedrig / selten	spekulativ, untypisch oder nur unter absoluten Ausnahmebedingungen zu erwarten (wird meist ausgeschlossen).

Tabelle 6.1: Definitionen zur verbalen Abschätzung von Aussagesicherheit /Vorkommenswahrscheinlichkeit

7. 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 Stockworks zu finden bzw. mit diesem verzahnt. Die Alterationszone innerhalb des Stockworks 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:

$$Si^{4+} + 4H_2O \Leftrightarrow H_4SiO_4 + 4H^+,$$

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 ausfällen. Die Hydrolyse von Aluminium, die zu einem Aluminium-Hydroxid-Niederschlag führt, wird durch folgende Reaktion veranschaulicht:

$$Al_3^+ + 3H_2O \Leftrightarrow Al(OH)_3 + 3H^+$$

Diese Art von Prozess führt beispielsweise zur Anreicherung von Aluminium als Gibbsit $Al(OH)_3$ 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 Metall-kationen aus dem Kristallgitter, die dann entweder in Lösung gehen oder ausfällen. Am aktivsten finden diese Prozesse an durch Brüche, Spaltungen und Gitterdefekten exponierten Oberflächen statt.“

Hypogen

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.

Lagerstättenstruktur

In der Literatur finden sich unterschiedliche Begrifflichkeiten, um die Struktur eine 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/Gemini-Auswertung eine kurze Erklärung der benutzten Begriffe angegeben, 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.

1. Primärmineralisation (Hypogen)

Unter hydrothermalen Bedingungen am oder nahe dem Meeresboden entstanden:

- Massiverzlinse (Linse): der konkave, schichtgebundene Erzkörper an der Meeresbodenoberfläche, der überwiegend aus massiven Sulfidmineralen (> 50 % Sulfide) besteht; er bildet das Hauptförderziel einer VHMS-Lagerstätte;
- Stockwork (Zuführungskanal / Feeder Zone): das unter der Erzlinse liegende, trichterförmige Netzwerk aus erzgefüllten Klüften und Rissen im Grundgebirge; es stellt den ehemaligen Aufstiegskanal der heißen hydrothermalen Lösungen dar;

- Protore (Primärerz): das ursprüngliche, unverwitterte Sulfiderz in seiner primären chemischen und mineralogischen Zusammensetzung, es dient als Ausgangsmaterial für alle späteren sekundären Umwandlungsprozesse.

2. Sekundärmineralisation & Verwitterung (Supergen)

Überprägung des Primärerzes durch Aufstieg an die Erdoberfläche unter Einfluss von Sauerstoff, Meteorwasser und CO_2:

- Gossan (Eiserner Hut): die oberste, stark verwitterte und poröse Zone der Lagerstätte direkt an der Erdoberfläche, die hauptsächlich aus Eisenoxiden und -hydroxiden (z. B. Goethit, Hämatit) besteht, aus ihr wurden lösliche Metalle wie Kupfer oder Zink fast vollständig ausgewaschen.
- Oxidationszone: Der Bereich oberhalb des Grundwasserspiegels, in dem primäre Sulfide durch Luftsauerstoff und eindringendes Sickerwasser oxidiert werden. Hier entstehen sekundäre Oxide, Carbonate (z. B. Malachit, Azurit) und Sulfate.
- Laugungszone (Auslaugungszone): der Teil der Oxidationszone, aus dem saure Sickerwässer (durch Pyritverwitterung gebildet) die sauren Metalle herausgelöst und in die Tiefe transportiert haben; zurück bleiben oft nur schwerlösliche Quarze und Eisenhydroxide. Laugung kann in verschiedenen Phasen der Lagerstättenbildung auftreten und zu einer Verlagerung von Metallen führen.
- Zementationszone (Supergene Anreicherungszone): die Zone direkt unterhalb des Grundwasserspiegels, in der die gelösten Metalle aus der Laugungszone in reduzierendem Milieu erneut als sekundäre Sulfide ausgefällt werden; dies führt zu einer ausgeprägten relativen Anreicherung wertvoller Metalle (z. B. Chalkosin, BORNIT) und zu einer "Zementation" des Gesteins.

Magnesium-Fixierung

Meerwasser enthält hohe Konzentrationen an gelöstem Magnesium (Mg^{2+}). Dringt es durch Risse in die ozeanische Kruste ein und wird auf Temperaturen von etwa 250–400 °C erhitzt (unterkritische Temperatur!), reagiert das Magnesium mit den basaltischen Gesteinen. Dabei wird es aus dem Fluid entfernt und dauerhaft in neu gebildete Alterationsminerale eingebaut – vor allem in Chlorit, bei ultramafischen Gesteinen auch in Serpentin und lokal in Talk oder magnesiumreichen Amphibolen. Dieser Einbau wird als Magnesium-Fixierung bezeichnet.

$$Mg^{2+} + \text{Silikate} + 2H_2O \rightarrow \text{Mg-Chlorit} + 2H^+$$

Durch die nahezu vollständige Entfernung des Magnesiums verändert sich die Chemie des hydrothermalen Fluids grundlegend. Es wird magnesiumarm, zugleich aber an Eisen, Kupfer, Zink und anderen Metallen angereichert, die aus dem Gestein gelöst werden. Dadurch kann das Fluid große Mengen an Metallen transportieren, die beim Austritt am Meeresboden als Sulfidminerale ausfallen und schließlich VHMS-Lagerstätten bilden.

Die Magnesium-Fixierung ist besonders ausgeprägt in den chloritreichen Alterationskernen mafischer VHMS-Systeme, wie sie für den Troodos-Ophiolith auf Zypern typisch sind. In stärker siliziklastisch geprägten Lagerstätten, etwa im Iberischen Pyritgürtel, dominiert dagegen häufig die

Serizitisierung, sodass die Magnesium-Fixierung dort eine geringere mineralogische Bedeutung besitzt. Sie ist somit ein wichtiger Indikator für die Wechselwirkung zwischen hydrothermalem Fluid und Nebengestein sowie für die Entwicklung der charakteristischen Alterationszonierung von VHMS-Lagerstätten.

Mineralparagenese

die Mineralparagenese bezeichnet die Gesamtheit der Minerale, die unter denselben physikalisch-chemischen Bedingungen gemeinsam entstanden sind. Die Paragenese gibt deshalb Auskunft über Temperatur, Druck, Chemismus der Fluide sowie den Bildungsprozess einer Lagerstätte.

Supergene Alteration: als Supergene Veränderungen werden hier alle chemischen Umwandlungen von Gesteinen und Erzen verstanden, die nach ihrer Bildung im oberflächennahen Bereich der Erdkruste durch Verwitterung entstehen.

MOR

Die Abkürzung MOR steht für "Mittelozeanischer Rücken", einem vulkanisch aktiven Gebiet in der Tiefsee entlang der Grenze zweier auseinanderstrebender (divergenter) Lithosphärenplatten.

Phreatische Oxidationszone

Die phreatische Oxidationszone bezeichnet den Bereich der Oxidationszone einer Lagerstätte, der unterhalb des Grundwasserspiegels liegt und vollständig mit Wasser gesättigt ist (gesättigte Zone / phreatische Zone).

Im Gegensatz dazu steht die vadose Oxidationszone (Sickerwasserzone oberhalb des Grundwasserspiegels), in der Porenhohlräume primär mit Luft und versickerndem Regenwasser gefüllt sind.

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.

$$3KAlSi_3O_8 + 2H^+ \Leftrightarrow KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2 + 6SiO_2 + 2K^+$$

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.

Transpressionsprozesse

bezeichnen in der Geologie die gleichzeitige Überlagerung von seitlicher Scherung (Blattverschiebung) und senkrechter Stauchung (Kompression) in der Erdkruste. Es handelt sich um eine Form der schrägen (obliken) Tektonik. Sie tritt auf, wenn zwei tektonische Platten nicht frontal aufeinanderprallen und auch nicht rein horizontal aneinander vorbeigleiten, sondern sich in einem schrägen Winkel aufeinander zubewegen.

Vadose Oxidationszone

Die vadose Oxidationszone bezeichnet die Sickerwasserzone oberhalb des Grundwasserspiegels, in der Porenhohlräume primär mit Luft und versickerndem Regenwasser gefüllt sind (Gegensatz: Phreatische Oxidationszone)