Florian Neukirchen
Gunnar Ries

Die Welt der Rohstoffe

Lagerstätten, Förderung und wirtschaftliche Aspekte

Springer

Die Welt der Rohstoffe

Florian Neukirchen

Florian Neukirchen ist Mineraloge und Sachbuchautor. Nach dem Studium in Freiburg beschäftigte er sich an der Universität Tübingen mit alkalinen Magmatiten. Forschungsreisen führten ihn zum Oldoinyo Lengai nach Tansania, durch den Hohen Atlas in Marokko und zur Ilimaussaq-Intrusion in Grönland. Derzeit lebt und schreibt er in Berlin. Bisher erschienen *Von der Kupfersteinzeit zu den Seltenen Erden* (2016), *Edelsteine: Zeugen für die Erforschung der Erde* (2012) und *Bewegte Bergwelt: Gebirge und wie sie entstehen* (2011).

Gunnar Ries

Gunnar Ries studierte Mineralogie in Hamburg. Sein Interesse für das Verwitterungsverhalten ostafrikanischer Karbonatite führte ihn nach Uganda und Tansania. Er arbeitet bei der CRB Analyse Service GmbH in Hardegsen und bloggt in seiner Freizeit über geowissenschaftliche Themen bei Scilogs.com.

Florian Neukirchen
Gunnar Ries

Die Welt der Rohstoffe

Lagerstätten, Förderung und wirtschaftliche Aspekte

2. Auflage

Springer Spektrum

Florian Neukirchen
Berlin, Deutschland
mail@riannek.de
www.riannek.de

Gunnar Ries
Marxen, Deutschland
gunnar-ries@gmx.de
www.scilogs.de/wblogs/blog/mente-et-malleo

ISBN 978-3-662-48241-4 ISBN 978-3-662-48242-1 (eBook)
DOI 10.1007/978-3-662-48242-1

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über http://dnb.d-nb.de abrufbar.

Springer Spektrum
© Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2014, 2016
Das Werk einschließlich aller seiner Teile ist urheberrechtlich geschützt. Jede Verwertung, die nicht ausdrücklich vom Urheberrechtsgesetz zugelassen ist, bedarf der vorherigen Zustimmung des Verlags.Das gilt insbesondere für Vervielfältigungen, Bearbeitungen, Übersetzungen, Mikroverfilmungen und die Einspeicherung und Verarbeitung in elektronischen Systemen.

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in diesem Werk berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, dass solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Planung und Lektorat: Merlet Behncke-Braunbeck, Meike Barth
Redaktion: Andreas Held
Satz und Digitalisierung der Abbildungen: Fotosatz-Service Köhler GmbH – Reinhold Schöberl, Würzburg
Einbandentwurf: deblik, Berlin
Einbandabbildung: Tagebau in Rio Tinto, Spanien. © Imagevixen/Shutterstock

Gedruckt auf säurefreiem und chlorfrei gebleichtemPapier.

Springer Spektrum ist eine Marke von Springer DE. Springer DE ist Teil der Fachverlagsgruppe Springer Science+BusinessMedia
www.springer-spektrum.de

Vorwort zur 2. Auflage

Für die im März 2014 erschienene 1. Auflage von *Die Welt der Rohstoffe* bekamen wir durchweg sehr positive Rezensionen und Briefe. Auch unsere vielen Käufer gaben uns recht: Unser durchaus unkonventionelles Konzept ist offensichtlich gelungen, ein Drahtseilakt irgendwo im Spannungsfeld zwischen populärwissenschaftlichem Sachbuch, Lehrbuch und Nachschlagewerk, mit dem wir ein sehr heterogenes Publikum ansprechen wollen. Das Buch sollte möglichst leicht verständlich werden, nicht viel geologisches Wissen voraussetzen und trotzdem tiefgründig schürfen und auch noch dem aktuellen Stand der Wissenschaft entsprechen.

Wir freuen uns sehr, dass die wenigen uns übermittelten Kritikpunkte nur Kleinigkeiten betrafen, die wir in der vorliegenden 2. Auflage korrigiert haben. Die Änderungen betreffen überwiegend Schreibfehler, in den Inhalt haben wir kaum eingegriffen. Wir möchten Lars Fischer, Dr. Eberhard Strehl, Prof. em. Walter A. Franke, Detlev Seibert, Markus Hauser und allen Rezensenten danken, die uns auf Fehler aufmerksam machten und Ergänzungsvorschläge schickten.

Florian Neukirchen, Gunnar Ries
Berlin und Marxen, September 2016

Vorwort zur 1. Auflage

Glück auf! Wo Erze und fossile Energieträger zu finden sind, ist nicht nur für Geologen relevant. Dieses Buch richtet sich vor allem an Fachfremde, die sich näher mit dieser Materie beschäftigen wollen. Dennoch sind wir uns sicher, dass auch Geowissenschaftler von diesem Buch profitieren können. Ein gewisses geologisches Grundwissen ist bei der Lektüre sicherlich hilfreich, wir haben aber so weit wie möglich auf Fachbegriffe verzichtet oder diese erklärt. Hintergrundwissen wird in Kästen mitgeliefert, zusätzliche Hilfe leisten ein Glossar und ein Überblick über geologische Zeiten im hinteren Teil des Buches. Wichtige Erzminerale, die im Buch immer wieder vorkommen, werden in ► Abschn. 1.2 ausführlich vorgestellt, weitere finden sich in ► Kap. 2.

Besonderen Wert legen wir auf die Prozesse, die zur Anreicherung der entsprechenden Metalle geführt haben. Dabei haben wir den Anspruch, diese dem aktuellen Forschungsstand entsprechend darzustellen, und zwar so, dass auch komplizierte Zusammenhänge verständlich werden. Nur so wird das Zusammenspiel unterschiedlicher Faktoren deutlich, die zur Entstehung von Erzen beigetragen haben. Auch die Lagerstätten der »Hightech-Metalle« wie Tantal und der Seltenen Erden werden ausführlich erklärt. Während der Hauptteil des Buches nach Prozessen sortiert ist, bietet das zweite Kapitel einen alternativen Einstieg mit einem steckbriefartigen Überblick über die einzelnen Metalle. Auch moderne Anwendungen von Metallen, an die viele vielleicht nicht im ersten Moment denken, haben wir erläutert, beispielsweise Platin in Katalysatoren. Das Kapitel über fossile Energie beschreibt auch die immer wichtigeren unkonventionellen Lagerstätten ausführlich, einschließlich der damit verbundenen Probleme. Zu guter Letzt geht es um Massenrohstoffe, um Kies, Kalk, Ton und so weiter.

Herzlich danken wir Frau Dr. Herting-Agthe von den Mineralogischen Sammlungen der TU Berlin. Sie hat geduldig unzählige Stufen aus Schränken und Vitrinen herausgesucht und auch Fotos aus dem Archiv zur Verfügung gestellt. Fotos von erstklassigen Mineralstufen aus dem Schwarzwald sind im Zusammenhang mit einem Buch von Prof. Gregor Markl entstanden, das demnächst erscheinen wird. Wir freuen uns sehr, dass wir diese verwenden durften. Thorsten Eckardt half bei der Literaturrecherche. Herzlich danken wir auch allen anderen, die uns Abbildungen zur Verfügung gestellt, unsere Fragen beantwortet oder uns anderweitig unterstützt haben.

Andreas Held danken wir für das sorgfältige Lektorat, Merlet Behncke-Braunbeck und Dr. Meike Barth (Springer Spektrum) für die gute Zusammenarbeit.

Florian Neukirchen, Gunnar Ries
Berlin und Marxen, Februar 2014

Inhaltsverzeichnis

1 Einführung . . . 1
1.1 Was ist ein Erz? . . . 3
1.2 Ausgewählte Erzminerale . . . 4
1.2.1 Sulfide . . . 4
1.2.2 Oxide und Hydroxide . . . 6
1.2.3 Karbonate . . . 8
1.3 Ressourcen, Reserven und Verbrauch . . . 9
1.4 Rohstoffmarkt . . . 12
1.5 Wo suchen und wie? . . . 13
1.6 Fernerkundung . . . 15
1.7 Geophysikalische Exploration . . . 17
1.8 Geochemische Exploration . . . 22
1.9 Bohrungen . . . 22
1.10 Tagebau . . . 25
1.11 Bergbau unter Tage . . . 26
1.12 *In-situ*-Laugung . . . 29
1.13 Zukunftsmusik? Bergbau in der Tiefsee . . . 30
1.14 Umweltzerstörung, Flächenverbrauch und soziale Verantwortung . . . 30
1.15 Aufbereitung . . . 32
1.16 Verhüttung . . . 36
1.17 Recycling . . . 39
1.18 Gegossen, geschmiedet und ziseliert . . . 39
1.19 Die Zusammensetzung der Erde . . . 41
1.20 Geochemische Einteilung der Elemente . . . 44
Literatur . . . 48

2 Die Welt der Metalle . . . 49
2.1 Eisen und Stahlveredler . . . 49
2.1.1 Eisen (Fe) . . . 49
2.1.2 Mangan (Mn) . . . 50
2.1.3 Chrom (Cr) . . . 52
2.1.4 Nickel (Ni) . . . 53
2.1.5 Kobalt (Co) . . . 53
2.1.6 Molybdän (Mo) . . . 53
2.1.7 Vanadium (V) . . . 54
2.1.8 Wolfram (W) . . . 55
2.1.9 Tantal (Ta) und Niob (Nb) . . . 55
2.2 Buntmetalle . . . 56
2.2.1 Kupfer (Cu) . . . 56
2.2.2 Blei (Pb) . . . 57
2.2.3 Zink (Zn) . . . 58
2.2.4 Kadmium (Cd) . . . 59
2.2.5 Zinn (Sn) . . . 59
2.3 Edelmetalle . . . 60
2.3.1 Gold (Au) . . . 60
2.3.2 Silber (Ag) . . . 61
2.3.3 Platingruppenelemente (PGE) . . . 61
2.4 Leichtmetalle . . . 62
2.4.1 Aluminium (Al) . . . 62
2.4.2 Titan (Ti) . . . 63
2.4.3 Magnesium (Mg) . . . 63
2.5 Seltenerdelemente (SEE) . . . 63
2.6 Weitere Metalle und Halbmetalle . . . 70
2.6.1 Lithium (Li) . . . 70
2.6.2 Bor (B) . . . 70

2.6.3 Beryllium (Be) . . . 70
2.6.4 Germanium (Ge) . . . 71
2.6.5 Indium (In) . . . 71
2.6.6 Gallium (Ga) . . . 71
2.6.7 Selen (Se) und Tellur (Te) . . . 71
2.6.8 Thallium (Tl) . . . 72
2.6.9 Quecksilber (Hg) . . . 72
2.6.10 Antimon (Sb) . . . 72
2.6.11 Arsen (As) . . . 73
2.6.12 Bismut (Bi) . . . 73
2.6.13 Uran (U) und Thorium (Th) . . . 73
2.6.14 Zirkonium (Zr) und Hafnium (Hf) . . . 74
2.6.15 Silizium (Si) . . . 75
Literatur . . . 76

3 Magmatische Lagerstätten . . . 79
3.1 Fraktionierung in Magmen (Einführung) . . . 81
3.1.1 Schmelzbildung und Fraktionierung . . . 81
3.1.2 Entmischung von Magmen . . . 89
3.2 Podiforme Chromitlagerstätten in Ophiolithen . . . 94
3.3 Layered Mafic Intrusions (LMI) . . . 95
3.3.1 Magmatisches Layering und seine Ursachen . . . 99
3.3.2 Chrom, Nickel und Platin in basischen Magmen . . . 102
3.3.3 Bushveld . . . 105
3.3.4 Great Dyke . . . 108
3.3.5 Sudbury . . . 109
3.4 Komatiit . . . 113
3.5 Anorthosit . . . 114
3.6 Kiruna-Typ Magnetit-Apatit-Eisenerz . . . 115
3.7 Granit (Einführung) . . . 116
3.7.1 Zinngranit . . . 118
3.8 Pegmatit . . . 118
3.9 Alkaligesteinskomplexe (Einführung) . . . 123
3.10 Karbonatit . . . 124
3.10.1 Phoscorit . . . 128
3.11 Agpait . . . 130
3.11.1 Ilimaussaq . . . 132
3.11.2 Khibina und Lovozero . . . 135
3.12 Ivigtut . . . 136
Literatur . . . 137

4 Hydrothermale Lagerstätten . . . 143
4.1 Adern und Gänge . . . 148
4.1.1 Hydrothermale Gänge im Schwarzwald . . . 151
4.1.2 Polymetallische Gänge im Erzgebirge . . . 154
4.2 Orogene Goldadern . . . 157
4.3 Epithermale Gold- und Gold-Silber-Lagerstätten . . . 161
4.4 Kupferporphyr . . . 165
4.4.1 Molybdän-Porphyr (Climax-Typ) . . . 181
4.4.2 Goldporphyr *(intrusion-related gold)* . . . 181
4.5 Zinn-Wolfram-Lagerstätten . . . 181
4.6 Greisen . . . 185
4.7 Eisenoxid-Kupfer-Gold-Lagerstätten (IOCG) . . . 188
4.8 Chimney und Manto . . . 190
4.9 Skarn . . . 190
4.10 Metasomatische Sideritlagerstätten . . . 193
4.11 Carlin-Typ-Gold . . . 193
4.12 Mississippi-Valley-Typ (MVT) . . . 195
4.13 Sandsteingebundene Kupfer- und Blei-Zink-Lagerstätten . . . 199

4.14 Sandsteingebundene Uranlagerstätten und Diskordanzlagerstätten . . . 199
4.15 Hydrothermale Systeme am Meeresboden (Einführung) . . . 201
4.15.1 Schwarze Raucher . . . 202
4.15.2 Marine Sole-Pools und Atlantis II . . . 205
4.16 Vulkanogene massive Sulfidlagerstätten (VMS) . . . 206
4.16.1 Zypern-Typ VMS im Troodos-Ophiolith . . . 209
4.16.2 Besshi (Japan) . . . 211
4.16.3 Kuroko (Japan) . . . 211
4.16.4 Iberischer Pyritgürtel . . . 215
4.17 Sedimentär-exhalative Lagerstätten (SEDEX) . . . 217
4.18 Lahn-Dill-Typ-Eisenlagerstätten . . . 221
Literatur . . . 222

5 Lagerstätten durch Sedimentation und Verwitterung . . . 229
5.1 Kupferschiefer und Zentralafrikanischer Kupfergürtel . . . 230
5.1.1 Zentralafrikanischer Kupfergürtel . . . 233
5.2 Bändereisenerz (BIF) . . . 234
5.3 Eisenoolithe . . . 241
5.4 Bohnerz . . . 243
5.5 Sedimentäre Manganlagerstätten . . . 243
5.6 Manganknollen . . . 244
5.7 Evaporite . . . 246
5.7.1 Marine Evaporite . . . 250
5.7.2 Salzseen und Salzpfannen . . . 254
5.8 Phosphorit . . . 258
5.9 Seifenlagerstätten . . . 259
5.10 Verwitterung (Einführung) . . . 263
5.11 Laterit und Bauxit . . . 266
5.11.1 Bauxit . . . 267
5.11.2 Lateritische Nickellagerstätten . . . 269
5.11.3 Lateritische Goldlagerstätten . . . 271
5.11.4 Lateritische SEE-Lagerstätten (Ionenabsorbtionston) . . . 271
5.12 Duricrusts . . . 272
Literatur . . . 273

6 Fossile Energie . . . 277
6.1 Vom Moor zur Kohle . . . 279
6.2 Von der Alge zum Erdöl . . . 285
6.3 Erdöl und Erdgas: Migration in die Falle . . . 289
6.4 Das Öl vom Persischen Golf . . . 295
6.5 Förderung von Erdöl und Erdgas . . . 297
6.6 Peak Oil . . . 301
6.7 Fracking: Schiefergas und *tight oil* . . . 303
6.8 Ölschiefer . . . 309
6.9 Teersand, Schweröl . . . 310
6.10 Methanhydrate . . . 312
Literatur . . . 313

7 Industrieminerale, Steine und Erden . . . 317
7.1 Sand, Kies und Natursteine . . . 317
7.2 Kalk, Mergel, Dolomit . . . 318
7.3 Tuff, Bims, Perlit, Pozzulan und Trass . . . 319
7.4 Feldspat, Quarz und Glimmer . . . 320
7.5 Ton und Kaolin . . . 320
7.6 Alumosilikate . . . 324
7.7 Wollastonit . . . 325
7.8 Granat . . . 325
7.9 Olivin (Forsterit) . . . 325
7.10 Magnesit, Talk und Speckstein . . . 326

7.11 Korund . . . 326
7.12 Diamant . . . 327
7.13 Diatomit (Kieselgur) . . . 328
7.14 Fluorit und Baryt . . . 328
7.15 Zeolithe . . . 328
7.16 Grafit . . . 330
7.17 Schwefel . . . 331
Literatur . . . 332

Glossar . . . 333

Weiterführende Literatur . . . 342

Bildnachweis . . . 343

Stichwortverzeichnis . . . 345

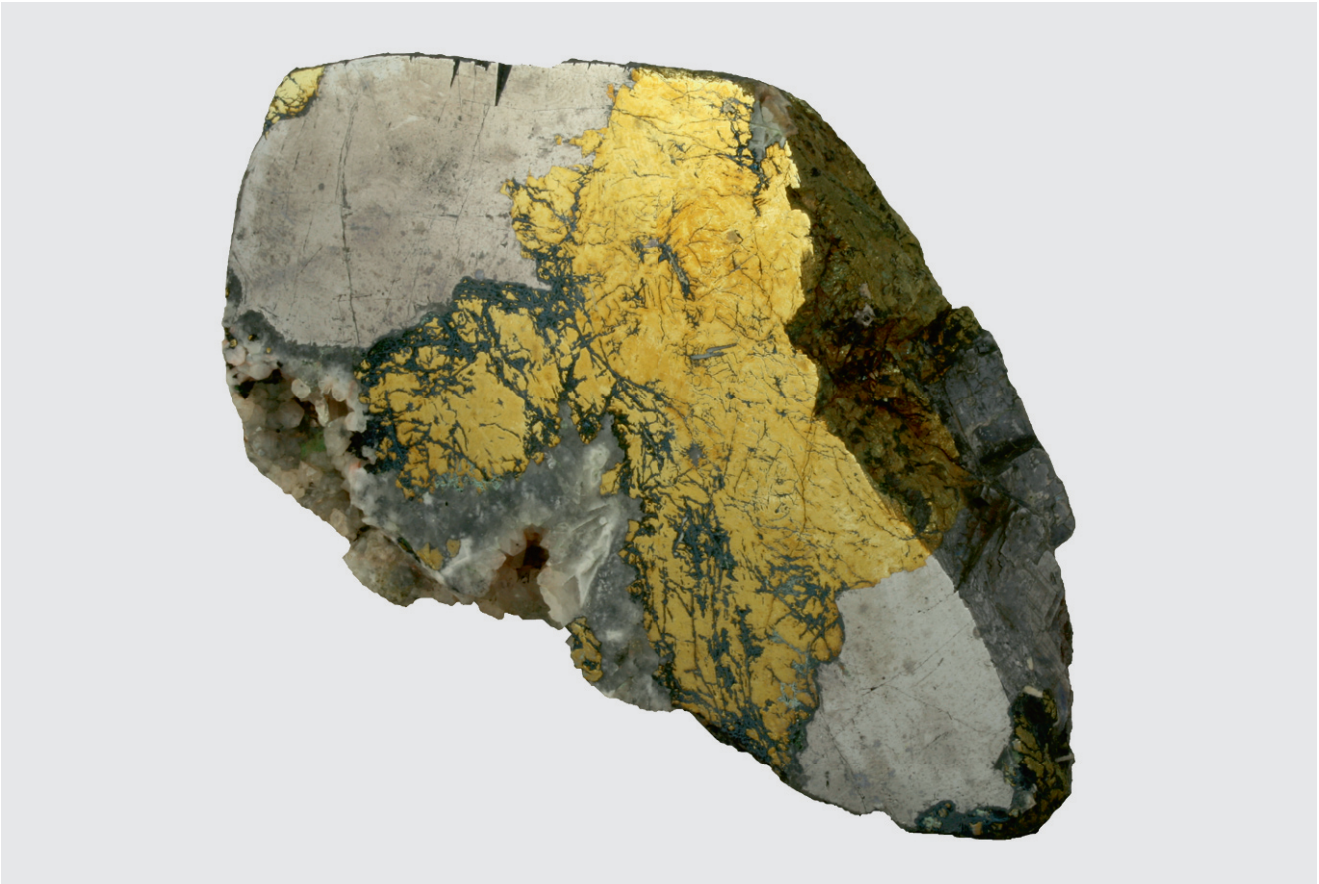
Inhaltsverzeichnis der Kästen

Kasten 1.1 Das Problem der Klassifizierung von Lagerstätten . . . 2
Kasten 1.2 Stratiform, syngenetisch, epigenetisch, schichtgebunden 4
Kasten 1.3 Pyrit . . . 10
Kasten 1.4 Kritische Rohstoffe . . . 12
Kasten 1.5 Seltene Erden – der Weg zu Chinas Monopol . . . 14
Kasten 1.6 Erzmikroskopie . . . 15
Kasten 1.7 Bergrecht . . . 15
Kasten 1.8 Renaissance des Bergbaus in Deutschland? . . . 29
Kasten 1.9 Das Massaker von Marikana . . . 31
Kasten 1.10 Cyanidkatastrophe in Rumänien . . . 32
Kasten 1.11 Aufbereitung alter Halden und Spülteiche . . . 35
Kasten 1.12 Wie die Elemente entstanden sind . . . 41
Kasten 1.13 Chondrite, die Geburt der Erde und ein Kern aus Eisen . . . 43
Kasten 1.14 Die Late-Veneer-Theorie . . . 46
Kasten 1.15 Eisenmeteorite: Metall aus dem All . . . 47
Kasten 2.1 Stahl . . . 51
Kasten 2.2 Superlegierungen . . . 53
Kasten 2.3 Katalysatoren . . . 62
Kasten 2.4 Entdeckung der Seltenerdelemente . . . 64
Kasten 2.5 Seltene Erden – auch in der Kiesgrube nebenan! . . . 69
Kasten 2.6 Halbleiter . . . 75
Kasten 3.1 SiO_2-Sättigung . . . 81
Kasten 3.2 Klassifizierung magmatischer Gesteine . . . 82
Kasten 3.3 Schmelzdiagramme . . . 85
Kasten 3.4 Kompatible und inkompatible Spurenelemente . . . 88
Kasten 3.5 Redoxzustand, Redoxpotenzial und die Sauerstofffugazität . . . 89
Kasten 3.6 Gediegen Eisen in Basalten . . . 90
Kasten 3.7 Ophiolithe . . . 91
Kasten 3.8 Chromit . . . 95
Kasten 3.9 Ural-Platingürtel . . . 102
Kasten 3.10 Norilsk . . . 104
Kasten 3.11 Meteoritenkrater . . . 112
Kasten 3.12 Die Welt im Archaikum . . . 113
Kasten 3.13 Peralumisch, metalumisch, peralkalisch . . . 117

Kasten 3.14 Coltan . . . 122
Kasten 3.15 Phalaborwa . . . 125
Kasten 3.16 Bayan Obo . . . 129
Kasten 4.1 Was ist ein Fluid? . . . 144
Kasten 4.2 Katathermal, mesothermal, epithermal, pneumatolytisch . . . 145
Kasten 4.3 Lösung als Komplexe . . . 148
Kasten 4.4 Flüssigkeitseinschlüsse . . . 148
Kasten 4.5 Mineral- und Thermalwasser im Schwarzwald . . . 151
Kasten 4.6 Kobalt-Nickel-Arsen-Silber-Bismut-Uran-Gänge in Wittichen . . . 153
Kasten 4.7 Wassergefüllte »mobile Brüche« . . . 160
Kasten 4.8 Minas Gerais . . . 162
Kasten 4.9 Kordilleren-Typ polymetallische Adern . . . 165
Kasten 4.10 Quecksilber und Zinnober von Almadén . . . 166
Kasten 4.11 Gediegen Kupfer vom Oberen See . . . 167
Kasten 4.12 Porphyr und Kupferporphyr . . . 168
Kasten 4.13 Stockwerk, massive und versprengte Erze . . . 171
Kasten 4.14 Alteration . . . 173
Kasten 4.15 El Teniente . . . 176
Kasten 4.16 Die Oxidationszone in Kupferlagerstätten und der Eiserne Hut . . . 179
Kasten 4.17 Der Cerro Rico von Potosí . . . 182
Kasten 4.18 San Rafael . . . 185
Kasten 4.19 Cornwall . . . 186
Kasten 4.20 Olympic Dam . . . 189
Kasten 4.21 Glasköpfe, Holzzinn und Schalenblende . . . 197
Kasten 4.22 Tsumeb (Namibia), Kipushi (Kongo), Kabwe (Sambia) . . . 199
Kasten 4.23 Oklo: ein natürlicher Atomreaktor . . . 200
Kasten 4.24 »Chalcopyrite Disease« . . . 204
Kasten 4.25 Leben in den Sole-Pools . . . 205
Kasten 4.26 Dehnung im Backarc . . . 209
Kasten 4.27 Abitibi-Grünsteingürtel . . . 212
Kasten 4.28 Rammelsberg . . . 218
Kasten 4.29 Salton Sea . . . 222
Kasten 5.1 Mansfelder Kupferschiefer . . . 233
Kasten 5.2 Stromatolithen: Frühes Leben sorgte für Sauerstoff in der Atmosphäre . . . 238
Kasten 5.3 Kursker Magnetanomalie . . . 240
Kasten 5.4 Beendete ein Meteoriteneinschlag die Bildung der BIF? . . . 240
Kasten 5.5 Snowball Earth . . . 241
Kasten 5.6 Bergbau auf Eisenerz und Rohstoff für den Straßenbau . . . 243
Kasten 5.7 Glomar Explorer . . . 245
Kasten 5.8 Bergwerk Merkers . . . 248
Kasten 5.9 Zigong . . . 248
Kasten 5.10 Kara-Bogas-Gol . . . 251
Kasten 5.11 Sabkha . . . 252
Kasten 5.12 Salzseen als Lebensraum . . . 257
Kasten 5.13 Salz in der Antarktis . . . 258
Kasten 5.14 Minjingu . . . 259
Kasten 5.15 Sukulu und Bukusu (Uganda) . . . 260
Kasten 5.16 Fluviatiler Transport und Sedimentation . . . 262
Kasten 5.17 Nuggets . . . 263
Kasten 5.18 Witwatersrand . . . 264
Kasten 5.19 Schwerter aus dem Moor . . . 272
Kasten 6.1 Das frühe Ölzeitalter . . . 278
Kasten 6.2 Koks . . . 280
Kasten 6.3 Kohleverflüssigung . . . 280
Kasten 6.4 Die Zusammensetzung lebender Organismen . . . 286
Kasten 6.5 Abiotische Kohlenwasserstoffe . . . 288
Kasten 6.6 Zusammensetzung von Erdöl . . . 291

Kasten 6.7 Permeabilität mit Wasser und Öl in den Poren 293
Kasten 6.8 Flüssiggas 301
Kasten 6.9 Erdölraffinerie 302
Kasten 6.10 Deepwater Horizon 304
Kasten 7.1 Zement, Beton und Mörtel 318
Kasten 7.2 Glas 321
Kasten 7.3 Keramik 323
Kasten 7.4 Asbest: Vom gefragten Rohstoff zur Altlast 327
Kasten 7.5 Füllstoffe 328

1 Einführung



Massives Erz mit Galenit (grau) und Chalkopyrit (messingfarben). Grube Friedrich-Christian, Wildschapbach (Schwarzwald). © F. Neukirchen, Sammlung Markl / Tübingen.

Der Verbrauch an mineralischen Rohstoffen ist in den letzten Jahrzehnten immer schneller gestiegen, nicht zuletzt aufgrund des rapiden Wirtschaftswachstums in Ländern wie China, Indien und Brasilien. Erdöl und Erdgas sind weiterhin die wichtigsten Energieträger, die weltweit Motoren und Turbinen antreiben, zugleich ist Erdöl der wichtigste Rohstoff für die Herstellung von Kunststoffen, diversen Medikamenten und anderen Produkten der chemischen Industrie. Metalle sind ebenso wenig aus unserer Welt wegzudenken. Ob in Form von Stahlträgern oder Kupferdrähten, im Tresor eingeschlossenen Goldbarren oder zur Schau gestelltem Silberschmuck, Platin in Katalysatoren, Tantal in elektronischen Kondensatoren, wir nutzen Metalle überall und auf die vielfältigste Weise. Zugleich sind durch immer neue Hightech-Anwendungen Namen von Elementen in aller Munde, die noch vor Kurzem ein Schattendasein am Rand des Periodensystems führten.

Doch die Ressourcen sind begrenzt und der Aufwand, neue Lagerstätten ausfindig zu machen und zu erschließen, nimmt zu. Damit erlangt die Frage, wie Lagerstätten entstehen und wo sie zu finden sind, immer mehr Bedeutung. Zwar ist uns, entgegen so mancher pessimistischer Prognose, bisher noch kein Rohstoff ausgegangen, doch bei einigen kritischen Rohstoffen könnte es durchaus einmal notwendig werden, nach Alternativen zu suchen.

Erz (engl. *ore*) ist ein Mineralgemenge, das aus ökonomischem Interesse abgebaut werden kann.
Lagerstätte (engl. *mineral deposit*): Ein Vorkommen von Erz wird als Lagerstätte bezeichnet.

Zum Glück sind die Stoffe, aus denen unsere Erde besteht, nicht homogen verteilt. Bei der Entstehung von Lagerstätten geht es

F. Neukirchen, G. Ries, *Die Welt der Rohstoffe*,
DOI 10.1007/978-3-662-48242-1_1, © Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2016

um die Prozesse, die zu einer wirtschaftlich nutzbaren Anreicherung der betreffenden Elemente geführt haben. So unterschiedlich die gesuchten Metalle sind, so unterschiedlich sind die Prozesse der Fraktionierung.

Eine besonders einfache und dennoch effektive Fraktionierung ist die Ablagerung von Goldnuggets und Goldflittern durch einen Fluss. Im Verlauf des Flusses ändert sich die Strömungsgeschwindigkeit, im Wasser transportierte Partikel werden dabei nach Größe und Dichte sortiert abgelagert. Gold wird an bestimmten Stellen bevorzugt abgelagert und bildet dort sogenannte Goldseifen (► Abschn. 5.9). Mit einer Waschpfanne oder mit Chemikalien können wir es schließlich aus dem Sand trennen. Ein anderer sedimentärer Prozess ist die Verdunstung, die zur Ablagerung von Evaporiten (► Abschn. 5.7) wie Salz und Gips führt. In diesen kann auch Lithium angereichert sein, ein besonders gut lösliches Alkalimetall, das in Akkus Verwendung findet. Nicht nur die Sedimentation, sondern auch die Verwitterung (► Abschn. 5.10) kann zur Bildung von Lagerstätten führen. Dabei geht es vor allem um jene Elemente, die bei der chemischen Verwitterung zurückbleiben, während alle löslichen Stoffe ausgelaugt werden.

Sehr viele Lagerstätten gehen auf hydrothermale Prozesse zurück (► Kap. 4): In heißem Wasser wurden bestimmte Stoffe gelöst und an anderer Stelle wieder ausgefällt. Das kann an einer heißen Quelle am Meeresboden sein, in Gesteinsporen oder feinen Rissen oder entlang einer Verwerfung. In anderen Fällen wurde der Platz durch gleichzeitiges Auflösen des Gesteins geschaffen, oder es kam zu einem Stoffaustausch zwischen Wasser und Gestein. In hydrothermalen Systemen können sehr unterschiedliche chemische Reaktionen ablaufen und sehr unterschiedliche Minerale gebildet werden. Entsprechend vielgestaltig sind die hydrothermal gebildeten Lagerstättentypen.

Ein weiterer wichtiger Prozess der Fraktionierung ist Magmatismus (► Kap. 3), denn beim Aufschmelzen und beim anschließenden Kristallisieren kommt es zu einer starken Fraktionierung zwischen Schmelze und Gestein. Die Anzahl an magmatischen Lagerstättentypen ist relativ übersichtlich, es sind aber einige Giganten darunter. Auch als erster Fraktionierungsschritt für die anschließende Bildung von hydrothermalen oder sedimentären Lagerstätten ist Magmatismus nicht zu unterschätzen. Hier zeigt sich bereits, dass die Klassifizierung von Lagerstätten nicht immer leicht ist (► Kasten 1.1).

Die Entstehung von Erdöl, Erdgas und Kohle wiederum geht ursprünglich auf Lebewesen zurück, gefolgt von einer Reihe geologischer Prozesse, die in ► Kap. 6 besprochen werden.

Kasten 1.1 Das Problem der Klassifizierung von Lagerstätten

Es gibt keine zwei Lagerstätten, die sich gleichen. In jedem Einzelfall fanden unterschiedliche Prozesse nacheinander statt und das passierte unter wechselnden Bedingungen. Das macht die Klassifikation schwierig, egal wie viele »Schubladen« man zum Einordnen hernimmt. Es gibt immer einige Beispiele, die herausfallen oder die am besten in die Mitte zwischen zwei »Schubladen« gehören. Selbst die gröbste Einteilung, nämlich in magmatische, hydrothermale und sedimentäre Lagerstätten, ist problematisch, da es auch hier fließende Übergänge gibt. Entsprechend gibt es unzählige Ansätze zur Klassifikation und es darf nicht verwundern, wenn ein Vorkommen von unterschiedlichen Autoren jeweils in eine andere »Schublade« geschoben wird.

Aus ökonomischer Sicht mag es naheliegend sein, die Lagerstätten nach ihren Metallen zu gruppieren. Aus geologischer Sicht hat sich das jedoch nicht bewährt, es macht höchstens Sinn, die ökonomisch wichtigsten Metalle als zusätzliches Detail anzugeben. Wir sprechen dann zum Beispiel von »Blei-Zink-Gängen« oder »hochsulfidierten epithermalen Gold-Silber-Adern«.

Wesentlich attraktiver ist es natürlich, Lagerstätten nach den wichtigsten Prozessen ihrer Entstehung zu gruppieren. Es gibt nur zwei Nachteile: Zum einen ist dabei immer Interpretation im Spiel und die Einteilung könnte sich bei weiterer Forschung ändern. Zum anderen braucht es immer eine Gewichtung, welcher der beteiligten Prozesse am wichtigsten ist.

Hinzu kommt, dass häufig ganz unterschiedliche Lagerstättentypen aus ein und demselben Magma oder ein und demselben hydrothermalen Wasser entstehen können. Diese Typen kommen daher häufig gemeinsam vor, obwohl sie in unterschiedliche »Schubladen« gehören. Man könnte die genetisch zusammengehörigen Vorkommen zusammenfassen, doch dann wird es einige Typen geben, die mehrfach genannt werden müssen. Zum selben Ergebnis käme man bei dem Versuch, die Lagerstätten nach der plattentektonischen Situation zu sortieren. Manche Autoren legen großen Wert auf das Gestein, in dem die Erze vorkommen (z. B. sedimentgebunden), andere wiederum mehr auf die Form der Erzkörper (z. B. Adern, Brekzien, versprengt im Gestein) oder den unmittelbaren Prozess der Ausfällung (z. B. Imprägnation, Verdrängung).

Es bleibt eine weitere Möglichkeit, nämlich die Einteilung anhand von wichtigen Prototypen, zum Beispiel »Zypern-Typ VMS«, »Carlin-Typ« oder »Mississippi-Valley-Typ«. Ganz davon abgesehen, dass man beliebig viele Prototypen definieren kann, ist es im Einzelfall oft schwierig zu entscheiden, ob eine Lagerstätte eher dem einen oder dem anderen Typ entspricht. Der Vorteil ist, dass ein einziges Schlagwort schon ein komplexes System beschreibt, das genetische Modell eingeschlossen. Ein interessantes zweidimensionales Schema, das die ökonomische Anreicherung der jeweiligen Metalle mit den wichtigsten Prozessen kombiniert, wird von Dill (2010) vorgeschlagen, aber er muss natürlich jeden Lagerstättentyp, in dem mehr als ein Metall vorkommt, entsprechend häufig besprechen.

Wirklich durchgesetzt hat sich kein Klassifikationssystem. In der Regel wird ein Mix aus allem verwendet, so auch in diesem Buch. Man sollte sich dabei im Einzelfall weniger Gedanken um die Abgrenzung unterschiedlicher Typen machen, sondern vielmehr darüber, welche Prozesse bei der Entstehung abgelaufen sind. Ein Blick auf die Gemeinsamkeiten unterschiedlicher Lagerstättentypen kann dabei hilfreich sein.

Selbstverständlich entstehen auch heute neue Lagerstätten, im Vergleich zu unserem Verbrauch ist die Neubildung aber schlicht vernachlässigbar. In der Regel geht es in der Geologie um Zeiträume, die sich der menschlichen Vorstellung entziehen, um Jahrmillionen. So lange will sicher niemand auf eine neue Lagerstätte warten, wir sind also auf die endlichen Vorkommen angewiesen, die sich im Lauf der Erdgeschichte gebildet haben, ohne durch Erosion wieder zu verschwinden.

1.1 Was ist ein Erz?

Erz (engl. *ore*) ist ein Mineralgemenge beziehungsweise ein Gestein, das aus ökonomischem Interesse abgebaut werden kann – wobei es in der Regel um die Gewinnung von Metallen geht. Der Begriff umfasst also nicht nur die Erzminerale selbst, wie zum Beispiel Chalkopyrit, Sphalerit, Magnetit, sondern auch die jeweiligen Gesteine, die mehr oder weniger hohe Anteile dieser Minerale enthalten. Was gewinnbringend ist, hängt natürlich von der aktuellen Marktlage und auch von technologischen Entwicklungen ab.

Wie hoch der Metallgehalt sein muss, ist je nach Metall sehr unterschiedlich. Eisenerz enthält oft mehr als 50 % Eisen, bei Zink und Blei sind es nur wenige Prozent des jeweiligen Metalls. Bei Kupfer und Nickel geht es schon bei 0,5 % los, bei Gold reichen schon 0,0001 %. Werden mehrere Metalle aus dem Erz gewonnen, dürfen die Werte entsprechend niedriger liegen. Der Gehalt des wirtschaftlich interessanten Metalls im Erz wird Erzgrad (engl. *ore grade*) genannt. Doch nicht nur der Metallgehalt spielt eine Rolle für die Bauwürdigkeit einer Lagerstätte, sondern auch, wie leicht das Metall durch Aufbereitung und Verhüttung aus dem Erz gewonnen werden kann (siehe ▶ Abschn. 1.15, ▶ Abschn. 1.16). Außerdem von Bedeutung sind die Größe einer Lagerstätte (solche mit großer Tonnage lohnen sich auch, wenn sie einen geringen Erzgrad haben) sowie die Kosten des Abbaus (z. B. durch günstigen Tagebau oder teure tiefe Schächte). »*Cut-off-grade*« ist der Mindestgehalt, bei dem sich ein Abbau einer bestimmten Lagerstätte gerade noch lohnt, alles darunter (das »Armerz«) ist streng genommen kein Erz, auch wenn Metalle daraus gewonnen werden können. Das unbrauchbare Nebengestein wird »taubes Gestein« genannt.

Der **Erzgrad**, also der Gehalt des wirtschaftlich interessanten Metalls, wird in Gewichtsprozent, bei sehr kleinen Gehalten meist als Gramm pro Tonne angegeben. Dabei gilt: 1 g / t = 1 ppm = 0,0001 %.

Nur wenige Metalle und Halbmetalle kommen in der Natur in elementarer Form, also gediegen, vor: Platin, Gold, Silber, Kupfer, Quecksilber, Antimon, Arsen und sehr selten ein paar andere. Die Edelmetalle Gold und Platin kommen sogar bevorzugt gediegen vor, während die anderen meist in Form von Verbindungen auftreten. Die Metalle müssen also aus anderen Mineralen gewonnen werden. Die wichtigsten Erzminerale sind Sulfide (für Kupfer, Zink, Blei, Silber, Nickel, Molybdän) und Oxide beziehungsweise Hydroxide (für Eisen, Mangan, Aluminium, Chrom, Titan, Zinn, Uran, Niob, Tantal). Silikatminerale sind bis auf wenige Ausnahmen (Beryll, Spodumen, Zirkon, Eudialyt, Garnierit und so weiter) nicht als Erz geeignet, weil bei den meisten aggressive Chemikalien eingesetzt werden müssen, um sie aufzulösen – und für die meisten Metalle stehen leichter zu verarbeitende Minerale zur Verfügung. Im Gegensatz dazu lassen sich Karbonate (Malachit, Azurit, Siderit, Cerussit, Smithsonit, Magnesit) gut verarbeiten. Sie kommen jedoch meist nur in begrenzter Menge vor und haben im Vergleich zu entsprechenden Oxiden oder Sulfiden einen geringeren Metallgehalt. Da das beim Verhütten aus dem Erz freigesetzte Kohlendioxid (CO_2) die Reduktion behindert, werden die Karbonate in der Regel zunächst durch Erhitzen in Oxide umgewandelt (Kalzinierung).

Erze aus anderen Mineralgruppen wie Arsenide, Arsenate, Wolframate oder Vanadate kommen in der Regel nur untergeordnet in geringer Menge vor, können aber lokal von wirtschaftlicher Bedeutung sein. Ein Sonderfall sind die Seltenerdelemente (SEE), die vorwiegend aus den Mineralen Monazit (SEE-Phosphat) und Bastnäsit (SEE-Fluorokarbonat) gewonnen werden. Lithium und Zink lassen sich sogar aus entsprechendem Salzwasser gewinnen, das man als »flüssiges Erz« ansehen muss (siehe ▶ Abschn. 5.7.2 und ▶ Kasten 4.29).

Üblicherweise enthält Erz nicht nur interessante Erzminerale, sondern auch unbrauchbare Minerale wie Quarz, Feldspat, Kalzit, Baryt und Fluorit, die nach Möglichkeit vor der Verhüttung abgetrennt werden. Von den Bergleuten werden sie als »Gangart« bezeichnet. Heutzutage sind manche Gangarten selbst gefragte Rohstoffe (▶ Abschn. 7.14).

Oft können aus einem Erz mehrere Metalle gewinnbringend gewonnen werden. Das wirtschaftlich bedeutendste Metall ist dabei selten das mit dem höchsten Gehalt. Bei vielen Sulfidlagerstätten zum Beispiel ist Eisen das häufigste Metall (etwa in Pyrit, Pyrrhotin, Arsenopyrit und Chalkopyrit enthalten), es landet jedoch im Abfall.

Eine ganze Reihe von Metallen wird nur als Nebenprodukt gewonnen. Das betrifft vor allem seltene beziehungsweise in geringer Menge verbrauchte Metalle, auch wenn es sich um wichtige Hightech-Anwendungen handelt. Bei diesen fallen Angebot und Nachfrage oft weit auseinander, was stark schwankende und zuweilen extrem hohe Preise bewirkt.

Ein Erzvorkommen wird Lagerstätte (engl. *mineral deposit*) genannt. Ob eine Lagerstätte abbauwürdig ist, hängt neben den erzielbaren Rohstoffpreisen natürlich auch von den Kosten des Abbaus, von den Erschließungskosten (Infrastruktur) und von der Größe der Lagerstätte ab. ▶ Kasten 1.2 stellt einige wichtige Begriffe vor.

Kasten 1.2 Stratiform, syngenetisch, epigenetisch, schichtgebunden ...

Syngenetisch ist eine Lagerstätte, deren Erze gleichzeitig mit dem Gestein entstanden, das sie umgibt. Zum Beispiel Seifenlagerstätten (▶ Abschn. 5.9), BIF (▶ Abschn. 5.2), LMI (▶ Abschn. 3.3). Auch SEDEX (▶ Abschn. 4.17) und VMS (▶ Abschn. 4.16) sind weitgehend syngenetisch, es kommt bei diesen aber auch zur Verdrängung von älterem Gestein.
Diagenetisch ist eine Lagerstätte, die entstand, während ein lockeres Sediment zu einem festen Gestein verfestigt wurde. Sie ist sozusagen beinahe syngenetisch. Zum Beispiel Kupferschiefer (▶ Abschn. 5.1) und bestimmte Zonen in SEDEX.
Epigenetisch ist eine Lagerstätte, bei der Erze innerhalb von älterem Nebengestein entstanden sind. Dies trifft auf die meisten hydrothermalen Lagerstätten zu (Adern, Gänge, Verdrängungen, Imprägnation, Metasomatose; siehe ▶ Kap. 4).

Stratiform ist eine schichtförmige Lagerstätte, die parallel zu den Gesteinsschichten (also konkordant) liegt. Sie kann dabei syngenetisch oder epigenetisch sein. Zum Beispiel Kohleflöze (▶ Abschn. 6.1), massive Erze in SEDEX-Lagerstätten (▶ Abschn. 4.17).
Schichtgebunden *(stratabound)* ist eine Lagerstätte, die sich nur in einer bestimmten Gesteinsschicht befindet. Dabei kann sie stratiform sein (z. B. SEDEX, ▶ Abschn. 4.17), unregelmäßig geformt (z. B. viele sandsteingebundene Lagerstätten, ▶ Abschn. 4.13) oder auch diskordant die betreffende Schicht durchschneiden (z. B. Chimneys, ▶ Abschn. 4.8). Sie kann syngenetisch, diagenetisch oder epigenetisch sein.
Diskordant ist eine Lagerstätte, wenn sie Gesteinsschichten durchschneidet, insbesondere Gänge und Adern, Explosionsbrekzien.

1.2 Ausgewählte Erzminerale

1.2.1 Sulfide

Chalkopyrit (Kupferkies)
$CuFeS_2$ (■ Abb. 1.1)

Kristallsystem	tetragonal
Farbe	gold- bis messinggelb mit Grünstich
Glanz	Metallglanz
Strichfarbe	schwarz, grünlich schwarz

Der Kupfergehalt beträgt 35 %. Das wichtigste Kupfererz bildet meist massive Aggregate. Es kommt in vielen Typen von Sulfidlagerstätten vor. Hydrothermal häufig zusammen mit Bornit und Pyrit (▶ Kasten 1.3), in magmatischen Sulfidlagerstätten mit Pentlandit und Pyrrhotin (FeS).

Bornit (Buntkupferkies)
Cu_5FeS_4 (■ Abb. 1.2)

Kristallsystem	orthorhombisch
Farbe	bronze- bis kupferfarben, läuft bunt an
Glanz	Metallglanz
Strichfarbe	grauschwarz

Der Kupfergehalt beträgt 63 %. Häufiges Kupfererz, bildet massive Aggregate. Kommt oft zusammen mit Chalkopyrit als primäres Erz vor.

Abb. 1.1 Chalkopyrit auf Quarz. Grube Silberwiese, Oberlahr (Westerwald). © Monika Günther / Archiv Mineralogische Sammlungen der TU Berlin.

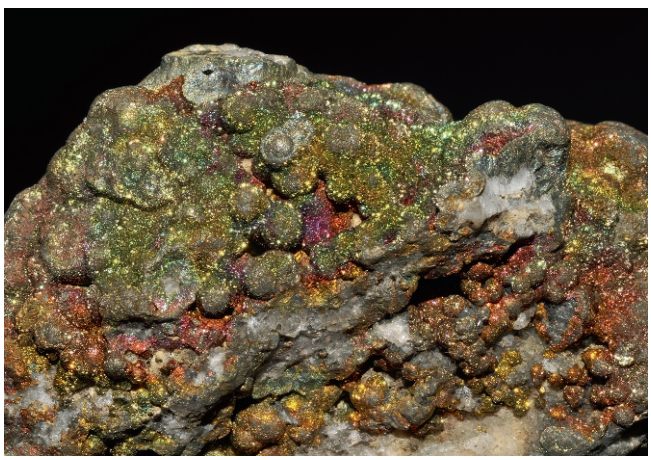


Abb. 1.2 Bornit mit typischen Anlauffarben. Mexiko. © Géry Parent/ Wikimedia.

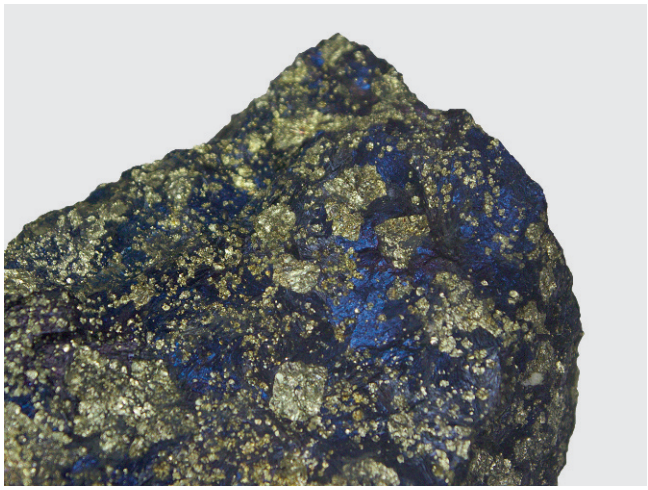


Abb. 1.3 Covellin und Pyrit. Von Cuka Dulkan bei Bor (Serbien). © F. Neukirchen / Mineralogische Sammlungen der TU Berlin.

Covellin (Kupferindig)
CuS (Abb. 1.3)

Kristallsystem	hexagonal
Farbe	dunkelblau
Glanz	halbmetallisch
Strichfarbe	bläulich schwarz

Kommt oft in kleinen Mengen als sekundäres Mineral vor, hat einen Kupfergehalt von 66 %.

Chalkosin (Kupferglanz)
Cu_2S (Abb. 1.4)

Kristallsystem	monoklin
Farbe	bleigrau, stahlgrau, matt und dunkel anlaufend
Glanz	Metallglanz auf frischem Bruch, matt anlaufend
Strichfarbe	grauschwarz

Wichtiges Kupfererz, mit einem Kupfergehalt von 80 %. Kommt vor allem in der Zementationszone von Kupferlagerstätten vor.

Tennantit-Tetraedrit (Fahlerz)
Tennantit $Cu_{12}[S|As_4S_{12}]$
Tetraedrit $Cu_{12}[S|Sb_4S_{12}]$ (Abb. 1.5)

Kristallsystem	kubisch
Farbe	stahlgrau, grünlich bis bläulich
Glanz	fahler Metallglanz
Strichfarbe	grauschwarz, rötlich grau

Es gibt eine komplette Mischungsreihe zwischen dem Antimon- und dem Arsenendglied. Können hohe Gehalte an Fe, Zn, Ag und Hg haben. Silbergehalt oft im Prozentbereich, in Freibergerit bis zu 18 %. Wichtiges Kupfer- und Silbererz.

Enargit
Cu_3AsS_4

Kristallsystem	orthorhombisch
Farbe	grau, grauschwarz
Glanz	blendeartiger Metallglanz
Strichfarbe	schwarz

In hydrothermalen Gängen, insbesondere im Andenraum.

Abb. 1.4 Chalkosin. Mammoth Mine, Revier Mount Isa-Cloncurry, Queensland (Australien). © Rob Lavinsky / iRocks.com.

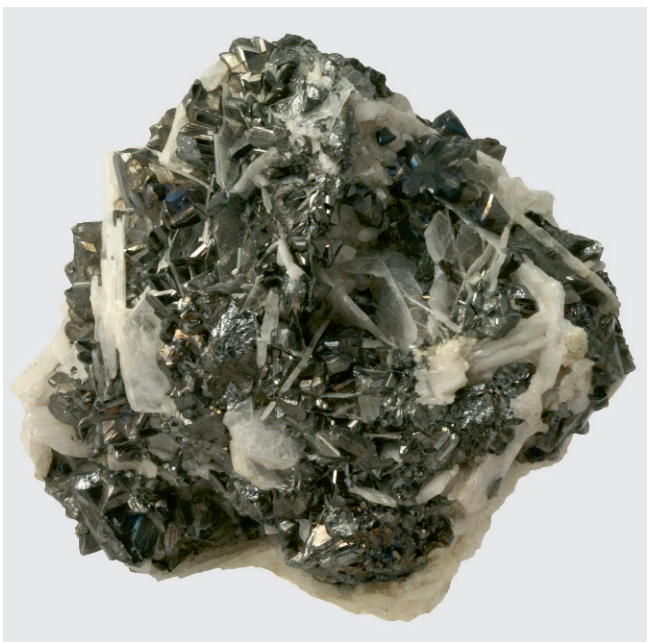


Abb. 1.5 Fahlerz. Grube Wenzel, Oberwolfach (Schwarzwald). © F. Neukirchen, Sammlung Markl / Tübingen.

Pentlandit
$(Ni, Fe)_9S_8$

Kristallsystem	kubisch
Farbe	bronzegelb
Glanz	Metallglanz
Strichfarbe	schwarz

Wichtigstes Nickelerz. Häufig als Entmischungslamellen in Pyrrhotin (FeS) oder in Aggregaten mit Pyrrhotin. Oft zusammen mit Chalkopyrit.

Galenit (Bleiglanz)
PbS (Abb. 1.6)

Kristallsystem	kubisch
Farbe	bleigrau
Glanz	Metallglanz
Strichfarbe	grauschwarz

Wichtigstes Bleierz. Hat meist einen Silbergehalt von 0,01–0,3 %, manchmal auch mehr, was ihn aufgrund seiner Häufigkeit zu einem wichtigen Silbererz macht. Häufig in hydrothermalen Sulfidlagerstätten zusammen mit Sphalerit. Oft gut ausgebildete Kristalle: Würfel, Kombinationen aus Würfel-, Oktaeder-, Rhombendodekaederflächen.

Sphalerit (Zinkblende)
ZnS (Abb. 1.7)

Kristallsystem	kubisch
Farbe	gelb (»Honigblende«), braun, rot, ölgrün, schwarz
Glanz	Diamantglanz
Strichfarbe	gelblich bis dunkelbraun

Das Zinksulfid ist durchsichtig bis kantendurchscheinend. Es kommt häufig in hydrothermalen Lagerstätten zusammen mit Galenit vor. Kristalle insbesondere Tetraeder und Rhombendodekaeder. Oft hoher Eisengehalt und dann dunkel gefärbt und opak. Eisenfreier Sphalerit ist gelb und durchsichtig (»Honigblende«). Schalenblende ist ein braunes, schalenförmiges Aggregat aus Sphalerit und Wurtzit (ebenfalls ZnS). Sphalerit enthält meist auch Mangan, Kadmium und in Spuren Indium, Gallium, Tellur und Germanium.

Abb. 1.6 Galenit auf Siderit und Quarz. Von Neudorf bei Harzgerode (Harz). © Rob Lavinsky / irocks.com.

Abb. 1.7 Sphalerit (»Honigblende«) von Santander (Spanien). © F. Neukirchen / Mineralogische Sammlungen der TU Berlin.

1.2.2 Oxide und Hydroxide

Chromit
$FeCr_2O_4$ (Abb. 1.8)

Kristallsystem	kubisch
Farbe	schwarz, bräunlich schwarz
Glanz	Metallglanz bis halbmetallischer Glanz
Strichfarbe	dunkelbraun

Ein Mineral der Spinellgruppe. Wichtigstes Chromerz, siehe ▶ Kasten 3.8.

Magnetit
Fe_3O_4 (Abb. 1.9)

Kristallsystem	kubisch
Farbe	schwarz, grau
Glanz	Metallglanz
Strichfarbe	schwarz

Sehr häufiges Mineral, in vielen Gesteinen enthalten. Wichtiges Eisenerz, zuweilen aufgrund des hohen Titangehalts wichtiges Titanerz. Mineral der Spinellgruppe mit zwei- und dreiwertigem Eisen: $Fe^{2+}(Fe^{3+})_2O_4$. Magnetisch.

Abb. 1.8 Chromit (»Kokardenerz«) aus einer podiformen Chromlagerstätte (Fundort unbekannt). © Andrew Silver, USGS.

Abb. 1.9 Schöne Magnetitkristalle in Oktaederform sind weniger in Eisenlagerstätten als in metamorphen Gesteinen zu finden. Diese Kristalle stammen aus einem Serpentinit bei Zermatt, Schweiz. © F. Neukirchen.

Abb. 1.10 Hämatit. Fibbia, Gotthard, Schweiz. © Rob Lavinsky / iRocks.com.

Hämatit

Fe_2O_3 (Abb. 1.10)

Kristallsystem	trigonal
Farbe	rötlich, grau bis schwarz
Glanz	Metallglanz
Strichfarbe	kirschrot

Kristalle oft schuppig bis tafelig (»Eisenglimmer«). Häufig sind nierige Aggregate mit stark glänzender Oberfläche (Roter Glaskopf, ▶ Kasten 4.21). Wichtiges Eisenerz.

Abb. 1.11 Ilmenit von Løvjomås, Froland bei Arendal (Norwegen). © F. Neukirchen / Mineralogische Sammlungen der TU Berlin.

Ilmenit

$FeTiO_3$ (Abb. 1.11)

Kristallsystem	trigonal
Farbe	schwarz, braunschwarz, stahlgrau
Glanz	auf frischem Bruch Metallglanz, sonst matt
Strichfarbe	schwarz, fein zerrieben dunkelbraun

Wichtiges Titanerz.

Pyrolusit

β-MnO_2 (Abb. 1.12)

Kristallsystem	tetragonal
Farbe	dunkelgrau
Glanz	Metallglanz
Strichfarbe	schwarz

Wichtigstes Manganerz. Auch als Schwarzer Glaskopf (▶ Kasten 4.21).

Abb. 1.12 Pyrolusit. Gremmelsbach bei Triberg (Schwarzwald). © F. Neukirchen, Sammlung Markl / Tübingen.

Kassiterit (Zinnstein)

SnO_2 (Abb. 1.13)

Kristallsystem	tetragonal
Farbe	schwarz, schwarzbraun, gelbbraun
Glanz	blendeartiger Diamantglanz, Fettglanz
Strichfarbe	gelb bis fast farblos

Wichtigstes Zinnerz. Kristalle tafelig, nadelig (Nadelzinn), Bipyramiden. Braune schalige Aggregate (Holzzinn). In Zinngraniten und hydrothermalen Lagerstätten, auf Seifen. Im Erzgebirge wurden die Kristalle als Graupen bezeichnet.

Abb. 1.13 Kassiterit (Zwilling, sogenannte »Visiergraupe«). Cínovec (Zinnwald), Erzgebirge (Tschechien). © Monika Günther / Archiv Mineralogische Sammlungen der TU Berlin.

Abb. 1.14 Goethit (Brauner Glaskopf). Grube Rossbach, Siegerland. © Bernd Kleeberg / Archiv Mineralogische Sammlungen der TU Berlin.

Uraninit (Pechblende)
UO_2 bis U_3O_8

Kristallsystem	kubisch, Kristallgitter oft durch Strahlung zerstört
Farbe	schwarz
Glanz	Fettglanz bis Metallglanz
Strichfarbe	bräunlich schwarz

Stark radioaktiv. Der Urangehalt sinkt mit zunehmendem Alter durch radioaktiven Zerfall.

Goethit (Nadeleisenerz, Brauner Glaskopf)
α-FeOOH (Abb. 1.14)

Kristallsystem	orthorhombisch
Farbe	schwarzbraun bis hellgelb
Glanz	Metallglanz, Seidenglanz, erdig
Strichfarbe	braun, gelbbraun

Entsteht häufig bei der Verwitterung von Sulfidlagerstätten. Auch als Brauner Glaskopf. Erdige gelbe Massen, die aus unterschiedlichen Eisenhydroxiden bestehen, werden als Limonit bezeichnet.

Gibbsit
γ-$Al(OH)_3$

Kristallsystem	monoklin
Farbe	farblos, weiß, grau
Glanz	Glasglanz, Perlmuttglanz
Strichfarbe	weiß

Zusammen mit anderen Mineralien ein Bestandteil von Bauxit (Aluminiumerz). Auch in Laterit enthalten.

Diaspor
α-AlOOH

Kristallsystem	orthorhombisch
Farbe	farblos, weiß, grau, grünlich, rötlich
Glanz	Glasglanz, Perlmuttglanz
Strichfarbe	weiß

Zusammen mit anderen Mineralien ein Bestandteil von Bauxit (Aluminiumerz). Auch in Laterit enthalten.

Abb. 1.15 Malachit. Grube Gottesehre, Urberg (Schwarzwald). © F. Neukirchen, Sammlung Markl / Tübingen.

1.2.3 Karbonate

Malachit
$Cu_2[(OH)_2|CO_3]$ (Abb. 1.15)

Kristallsystem	monoklin
Farbe	grün
Glanz	Glas- oder Seidenglanz
Strichfarbe	hellgrün

Sehr häufig in der Oxidationszone (▶ Kasten 4.16) von Kupferlagerstätten.

Azurit
$Cu_3[(OH)|CO_3]_2$ (Abb. 1.16)

Kristallsystem	monoklin
Farbe	azurblau
Glanz	Glasglanz
Strichfarbe	hellblau

In der Oxidationszone von Kupferlagerstätten.

Siderit (Eisenspat)
$FeCO_3$ (Abb. 1.17)

Kristallsystem	trigonal
Farbe	gelb, braun
Glanz	Glas- oder Perlmuttglanz
Strichfarbe	gelblich weiß

Abb. 1.16 Azurit auf Dolomit. Tsumeb (Namibia). © Bernd Kleeberg / Archiv Mineralogische Sammlungen der TU Berlin.

Abb. 1.17 Siderit. Grube Hoffnung und Segen Gottes, Stollberg (Harz). © Monika Günther / Archiv Mineralogische Sammlungen der TU Berlin.

1.3 Ressourcen, Reserven und Verbrauch

Dass Erze, fossile Energieträger und andere Rohstoffe nur in begrenzter Menge vorhanden sind, ist allgemein bekannt. Es ist aber nahezu unmöglich, die Reichweite eines bestimmten Rohstoffs anzugeben. Immer wieder werden neue Lagerstätten entdeckt, während bei bekannten Lagerstätten die Abschätzung der vorhandenen Erzmenge regelmäßig nach oben oder unten korrigiert werden muss. Steigende Preise oder neue Technologien können zudem Vorkommen profitabel machen, die zuvor als nicht lohnend galten. Langfristig werden Lagerstätten in abgelegenen Gebieten und Vorkommen mit geringem Erzgrad immer wichtiger werden.

Gesicherte Vorkommen, die zur gegebenen Marktlage und Technik profitabel gefördert werden können, werden als Reserven bezeichnet. Der Begriff Ressourcen umfasst hingegen Vorkommen, die nur vermutet werden, und solche, deren Abbau sich derzeit nicht lohnt. Es ist fast die Regel, dass die weltweiten Reserven eines bestimmten Rohstoffs dem Bedarf von nur wenigen Jahrzehnten entsprechen. Das ist noch kein Grund zur Sorge, da sich Ressourcen durch steigende Preise, bessere Technik und fortgesetzte Exploration in Reserven verwandeln. Versorgungsengpässe können trotzdem auftreten, beispielsweise wenn es zu plötzlichen Ausfällen in politisch instabilen Regionen kommt.

Ein weiterer unbekannter Faktor ist der Verbrauch. Besonders massiv steigt der Rohstoffverbrauch in aufstrebenden Ländern wie Brasilien, Indien und allen voran China. Wenn die Infrastruktur eines Landes schnell ausgebaut wird, bedeutet das einen hohen Verbrauch an Stahl, Kupfer und so weiter. Hinzu kommt der Ausbau von Industriezweigen, die Metall verbrauchen und die nicht nur den eigenen Markt beliefern, sondern in alle Welt exportieren. Für viele Metalle ist China schon seit Jahren der größte Verbraucher, mit noch immer schnellen Zuwachsraten. Der Metallverbrauch kann zu einem gewissen Grad in die Zukunft extrapoliert werden, es kommt aber immer wieder zu unvorhersehbaren Abweichungen. Wirtschaftskrisen wie in den Jahren nach der Finanzkrise 2007 führen zu einem Einbrechen der Nachfrage, sinkenden Preisen und daraufhin zu Schließungen von Minen. Ebenso schlagartig können sich technologische Entwicklungen auswirken, insbesondere, wenn weitverbreitete Hightech-Bauteile durch solche mit anderer Zusammensetzung ersetzt werden.

Die geförderte Metallmenge (Abb. 1.19) passt sich so weit wie möglich an den Bedarf an. Ein Problem ist, dass die Produktion nur sehr träge auf eine veränderte Marktlage reagiert. Eine Grube kann zwar relativ schnell stillgelegt werden, wenn sie nicht mehr profitabel ist, aber bei gestiegenen Preisen eine neue Mine zu erschließen, dauert meist ein Jahrzehnt oder mehr. Ganz ähnlich lässt sich die Kapazität bestehender Anlagen nur mit großen Investitionen und baulichen Veränderungen erweitern. Bei niedrigen Preisen wird kaum in die Suche nach neuen Lagerstätten investiert. Steigt der Preis plötzlich, ist das Gegenteil der Fall und möglicherweise gehen nach einem Jahrzehnt so viele neue Minen gleichzeitig in Betrieb, dass der Preis wieder abstürzt und ein Teil wieder geschlossen werden muss. Immerhin sind dann die Reserven vorläufig größer geworden.

Entgegen so mancher pessimistischer Prognose ist noch kein Rohstoff ausgegangen. Die häufig zitierte Studie *Die Grenzen des*

Kasten 1.3 Pyrit

Das goldfarben metallisch glänzende Eisensulfid Pyrit (FeS_2, ◘ Abb. 1.18) ist das mit Abstand häufigste und am weitesten verbreitete Sulfidmineral. In Museen sind oft perfekte Würfel oder Pentagondodekaeder zu sehen, manchmal auch pyritisierte Fossilien oder Tonsteine mit sonnenförmigen Aggregaten. Umgangssprachlich wird Pyrit als Katzengold bezeichnet, die Bergleute nannten ihn Schwefelkies.

Dieses Mineral kann bei sehr variablen Bedingungen in einer Vielzahl von Milieus entstehen. Bei der Verfestigung (Diagenese) von Sedimenten, insbesondere in Tonstein, bildet er sich durch die Wirkung von sulfatreduzierenden Bakterien. Unter diesen Bedingungen tritt er oft zusammen mit Markasit auf, der dieselbe Zusammensetzung in einem anderen Kristallgitter hat (orthorhombisch).

Pyrit kommt auch in fast allen hydrothermalen Lagerstättentypen vor und ist nicht selten das dominierende Mineral (z. B. bei manchen SEDEX-Lagerstätten, ► Abschn. 4.17, und in bestimmten Zonen von VMS-Lagerstätten, ► Abschn. 4.16). Schließlich gibt es auch magmatisch gebildeten Pyrit, insbesondere in mafischen Intrusionen, wo er untergeordnet zusammen mit dem schwefelärmeren Pyrrhotin (FeS) vorkommen kann.

Tatsächlich kann Pyrit immer entstehen, wenn ausreichend Fe^{2+} und S^{2-} vorhanden sind – unabhängig von der Temperatur. Entsprechend sind reduzierte Bedingungen die wichtigste Voraussetzung. Außerdem muss ein hydrothermales Fluid zumindest leicht, besser stark sauer sein.

Allerdings kann ein Fluid gleichzeitig an mehreren Metallen übersättigt sein, zum Beispiel neben Eisen auch an Kupfer oder Arsen, sodass Chalkopyrit ($CuFeS_2$) oder Arsenopyrit (FeAsS) oder andere Minerale gebildet werden. Je nachdem, wie die Verhältnisse der ausgefällten Metalle sind, kommen diese zusammen mit Pyrit oder mit anderen Sulfiden vor. Die Folge ist, dass Pyrit in hydrothermalen Systemen oft sehr früh und sehr spät gebildet wird, unterbrochen von der Kristallisation anderer Sulfide.

Manchmal enthält Pyrit mikroskopisch kleine Goldkörner, das »Katzengold« ist in diesem Fall tatsächlich ein Golderz. Als Eisenerz ist Pyrit aus heutiger Sicht ungeeignet. Er kann nur verhüttet werden, wenn er in einem ersten Schritt durch Rösten in Eisenoxid verwandelt wird, was große Mengen an umweltschädlichem SO_2 freisetzt. Da ist es einfacher, gleich Oxide (Magnetit, Hämatit) zu verwenden. Trotzdem wird Pyrit abgebaut und geröstet, allerdings in erster Linie, um Schwefelsäure zu produzieren. Dies hat jedoch keine große Bedeutung mehr, da Schwefelsäure auch bei der Verhüttung anderer Sulfide als Nebenprodukt hergestellt werden kann, insbesondere bei der Kupferproduktion.

Historisch spielte Pyrit zumindest in manchen Regionen eine Rolle in der frühen Eisenproduktion. Noch wichtiger war Pyrit in der Frühgeschichte durch eine andere Eigenschaft: Schlägt man einen anderen Stein (z. B. einen Feuerstein) dagegen, gibt es Funken, mit denen ein Feuer entfacht werden kann. Pyrit ist auch schuld am sauren Regen: Stein- und Braunkohle enthält etwas Pyrit und andere Schwefelverbindungen, die beim Verbrennen oxidiert werden. Das freigesetzte SO_2 löst sich in kondensierten Wassertröpfchen zu Schwefelsäure. Ganz ähnlich läuft die Verwitterung von Pyrit und anderen Sulfiden ab. Daher sammelt sich in aufgegebenen Bergwerken oft ein extrem saures Grubenwasser an, in dem nur spezielle Mikroorganismen überleben können. Darunter sind einige, wie *Acidithiobacillus ferrooxidans*, deren Stoffwechsel auf der Oxidation von Sulfiden beruht, was die Verwitterung beschleunigt.

Auf den ersten Blick ist vielleicht verwirrend, dass der Schwefel in Pyrit scheinbar die Oxidationsstufe –1 hat und nicht, wie es eigentlich sein sollte, –2. Das liegt daran, dass jeweils zwei S^{2-} eine kovalente Verbindung eingehen. Im Kristallgitter wechselt sich also Fe^{2+} mit hantelförmigen $(S\text{-}S)^{2-}$ ab.

Abb. 1.18 Pyrit (FeS_2). © F. Neukirchen.

Abb. 1.19 Entwicklung der weltweiten Metallproduktion in den letzten zwei Jahrzehnten (man beachte unterschiedliche Maßstäbe). a) Eisen im geförderten Erz, weltweite Stahlproduktion, Stahlproduktion in China und primäres Aluminium aus der Verhüttung. Bei beiden Metallen ist Recycling von Bedeutung. b) und c) Metallgehalt im weltweit geförderten Erz für Kupfer, Zink, Blei, Zinn, Nickel, Chrom, Mangan, Molybdän, Wolfram, Vanadium und Lithium. Nur ein Teil davon wird zu reinem Metall verhüttet, Teile gehen als Erz in die Stahlerzeugung oder direkt an die chemische Industrie. d) Produktion ausgewählter Edel- und »Hightech-Metalle«. Gold, Platin, Palladium und Tantal: Minenproduktion. Indium und Gallium: Nebenprodukte (Raffination). Daten: USGS Minerals Yearbooks.

Wachstums beispielsweise, die 1972 vom Club of Rome vorgestellt wurde, ging davon aus, dass viele Rohstoffe bei dem angenommenen exponentiellen Wachstum nach wenigen Jahrzehnten erschöpft seien, was bekanntlich nicht eingetreten ist. Relativ wahrscheinlich ist allerdings, dass bestimmte Rohstoffe in Zukunft deutlich teurer werden, wenn leicht zu erreichende Vorkommen erschöpft sind und daher der Aufwand der Produktion erheblich größer wird. Zum Teil kann dies durch Verbesserungen in der Technologie von Abbau, Aufbereitung und Verhüttung ausgeglichen werden.

Generell ist davon auszugehen, dass ein Rohstoff nicht nach konstanter oder steigender Produktion plötzlich komplett erschöpft ist, sondern dass ab einem bestimmten Zeitpunkt die Jahresproduktion nicht mehr gesteigert werden kann und danach langsam zu sinken beginnt. Erdöl ist ein Rohstoff, der schon heute als knapp anzusehen ist und das Erreichen des »Peak Oil« (▶ Abschn. 6.6) ist bereits absehbar – wobei manche glauben, er sei bereits überschritten, während andere uns noch einige Jahrzehnte geben. Selbst die eher optimistische BGR (Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe) ging in ihrer Energiestudie 2009 davon aus, dass nach 2035 keine Steigerung der Ölproduktion (unkonventionelles Öl eingeschlossen) mehr möglich sein wird. In der Folgestudie von 2012 ist diese Aussage nicht mehr zu finden – aufgrund neuer Ölfunde, und weil bereits deutlich mehr unkonventionelles Öl gefördert wurde, als man angenommen hatte. Trotzdem ist davon auszugehen, dass nahezu alle günstig zu fördernden Ölvorkommen schon seit Langem bekannt sind und Neufunde nur mit hohen Kosten gewonnen werden können. Das billige Öl wird uns wirklich bald ausgehen. Andere fossile Energieträger wie Gas und Kohle stehen in deutlich größerer Menge zur Verfügung. Phosphat ist ein weiterer knapper Rohstoff, bei dem bald der Peak erreicht sein könnte (▶ Abschn. 5.8).

Problematisch sind auch Elemente, die keine eigenen Lagerstätten bilden und nur als Nebenprodukte beim Bergbau auf andere Metalle gewonnen werden. Dazu zählen wichtige Hightech-Metalle wie Germanium, Indium und Gallium. Germanium und Indium werden fast nur aus Zinkerz gewonnen, Gallium fast ausschließlich aus Aluminiumerz. Ihre Produktion hängt daher von der Förderrate des jeweiligen Hauptmetalls ab, ansonsten können höhere Kapazitäten lediglich durch eine Verbesserung der Aufbereitung und Raffination erreicht werden. Sie zählen zu den Rohstoffen, die derzeit als kritisch gelten (▶ Kasten 1.4).

Wenn für die Produktion von Metallen immer geringere Erzgrade ausgebeutet werden, bedeutet das, dass zur Erzeugung derselben Metallmenge größere Tagebaue notwendig sind und zugleich größere Mengen an Material auf Halden und in Schlammteichen gelagert werden müssen. Die Auswirkungen auf die Umwelt werden somit zunehmen.

1.4 Rohstoffmarkt

An Börsen wie dem New York Mercantile Exchange (NYMEX), dem London Metal Exchange (LME) und dem Londoner ICE Futures wird eine Auswahl an Rohstoffen gehandelt: Erdöl, die wichtigsten Industriemetalle wie Aluminium, Kupfer, Nickel, Zink und Zinn sowie Edelmetalle wie Gold, Silber, Platin und Palladium. Neben dem Spot-Markt hat das Termingeschäft mit Futures eine große Bedeutung, das zur Absicherung vor unerwünschten Preisentwicklungen dienen soll.

Rohöl kann von unterschiedlicher Qualität und Zusammensetzung sein, daher sind an den Börsen verschiedene Ölsorten im Handel. Am wichtigsten sind die Sorten Brent (aus der Nordsee) und WTI (West Texas Intermediate), an deren Preis sich auch der Preis anderer Rohölsorten orientiert. Während der Ölpreis weltweit nahezu gleich ist (von Transportkosten und Subventionen abgesehen), gibt es bei Erdgas regionale Märkte mit großen Unterschieden. In manchen Ländern ist der Gaspreis an den Ölpreis gekoppelt (Ölpreisbindung).

Die wichtigsten Handelsplätze für Edelmetalle sind nicht die Börsen, sondern der London Bullion Market und der London Platinum and Palladium Market, wo diese als Barren »über den Ladentisch« zwischen Produzenten, Banken, Händlern und Verbrauchern aus aller Welt gehandelt werden. Dabei wird ein- oder zweimal täglich ein Fixpreis vereinbart, zu dem möglichst viele Transaktionen abgewickelt werden.

Ein großer Teil des Rohstoffhandels findet abseits der Börsen durch direkte Verträge zwischen Hersteller und Verbraucher sowie über Zwischenhändler statt, wobei sich der Preis an den Börsen orientiert. Die fünf größten Rohstoffhändler, alle mit Sitz in der Schweiz, haben zusammen einen Umsatz, der ähnlich hoch ist wie das Sozialprodukt der Schweiz. Insbesondere der größte, Glencore, steht immer wieder wegen Menschenrechtsverletzungen und Korruption in Kritik.

Die übrigen Metalle werden nicht frei gehandelt, sie kommen nur über langfristige Lieferverträge direkt vom Hersteller oder über Zwischenhändler in Umlauf. Einige davon werden nicht in

Kasten 1.4 Kritische Rohstoffe

Einer Reihe von Rohstoffen kommt wirtschaftsstrategisch eine wichtige Rolle zu, weil sie für Hightech-Anwendungen unabdingbar sind, auch wenn die verbrauchte Menge im Vergleich zu den Massenmetallen sehr gering ist. Bei manchen kommt hinzu, dass sie nur in wenigen Ländern produziert werden, was im Fall von politisch instabilen Regionen zu unvorhersehbaren Ausfällen und Versorgungsengpässen führen kann. Welche Rohstoffe als kritisch gelten, hängt also nicht nur von den vorhandenen Ressourcen, sondern auch von politischen Entwicklungen und technologischen Neuerungen ab. Auf einer 2010 von der Europäischen Union veröffentlichten Liste werden 14 kritische Rohstoffe aufgezählt: Antimon, Beryllium, Fluorit, Gallium, Germanium, Grafit, Indium, Kobalt, Magnesium, Niob, die Platingruppenelemente, die Seltenerdelemente, Tantal und Wolfram.

speziellen Minen abgebaut, sondern fallen als Nebenprodukte beim Abbau eines bestimmten Metalls an. Damit ist die Angebotsseite an die Produktionsbedingungen eines anderen Rohstoffs gekoppelt, auf Änderungen in der Nachfrage kann höchstens durch eine Optimierung in der jeweiligen Aufbereitung und Verhüttung reagiert werden, mit entsprechenden Auswirkungen auf den Preis. Andere Metalle wie Tantal und die Seltenerdmetalle werden in so geringen Mengen produziert und verbraucht, dass wenige Minen einen guten Teil der Weltproduktion ausmachen. Es kommt daher leicht zu Engpässen oder Überkapazitäten, was sich in Form stark schwankender Preise bemerkbar macht.

Der USGS (United States Geological Survey) kommt in seiner Analyse (Papp et al. 2008) zu dem Schluss, dass die Rohstoffpreise durch eine Vielzahl von Faktoren gesteuert werden: durch Kriege und Rezessionen, durch den Zusammenbruch der Sowjetunion und den wirtschaftlichen Aufstieg Chinas, durch Steuerpolitik, Wechselkurse, technologische Entwicklungen und Streiks, Minenschließungen und neu eröffnete Anlagen. Betrachtet man die langfristigen Trends verschiedener Rohstoffpreise, dann fällt zunächst auf, dass sie enormen Schwankungen unterliegen. Hin und wieder kam es zu Spitzen mit einem schnellen Anstieg, gefolgt von einem raschen Absturz, wobei der Spitzenpreis nicht selten ein Vielfaches des Ausgangspreises betrug. In der Mitte des 20. Jahrhunderts waren die Fluktuationen deutlich geringer als zu Beginn und Ende des Jahrhunderts. Weiterhin fällt auf, dass die Preise der meisten Rohstoffe langfristig gestiegen sind. Am extremsten war der Anstieg in den Jahren vor 2008 – er beförderte fast alle Metalle auf ihr historisches Preismaximum, bevor die Rezession in Folge der Finanzkrise zu einem starken Rückgang führte. Seither haben sich die meisten Preise wieder auf einem relativ hohen Niveau eingependelt.

Etwas anders sehen die Zahlen aus, wenn man die Inflation aus den Preisen herausrechnet. Die Kurven pendeln dann noch immer stark, aber meist auf einem nahezu gleichbleibenden Niveau. Aluminium war inflationsbereinigt zu Beginn des 20. Jahrhunderts sogar um ein Vielfaches teurer als heute, bei anderen Metallen blieb der extreme Anstieg vor 2008 innerhalb der historischen Schwankungen. Bei der Interpretation dieser Zahlen muss man natürlich vorsichtig sein, weil steigende Rohstoffpreise direkt an den Verbraucher weitergegeben werden und sich somit als Inflation auswirken, die dann wieder herausgerechnet wird. Es ist also kaum möglich, aus den Preisen (ob nominal oder inflationsbereinigt) abzulesen, ob ein Rohstoff knapper wird und wie sich der größere Aufwand der Förderung in den Produktionskosten niederschlägt beziehungsweise wie sich die Höhe der notwendigen Investitionen im Rohstoffsektor im Vergleich zur Gesamtwirtschaft entwickelt.

Gold ist übrigens dabei als ganz normaler Rohstoff anzusehen, allerdings mit dem Unterschied, dass Spekulationen sich stärker auf die Preisschwankungen auswirken, was vor allem an dem Mythos liegt, es handle sich um eine sichere Anlage.

Während stark schwankende Preise bei allen Rohstoffen Möglichkeit zur Spekulation bieten, ist sowohl die Minenindustrie als auch die Metall verarbeitende Industrie an einer möglichst planbaren Preisentwicklung interessiert. Selbst wenn ein Monopolist im Spiel ist, strebt dieser in der Regel an, dass sich Angebot und Nachfrage nach Möglichkeit decken. Lagerbestände können Abweichungen von Produktion und Verbrauch zumindest zeitweise ausgleichen. Führt wachsende Nachfrage zu einem steigenden Preis, können immer mehr Vorkommen ausgebeutet werden, die sich zuvor nicht gelohnt haben – wobei es wie gesagt einige Zeit dauert, bis neue Anlagen in Produktion gehen, was zu Engpässen führen kann.

Gerade Monopolisten können ihre Stellung nicht unbedingt zu ihren Gunsten ausnutzen. Sie haben eine enorme Produktionskapazität, was die Kosten der Produktion senkt, aber möglicherweise für ein Überangebot auf dem Markt sorgt und damit den Preis drückt. Das bootet zwar die Konkurrenz aus, sorgt aber auch nicht für hohe Gewinne. Im Fall von Tantal war die Mine Wodgina (Australien), die zuvor 50 % der Weltproduktion lieferte, 2009 nicht mehr rentabel, weil der Preis des Metalls während der wirtschaftlichen Rezession mangels Nachfrage abgestürzt war. Das Wegfallen ihrer enormen Kapazität führte natürlich wieder zu einem steigenden Preis. Zum chinesischen Monopol auf Seltenerdelemente siehe ▶ Kasten 1.5.

Ein wichtiger Punkt ist, dass die Produktionskosten bei den verschiedenen ausgebeuteten Vorkommen sehr unterschiedlich sind. Bei manchen winken hohe Profite, bei vielen anderen können gerade noch die laufenden Kosten erwirtschaftet werden. Das liegt zum einen natürlich an den geologischen Verhältnissen wie Erzgrad, Größe der Lagerstätte und Tiefe des Abbaus, aber auch an Transportkosten, Löhnen, Umweltauflagen, Wechselkursen und so weiter. In diesem Sinn hängt der Preis nicht nur mit Angebot und Nachfrage zusammen, sondern auch mit den durchschnittlichen Produktionskosten aller aktiven Minen, die zusammen eine weltweite Kapazität ermöglichen, mit der sich die Nachfrage decken lässt.

1.5 Wo suchen und wie?

Hin und wieder finden Geologen zufällig eine neue Lagerstätte, während sie eigentlich etwas anderes suchen. Das spektakulärste Beispiel ist die 1975 in Australien entdeckte riesige Kupfer-Uran-Lagerstätte Olympic Dam (▶ Kasten 4.20) in einer bis dahin nicht als Bergbaurevier bekannten Gegend. Das sind jedoch Ausnahmen und im Allgemeinen wird die Prospektion mit großem Aufwand betrieben, um erschöpfte Minen zu ersetzen und den steigenden Bedarf zu decken. Doch wo sollte man am besten suchen, in einer Gegend, in der bereits viele Lagerstätten bekannt sind, oder lieber dort, wo noch niemand gesucht hat?

Prospektion: Suche nach unbekannten Lagerstätten.
Exploration: Prospektion und genauere Untersuchung potenzieller Lagerstätten.

Die zweite Möglichkeit, die »*grassroots exploration*«, hat eine sehr geringe Erfolgsquote, wie beim Lotto gibt es hin und wieder einen Volltreffer. Hier müssen wir uns Geologen und Glücksritter vorstellen, die systematisch ein großes Gebiet durch-

Kasten 1.5 Seltene Erden – der Weg zu Chinas Monopol

Mit rund 95 % der Weltförderung hat China quasi ein Monopol bei den Seltenen Erden erreicht (Braune 2008, Margonelli 2009). Abgebaut wird dort nicht nur die riesige Seltenerd-Lagerstätte Bayan Obo (► Kasten 3.16) sondern auch andere SEE-Karbonatite (► Abschn. 3.10) und Ionenabsorptionstone (► Abschn. 5.11.4). Das Monopol ist durchaus als problematisch anzusehen, denn diese Elemente sind für diverse Produkte aus der Unterhaltungs- und Telekommunikationstechnologie ebenso essenziell wie für die Nutzung erneuerbarer Energiequellen und die sogenannte »Energiewende« (► Abschn. 2.5). Nun sind ja die Seltenen Erden nicht so selten, wie es ihr Name suggerieren mag. Wie kommt es also, dass die Welt hinsichtlich dieser Rohstoffgruppe von einem chinesischen Monopol abhängig wurde? Auch wenn die Minerale der Seltenen Erden nicht so selten sind, gibt es doch ein kleines Problem mit ihnen. Was nämlich durchaus selten ist, sind wirtschaftlich abbaubare Vorkommen. Die Minerale der Seltenen Erden enthalten sehr häufig Uran und Thorium und diese radioaktiven Inhaltsstoffe verursachen Probleme. Sie müssen abgetrennt und anschließend in Abraumhalden und Tailings gelagert werden. Und da kann es zu großen Problemen kommen, wie das Beispiel Bukit Merah in Malaysia zeigt. Hier hat vor 20 Jahren eine Raffinerie für Seltene Erden die Böden und das Wasser kontaminiert. Die Folgen sind eine deutlich erhöhte Krebsrate in der betroffenen Region und bis heute dauernde Aufräumarbeiten (Consumer Association of Penang 2013, Bradsher 2011). Die Erze der großen amerikanischen Mine Mountain Pass (► Abschn. 3.10) sind mäßig radioaktiv. Hierdurch wurde das Vorkommen auch 1949 entdeckt, als zwei Geologen mit einem geliehenen Geigerzähler nach Uranerz suchten (Anonymus 2013). Bis 1989 war diese Mine der Hauptproduzent für Seltene Erden (Margonelli 2009). Allerdings hatte schon Deng Xiaoping 1992 die Wichtigkeit dieser Elemente erkannt und die Position Chinas bei den Seltenen Erden mit der des Nahen Ostens in Sachen Erdöl verglichen (Anonymus o. D.). In den 1990er-Jahren begann China die Welt mit billigen SEE-Metallen zu versorgen, wodurch die Preise zum Teil deutlich von 11 700 $ pro Tonne 1992 auf 7430 pro Tonne 1996 fielen. Dies führte dazu, dass die USA und auch andere Länder zunehmend auf die Importe aus China setzten und ihre eigenen Reserven vernachlässigten. Für Minen wie Mountain Pass, die zu den Preisen der chinesischen Anbieter nicht produzieren konnten, war dieser Preiskampf ohne politische Unterstützung ruinös. Hinzu kamen die steigenden Kosten für Umweltauflagen, die in den USA deutlich strenger waren als in China. Nach einer Serie von Unfällen im Jahr 1998, bei der größere Mengen radioaktiven Abwassers in den Ivanpah Dry Lake gelangten, wurde die Mine 2002 geschlossen.

Ab 2005 stiegen die Preise für Seltene Erden an, als China dazu überging, die Exporte zu beschränken. Im Folgejahr und verstärkt ab 2010 wurden die chinesischen Exporte erneut limitiert (Jacoby & Jiang 2010). Andere Nationen sahen sich hierdurch von der Zufuhr wichtiger Rohstoffe abgeschnitten und klagten bei der Welthandelsorganisation dagegen.

Um die Abhängigkeiten und die daraus entstehenden wirtschaftlichen Zwänge zu reduzieren, setzte eine hektische Betriebsamkeit in Sachen Seltene Erden ein. Die Mountain Pass Mine wurde 2008 von einem neu gegründeten Konsortium unter dem alten Namen Molycorp aufgekauft und begann 2013 erneut mit der Produktion. Auch in anderen Ländern, besonders in denen mit einer entsprechenden Industrie, wurden verschiedene SEE-Projekte ins Leben gerufen. Als Beispiele genannt seien hier nur Deutschland (DRAG 2013, Nestler 2013) mit dem Vorkommen in Storkwitz (► Kasten 1.8), Australien, wo das bereits seit 1988 bekannte Vorkommen am Mount Weld (► Abschn. 5.11.4) zu den vermutlich reichsten SEE-Vorkommen der Welt gezählt wird (Utter 2010) und wo der Abbau bereits beginnt, und Japan, das in seinen Hoheitsgewässern nach den begehrten Rohstoffen fahndet (Germis & Nestler 2013).

streifen. Manche suchen etwas Bestimmtes, etwa Goldkörner in einem Fluss, andere haben die Augen für alles Auffällige offen, das auf Rohstoffe aller Art hinweisen könnte. Größere Unternehmen treten dabei in der Regel erst dann auf den Plan, wenn bereits Erze gefunden wurden und es um die Beurteilung der vorhandenen Erzmenge und der Wirtschaftlichkeit geht. Ob es sich dann tatsächlich lohnt, das Vorkommen abzubauen, ist dann noch immer nicht gesagt.

Die erste Möglichkeit ist also vielversprechender. Da die jeweiligen erzbildenden Prozesse meist in einer größeren Region gewirkt haben, sind in der Nähe einer Lagerstätte oft weitere zu finden. Daher wird in bekannten Bergbaurevieren intensiv gesucht, wobei mit geophysikalischen Methoden auch Vorkommen entdeckt werden können, die nicht an der Oberfläche sichtbar sind. Praktischerweise ist in den Regionen oft schon eine entsprechende Infrastruktur vorhanden, was sowohl die Exploration als auch den späteren Abbau günstiger macht.

Ebenfalls sehr vielversprechend ist die weltweite Suche nach Gebieten, die eine ähnliche Geologie aufweisen wie die entsprechenden bekannten Bergbaureviere. Es ist gut möglich, dass dort Lagerstätten vom selben Typ gefunden werden können.

Während man früher einfach an der Erdoberfläche nach »Erzausbissen« oder Alterationszonen suchen konnte, sind solche leicht aufzuspürenden Lagerstätten kaum noch vorhanden. Daher müssen wir Methoden anwenden, die Hinweise auf in der Tiefe versteckte Vorkommen geben (»blinde Lagerstätte«).

Eine wichtige Grundlage für die erfolgreiche Prospektion bildet ein umfassendes Wissen über den gesuchten Lagerstättentyp einschließlich eines genetischen Modells. Davon ausgehend wird ein Explorationsmodell entwickelt, das tektonische Strukturen, die passenden Gesteine und entsprechende geophysikalische und geochemische Parameter umfasst. Welche der in den folgenden Abschnitten vorgestellten Methoden dann sinnvollerweise bei der Suche angewandt werden, hängt vom Typ der ge-

Kasten 1.6 Erzmikroskopie

Die Untersuchung von Erzen mit einem Mikroskop wird immer seltener durchgeführt, sie kann jedoch sehr hilfreich sein, um beispielsweise das Gefüge zu interpretieren und die zeitliche Abfolge von Mineralvergesellschaftungen zu bestimmen. Dieses Wissen ist nicht nur wichtig, um die Genese der Lagerstätte zu verstehen, sondern auch, um eine geeignete Methode für die Aufbereitung zu finden. Da fast alle Erze opak sind, kann man natürlich kein Durchlichtmikroskop verwenden, sondern nur ein Auflichtmikroskop. Leider sehen sich die meisten Erzminerale dabei sehr ähnlich und man muss auf minimale Farbunterschiede in leichten Pastelltönen achten.

Kasten 1.7 Bergrecht

Wem gehört eine Lagerstätte? Diesbezüglich gibt es in verschiedenen Ländern unterschiedliche Traditionen und Gesetzgebungen. Das deutsche Bergrecht geht auf die Tradition der Bergfreiheit zurück, nach der alle unterirdischen Rohstoffe herrenlos sind, also weder dem Staat noch dem Grundeigentümer gehören. Der Staat regelt jedoch, wer diese Schätze heben darf, und kassiert entsprechende Steuern oder in früheren Zeiten den Bergzehnt.
Nach einer im Mittelalter verbreiteten Form des Bergrechts, dem Bergregal, waren alle Rohstoffe Eigentum des Kaisers, Königs oder Landesherren. Dieser konnte die Abbaurechte verleihen und erhielt dafür den Bergzehnt. Auch heute gibt es Länder, deren Rohstoffe in Staatsbesitz sind, was insbesondere bei Erdöl verbreitet ist.
In den Ländern des Commonwealth und in den USA sind alle unter einem Grundstück liegenden Rohstoffe Eigentum des Grundstückseigentümers, wobei im Commonwealth Gold und Silber ausgenommen sind und als Staatsbesitz gelten. In den USA hat der Staat einen Vorbehalt auf strategisch wichtige Rohstoffe. Bei Lagerstätten auf öffentlichem Land kann für ein Claim eine jährliche Pacht entrichtet werden.
In Frankreich und einigen weiteren Ländern gehören die oberflächennahen Rohstoffe dem Grundstückeigentümer, die tieferen dem Staat.

suchten Lagerstätte ab, aber auch von den lokalen Gegebenheiten.

Bei der Erkundung fallen riesige Datenmengen an. Daraus die wichtigsten Informationen zu suchen, ist so aufwendig, dass viele Geowissenschaftler vor allem mit »Data-Mining« beschäftigt sind, mit dem Versuch, durch statistische Methoden und ausgefeilte Algorithmen möglichst viele Informationen aus den Daten zu gewinnen. Für eine räumliche Zuordnung und Interpretation der Daten werden Geoinformationssysteme (GIS) verwendet, außerdem kommt in vielen Bereichen entsprechende Spezialsoftware zum Einsatz.

In großen Gebieten können zunächst durch Fernerkundung (engl. *remote sensing*) passende Orte (*prospects*) gesucht werden, an denen die entsprechenden Parameter zutreffen und an denen sich eine genauere Untersuchung lohnt. Mit geophysikalischen Methoden, einer genaueren Kartierung, anhand von Gesteinsproben (▶ Kasten 1.6) und ersten Bohrungen wird dann untersucht, ob es sich potenziell um ein wirtschaftlich interessantes Vorkommen handelt (*pre-feasability study*). Ist das der Fall, folgen detailliertere Untersuchungen (*evaluation*) mit dem Ziel, die räumliche Größe und den Erzgehalt als Planungsgrundlage für den Abbau möglichst genau zu bestimmen. Auch die gebirgsmechanischen Eigenschaften des Gesteins müssen bekannt sein. Wichtig ist auch die Entscheidung, ob nur besonders reichhaltige und entsprechend lukrative Zonen abgebaut werden sollen oder auch Zonen mit geringem Erzgrad, deren Ausbeutung eigentlich nicht profitabel ist. Oft muss außerdem in Experimenten ermittelt werden, wie man das Erz am besten aufbereiten kann. All diese Ergebnisse fließen in die Wirtschaftlichkeitsstudie (*feasability study*) ein – zusammen mit anderen Faktoren wie dem Marktpreis des betreffenden Rohstoffs, dem Ausbau der Infrastruktur und den Umweltauflagen. Abgebaut wird natürlich nur, wenn die Studie zu dem Ergebnis kommt, dass dies profitabel ist. Von der Entdeckung einer Lagerstätte bis zum Beginn der Produktion vergeht typischerweise mehr als ein Jahrzehnt. Zur Frage, wem die Lagerstätte gehört, siehe ▶ Kasten 1.7.

1.6 Fernerkundung

Mit Satelliten und Flugzeugen werden Bilder und geophysikalische Daten gesammelt, mit denen riesige Gebiete auf potenzielle Lagerstätten abgesucht werden können. Das funktioniert am besten in ariden und semiariden Gebieten, während in Gebieten mit dichter Vegetation die Möglichkeiten eingeschränkt sind. Mit entsprechenden Geräten ausgestattete Flugzeuge oder Hubschrauber ermöglichen eine detaillierte Untersuchung, die speziell auf die jeweiligen Erfordernisse abgestimmt, aber auch mit entsprechenden Kosten verbunden ist. Entsprechend haben Satelliten den Vorteil, dass bereits auf eine große Menge vorhandener Daten zurückgegriffen werden kann.

Bereits durch eine einfache Interpretation von Luft- und Satellitenbildern können tektonische Strukturen kartiert werden. Da Verwerfungen und vor allem deren Kreuzungen als Aufstiegsweg für Magmen oder hydrothermale Lösungen dienen können, sind Lagerstätten meist entlang von tektonischen Strukturen aufgereiht.

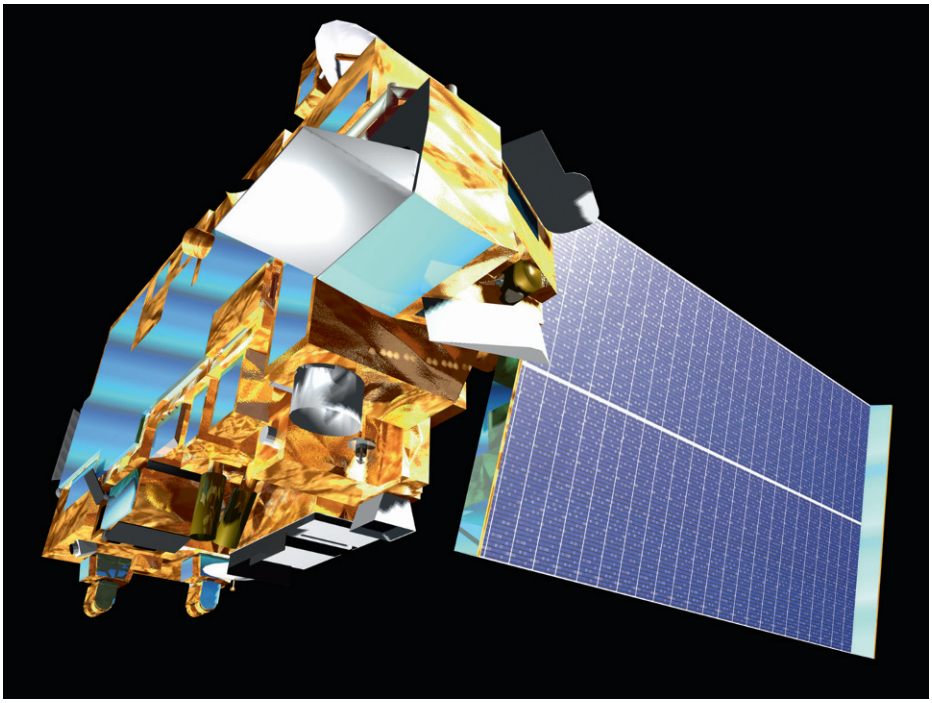


Abb. 1.20 Der Ende 1999 von der NASA gestartete Satellit Terra trägt das japanische Instrument ASTER (Advanced Spaceborne Thermal Emission and Reflection Radiometer), dessen Daten häufig für die Exploration verwendet werden. © NASA.

Deutlich mehr bietet die multispektrale Fernerkundung (Van der Meer et al. 2012, Brandmeier 2010, Rowan & Mars 2003, Yamaguchi & Naito 2003, Sabins 1999). Dabei geht es um die von der Erdoberfläche abgegebene Strahlung, eine Mischung aus reflektiertem Licht und solchem, das ein wenig in die Materie eingedrungen ist und Teile seines Spektrums durch Absorption verloren hat. Entsprechende Daten haben zunächst die Landsat-Satelliten (vor allem mit dem Landsat Thematic Mapper) geliefert, seit dem Start des Satelliten Terra Ende 1999 wird vor allem auf die Daten des in Japan gebauten Instruments ASTER zurückgegriffen (◘ Abb. 1.20). Im Prinzip geht es um etwas Ähnliches wie bei einem Foto: Bei einem digitalen Foto besteht jedes Pixel aus drei Kanälen, Rot, Grün und Blau (RGB), deren Helligkeitswerte die Farbe festlegen. Die drei Kanäle entsprechen drei Wellenlängen, die zwar nur kleine Ausschnitte aus dem Lichtspektrum darstellen, aber ausreichend sind, um von unserem Auge als Farbe wahrgenommen zu werden. Bei der multispektralen Erkundung wird stattdessen die elektromagnetische Strahlung in einer ganzen Reihe von Kanälen mit bestimmter Wellenlänge registriert, und zwar nicht nur im Bereich von sichtbarem Licht, sondern auch für Infrarot. ASTER hat drei Kanäle im Bereich von sichtbarem Licht und nahem Infrarot (»VNIR«), sechs Kanäle im kurzwelligen Infrarot (»SWIR«) und fünf Kanäle im langwelligen Infrarot (»TIR«), wobei die Wellenlängen der Kanäle für unsere Zwecke günstig gewählt sind. Es gibt auch Geräte, die stattdessen den interessanten Bereich des Spektrums mit einer großen Zahl von Kanälen mehr oder weniger kontinuierlich abdecken (»hyperspektral«). Bisher werden diese vor allem von Flugzeugen aus eingesetzt, weil bei Satelliten die große Datenmenge und das Rauschen noch zum Problem werden, sie dürften aber in Zukunft wichtiger werden.

Das Licht wird von verschiedenen Mineralen unterschiedlich absorbiert. Dabei wirken sich insbesondere Übergangsmetalle wie Eisen und Hydroxylgruppen (OH^-) aus. Daher können wir auf Falschfarbenbildern (◘ Abb. 1.21), die aus geeigneten Kanälen zusammengesetzt wurden, einen Eindruck bekommen, welche Minerale beziehungsweise Gesteine an der Erdoberfläche liegen. Die einfachste Möglichkeit wäre, den RGB-Kanälen eines Monitors je einen Kanal des Sensors zuzuordnen, bessere Ergebnisse bekommt man jedoch, wenn geeignete Kanäle vorher dividiert werden (*ratio images*). In Kombination mit einer entsprechenden Feldarbeit vor Ort lassen sich damit schnell detaillierte geologische Karten erstellen.

Mit mathematischen Verfahren wie der Hauptkomponentenanalyse (engl. PCA) oder der Berechnung sogenannter Mineral-Indizes (MI) können aus den Daten sogar Karten erstellt werden, die Gebiete mit einem hohen Gehalt bestimmter Minerale hervorheben. Mit den ASTER-Daten können zum Beispiel Pixel für Pixel, allerdings mit einer gewissen Unsicherheit, Tonminerale (z. B. Kaolinit und Illit), Glimmer, Chlorit, verschiedene Eisenoxide, Karbonate (z. B. Kalzit, Dolomit) und Sulfate (z. B. Alunit, Baryt) unterschieden werden. Im Einzelfall sollte man das Ergebnis aber vor Ort überprüfen.

Mit noch komplexeren Algorithmen und einer entsprechenden Kalibrierung kann das gemessene Spektrum für jedes Pixel mit einer ganzen Datenbank von Spektren unterschiedlicher Minerale verglichen werden, was zum Teil sogar eine quantitative Abschätzung des Mineralgehalts ermöglicht. Das funktioniert umso besser, je mehr Kanäle gemessen worden sind.

In Gebieten mit dichter Vegetation ist diese Methode leider stark eingeschränkt. Es ist aber möglich, die Schädigung der

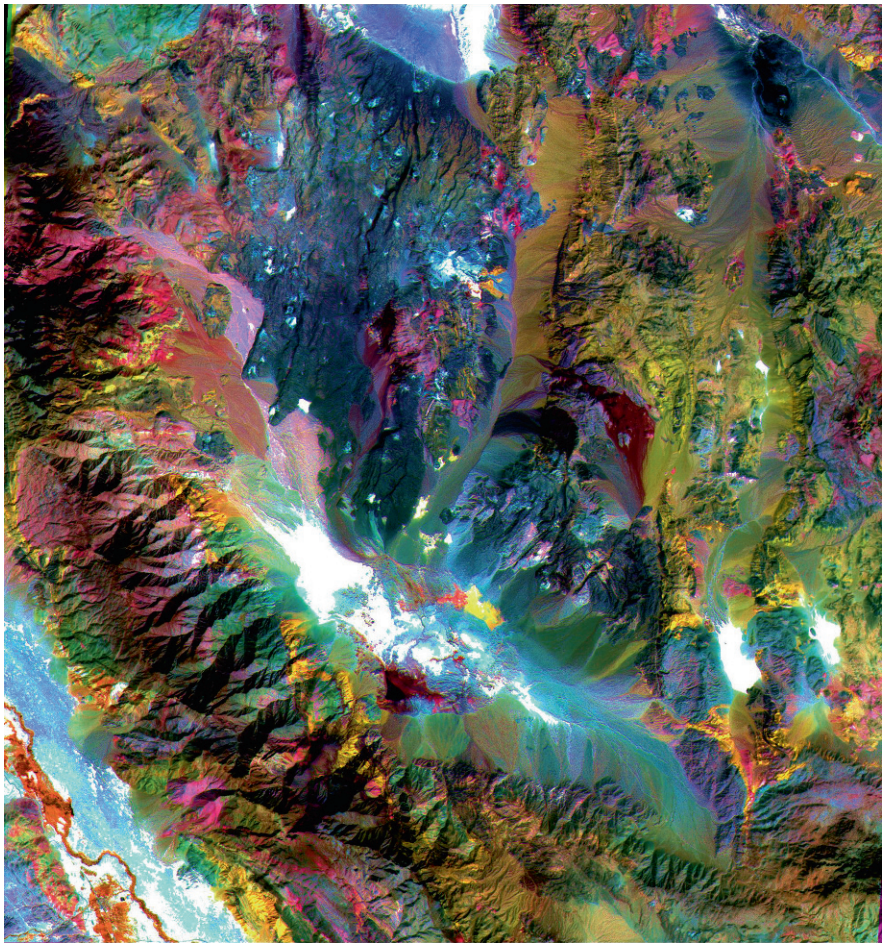


Abb. 1.21 Falschfarbenaufnahme vom Rand des Saline Valleys (Kalifornien) durch ASTER. Die Kanäle 4, 6, 8 aus dem kurzwelligen Infrarot sind als RGB gezeigt. Die Farben sind abhängig von Gehalten an Tonmineralen, Karbonaten und Sulfaten. © NASA, GSFC, MITI, ERSDAC, JAROS und das US/Japanische ASTER-Team.

Vegetation durch Schwermetalle zu kartieren, was wiederum Hinweise auf Lagerstätten geben kann.

Besonders hilfreich ist die multispektrale Fernerkundung bei der Kartierung von hydrothermalen Alterationszonen (▶ Kasten 4.14) in trockenen Gebieten, weil die verschiedenen Typen von Alteration unterschieden werden können. Zwar befindet sich nicht unter jeder Alterationszone auch eine Lagerstätte, aber anhand einer guten Kartierung lässt sich entscheiden, wo man genauer nachsehen sollte. Ein häufig zitiertes Beispiel ist die Kupferlagerstätte Collahuasi in Chile. Schon seit Längerem hatte man dort Kupfer aus hydrothermalen Gängen abgebaut. Bei einer Analyse der Alterationszone, damals noch mit Landsat-Daten, stellte man fest, dass es auf einem großen Gebiet systematisch angeordnete Anomalien gibt. Geophysikalische Methoden haben dann bestätigt, dass in größerer Tiefe eine riesige Kupferporphyr-Lagerstätte (▶ Abschn. 4.4) versteckt war, die heute zu den wichtigsten Kupferminen der Welt zählt.

Es gibt auch einige Beispiele für sehr spezielle Anwendungen. Etwa können natürliche Gas- und Ölaustritte gefunden und interpretiert werden. Für den Salar de Uyuni (▶ Abschn. 5.7.2) konnten die Boratgehalte kartiert werden.

Neben diesen passiven Systemen, bei denen natürliche elektromagnetische Wellen genutzt werden, gibt es auch aktive Systeme, die im folgenden Abschnitt besprochen werden. Einige geophysikalische Methoden können von einem Flugzeug oder Helikopter aus durchgeführt werden und sind damit Teil der Fernerkundung.

1.7 Geophysikalische Exploration

Bei der Suche nach Lagerstätten kann man sich auch eine Reihe physikalischer Parameter zunutze machen, beispielsweise das Magnetfeld, das Schwerefeld, die elektrische Leitfähigkeit und Gammastrahlung. Allerdings hängt es vom Typ der Lagerstätte und von diversen lokalen Gegebenheiten ab, welche Methoden zum Erfolg führen können. Geophysikalische Methoden geben nicht nur Informationen über die Gesteine an der Oberfläche, sondern reichen bis in eine gewisse Tiefe. Gesucht werden vor allem Anomalien, starke Abweichungen von »normalen« Werten, wobei je nach vorhandenen Gesteinen die »normalen« Werte sehr unterschiedlich sein können. Üblicherweise werden mehrere Parameter gleichzeitig gemessen und gemeinsam ausgewertet. Einige können von einem Flugzeug beziehungsweise Helikopter aus gemessen werden (*airborne geophysics*) und sind damit Teil

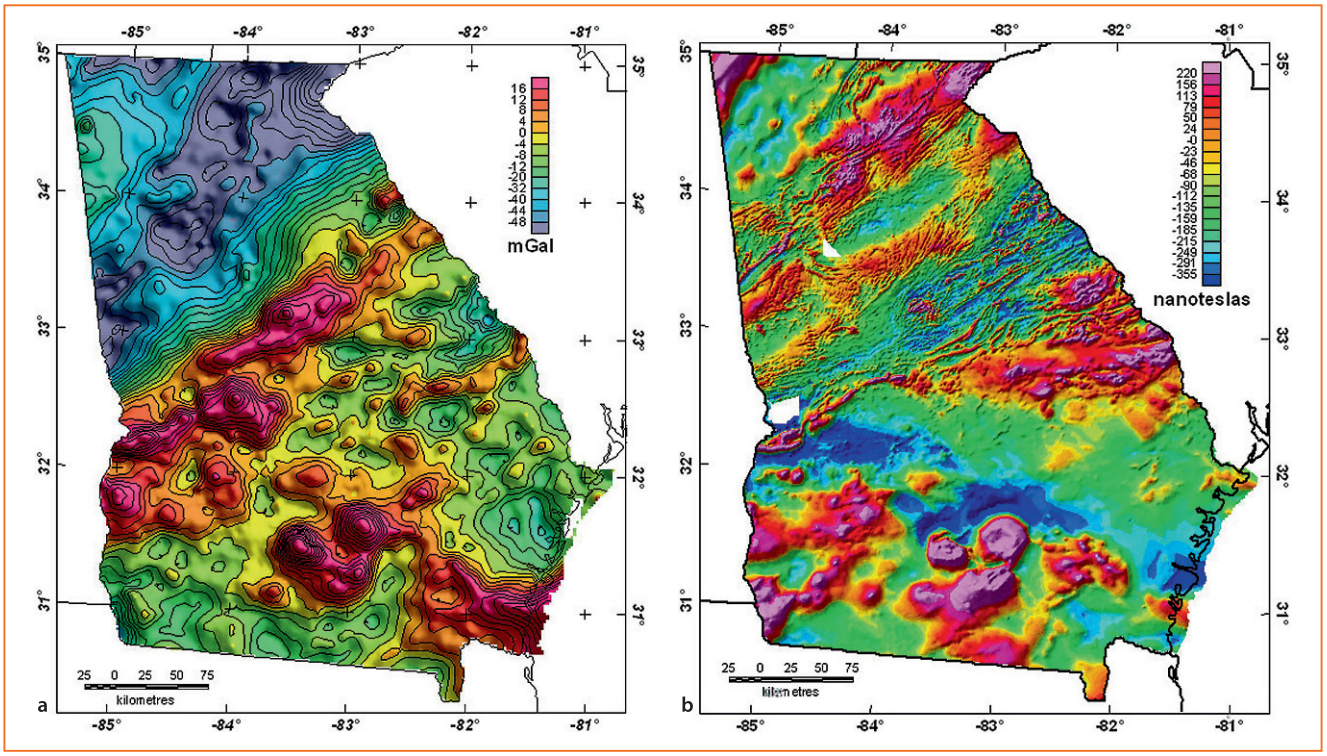


Abb. 1.22 Vom USGS zusammengestellte geophysikalische Daten des US-Bundesstaats Georgia. a) Bouguer-Anomalien zeigen Abweichungen vom »normalen« Schwerefeld der Erde. b) Aeromagnetische Daten für eine Höhe von 305 m über der Erdoberfläche. Die tatsächliche Flughöhe war 150 m, die Daten wurden nachträglich dem nationalen Standard angepasst. Quelle: USGS.

der Fernerkundung. Bei der Suche nach Öl und Gas auf See (*offshore*) kommen geophysikalische Methoden vom Schiff aus zum Einsatz.

Üblicherweise folgen auf die Fernerkundung detaillierte Messungen an der Erdoberfläche. Die rohen Daten lassen sich nur bis zu einem gewissen Grad direkt interpretieren, da beispielsweise die Tiefe eines Erzkörpers, seine Geometrie und die dazwischen liegenden Gesteine große Auswirkungen darauf haben, was an der Oberfläche gemessen wird. Mit komplizierten Algorithmen kann man versuchen, aus den Daten ein dreidimensionales Modell für den Untergrund zu berechnen, das die gemessenen Daten möglichst gut erklärt. Dieser Schritt wird als Inversion bezeichnet. Dabei muss der Computer mit zahlreichen weiteren Annahmen gefüttert werden und es ist entsprechend hilfreich, wenn die lokale Geologie schon mehr oder weniger bekannt ist.

Schließlich können entsprechende Sensoren in Bohrlöcher eingeführt werden, um die Parameter in einem vertikalen Profil zu messen und die Umgebung des Bohrlochs zu erkunden. Dies ermöglicht detaillierte dreidimensionale Modelle, die etwa bei der Abschätzung der Größe der Lagerstätte helfen können. Zum Teil konnten von tiefen Bohrungen aus Lagerstätten in großer Tiefe entdeckt werden, die in den an der Oberfläche gewonnen Daten nicht zu erkennen waren.

Gravimetrie bezeichnet die Messung des Schwerefeldes der Erde. Die Stärke des Schwerefeldes (◘ Abb. 1.22) und damit die Gravitationsbeschleunigung variiert nicht nur mit der geografischen Breite und absoluten Höhe, sondern auch mit dem Relief und mit der Dichte des Untergrunds. Da uns nur Letzteres interessiert, werden die anderen Faktoren aus den Daten herausgerechnet. Die Anomalien in den korrigierten Daten (»Bouguer-Anomalien«) gehen auf Variationen der Dichte im Untergrund zurück und damit auf unterschiedliche Gesteine und deren Geometrie, sowohl in der Erdkruste als auch im Mantel. Die Daten können zum Beispiel auf Erze mit hoher Dichte oder einen Salzstock mit geringer Dichte hinweisen. Gemessen wird aus der Luft, auf dem Boden, auf See oder auch unter Tage in einem Bergwerk. Auch spezielle Satelliten werden inzwischen verwendet.

Eine wichtige Methode ist die **Magnetik** beziehungsweise Magnetometrie. Die Stärke des Magnetfelds der Erde ist je nach geografischer Breite unterschiedlich (31.000 nT am Äquator, 63.000 nT an den Polen) und schwankt auch noch täglich. Davon abgesehen wird es auch von magnetisierbaren Mineralen im Untergrund beeinflusst. Diese entwickeln ein induziertes Magnetfeld, das jenes der Erde überlagert. Am stärksten ist dieser Effekt bei Magnetit (◘ Abb. 1.23) und selbst ein Gestein mit geringem Magnetitgehalt kann bereits einen starken Einfluss auf das gemessene Magnetfeld haben, umso extremer macht sich eine Magnetit-reiche Eisenlagerstätte bemerkbar (▶ Kasten 5.3). In geringerem Maß wirken sich Ilmenit, Hämatit, Pyrrhotin und andere Minerale aus, auch sie können zu starken Anomalien führen, wenn sie in entsprechender Menge vorhanden sind. Die Magnetik ist nicht nur hilfreich, um Eisenlagerstätten zu finden, sondern auch bei der Suche nach anderen Metallen, wenn deren Vorkommen nebenbei Magnetit oder eines der anderen genann-

Abb. 1.23 Magnetitkörnchen an einem Magnet. Bei einem BIF (▶ Abschn. 5.2) in Mauretanien können sie so aus dem Wüstensand gezogen werden. © Thomas Finkenbein.

ten Minerale enthalten. Bei vielen Sulfidlagerstätten, IOCG (▶ Abschn. 4.7) und Skarnen (▶ Abschn. 4.9) ist das der Fall.

Das Magnetfeld kann aus der Luft (Aeromagnetik), auf See, am Boden sowie in Bohrlöchern gemessen werden, was jeweils sehr verschiedene Interpretationsmöglichkeiten bietet. Oft wird nur die Stärke des Feldes gemessen, manchmal auch die Richtung. Messungen aus großer Flughöhe helfen vor allem bei der geologischen Kartierung, während man mit Messungen am Boden oder in geringer Flughöhe auch oberflächennahe magnetisierte Körper von geringer Größe finden kann. Besonders hilfreich ist, wenn die Differenz von in unterschiedlicher Höhe gemessenen Daten berechnet wird. Um bei der Auswertung die zeitlichen Schwankungen des Erdmagnetfelds herauszurechnen, können zusätzlich ortsfeste Bodenstationen betrieben werden.

Mit **elektrischen Methoden** misst man die Leitfähigkeit des Untergrunds oder elektrische Potenziale. Sie sind aufwendiger, da dabei Elektroden (z. B. Stahlstäbe) im Boden platziert werden müssen, wobei die Anordnung je nach Verfahren unterschiedlich ist. Der Abstand zwischen den Elektroden bestimmt die Reichweite der Methode in die Tiefe. Durch systematisch angeordnete Messungen sind daher vertikale Profile oder Tiefenmessungen möglich.

Mittels der Widerstandsmethode (*resistivity*) misst man die Leitfähigkeit beziehungsweise den Widerstand des Untergrunds. Über zwei Elektroden wird elektrischer Strom durch den Boden geleitet und an zwei weiteren Elektroden wird gemessen. Jedes Gestein leitet zu einem gewissen Grad elektrischen Strom, was vor allem am Porenwasser liegt, das einen mehr oder weniger hohen Gehalt an gelösten Ionen enthält. Auch Sulfide und Grafit haben eine sehr hohe Leitfähigkeit und machen sich entsprechend bemerkbar, dennoch wird diese Methode vor allem bei der Untersuchung von Grundwasser beziehungsweise zur Abgrenzung der Gesteine mit unterschiedlichem Wassergehalt angewandt.

Bei der Exploration nach Erzen hingegen ist die induzierte Polarisation (IP) sehr hilfreich (◘ Abb. 1.24). Wenn elektrischer Strom in den Boden geleitet wird, laden sich bestimmte Stoffe wie Sulfide, gediegene Metalle, Grafit und in geringem Maß auch Tonminerale elektrisch auf. Nach dem Abschalten des Stroms kann die Entladung über zwei weitere Elektroden gemessen werden. Während der Anregung kann nebenbei auch der Widerstand gemessen werden. Diese Methode wird nicht nur auf der Erdoberfläche, sondern auch in Bohrlöchern eingesetzt.

Demgegenüber haben **elektromagnetische Methoden** (EM) den Vorteil, dass sie schnell von einem Flugzeug beziehungsweise Hubschrauber aus, von einem fahrenden Auto, mit einem tragbaren Gerät oder auch von einem Schiff aus, ja sogar in einem Bohrloch durchgeführt werden können. Mit einer Senderschleife wird ein elektromagnetisches Feld erzeugt, das in leitenden Körpern im Untergrund, zum Beispiel Sulfiden, Grafit oder Wasser, elektrische Ströme induziert, die wiederum ein

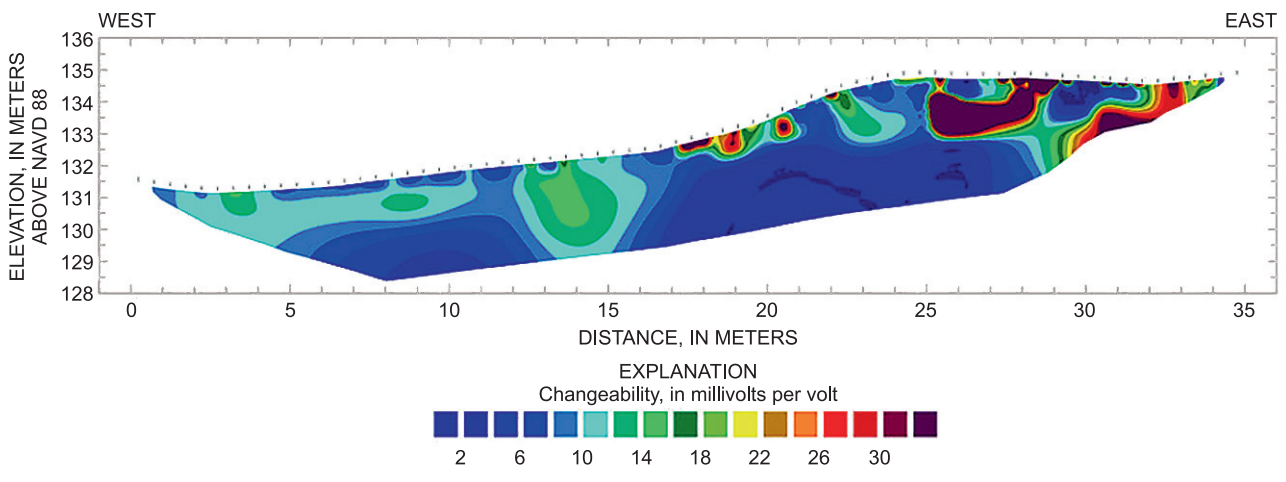


Abb. 1.24 Ein Beispiel für ein mit induzierter Polarisation erstelltes Profil. Quelle: USGS.

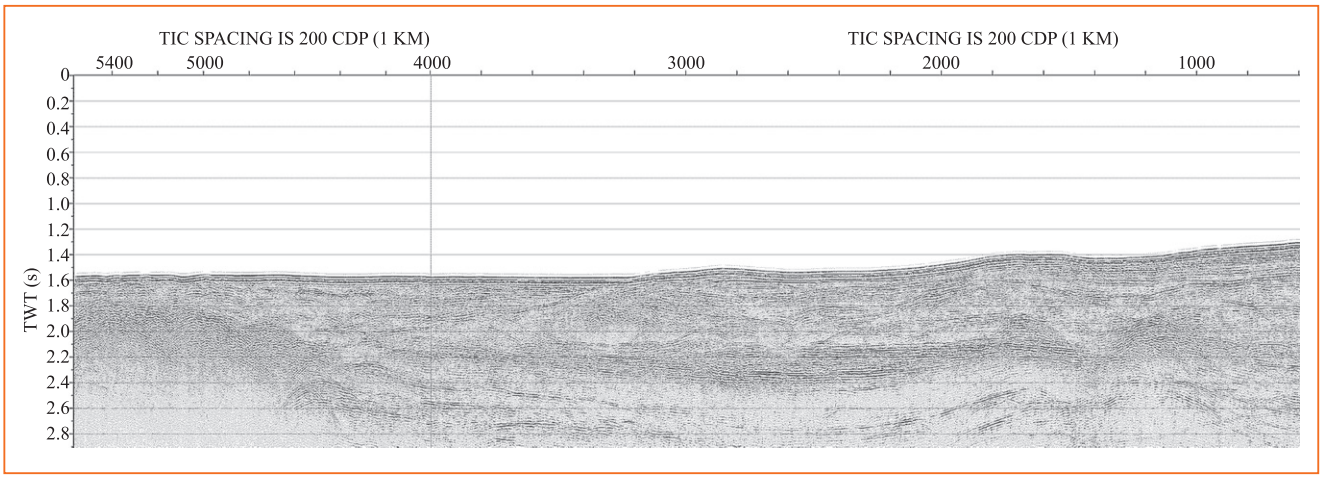


Abb. 1.25 Ein seismisches Profil aus dem Golf von Mexiko. CDP (Common Depth Point) bezieht sich auf das Verfahren der Datenverarbeitung. TWT (*two way time*) ist die von der seismischen Welle benötigte Zeit, um die reflektierende Schicht zu erreichen und anschließend zur Oberfläche zurückzukehren. Dies entspricht der Tiefe, der Zusammenhang ist jedoch nicht linear. Quelle: USGS.

messbares Feld erzeugen, welches von der Empfängerschleife registriert wird. Wie tief die Wellen in den Untergrund eindringen, ist von der Frequenz und von der Leitfähigkeit des Gesteins abhängig, typischerweise geht es um mehrere Hundert Meter. Verwendet werden vor allem Niederfrequenzwellen und langwellige Radiowellen. Es gibt zwei unterschiedliche Vorgehensweisen: Entweder wird kontinuierlich ein Feld erzeugt (mit einer oder mehreren Frequenzen), dessen Welle aus dem vom Empfänger gemessenen Signal herausgerechnet wird (Frequency-domain, FEM), oder das Feld wird in Pulsen (von 20–40 ms) erzeugt und in der darauf folgenden Pause wird die Reaktion des induzierten Feldes gemessen (Time-domain, TEM). Im zweiten Fall kann der Sender auch als Empfänger genutzt werden.

Hat der Untergrund eine geringe Leitfähigkeit, kann die Reflexion von Radiowellen an oberflächennahen Inhomogenitäten genutzt werden. Ein solcher **Georadar** (oder Bodenradar, *ground penetrating radar*) wird in der Archäologie häufig benutzt, zum Teil aber auch im Bergbau unter Tage. Aus der Luft können mit Radiowellen auch morphologische Daten gewonnen werden, die in Waldgebieten hilfreich sein können.

Magnetotellurik wird manchmal bei der Suche nach Öl und Gas zusätzlich zur Seismik (siehe unten) eingesetzt, hin und wieder auch für Geothermie und Bergbau. Ähnlich wie bei den oben genannten elektromagnetischen Methoden geht es um das Wechselspiel induzierter elektrischer und magnetischer Felder, wobei mit dieser Methode die Leitfähigkeit in einer Tiefe von Hunderten bis Tausenden Metern untersucht werden kann, je nach der gemessenen Frequenz. Mithilfe von im Boden platzierten Elektroden und Magnetometern wird für ein paar Stunden sowohl die elektrische als auch die senkrecht darauf stehende magnetische Komponente des elektromagnetischen Feldes gemessen. Zur Anregung dienen in der klassischen Magnetotellurik (MT) die natürlichen Ströme in der Ionosphäre und Magnetosphäre, die durch die Interaktion des Sonnenwinds mit dem Erdmagnetfeld entstehen. Audiomagnetotellurik (AMT) verwendet höhere Frequenzen und reicht daher in geringere Tiefe. Dabei werden zur Anregung entweder natürliche oder, vor allem auf See, künstliche Wellen (Controlled Source Audiomagnetotellurik, CSAMT, auch Controlled Source Electromagnetic, CSEM) verwendet.

Radiometrie wird ebenfalls häufig genutzt. Gemeint ist die Messung von Gammastrahlung mit einem Spektrometer. Diese Strahlung entsteht nicht nur beim Zerfall bestimmter Tochternuklide von Uran und Thorium, sondern auch beim Zerfall des radioaktiven Kaliumisotops ^{40}K. Da jeder dieser Zerfallsprozesse ein Gammaquantum von einer bestimmten Energie freisetzt, kann aus dem gemessenen Spektrum ermittelt werden, wie hoch die Gehalte von Uran, Thorium und Kalium im Boden sind. Auf diese Weise kann man nicht nur Uranlagerstätten, sondern auch Kalisalze, kaliumreiche Gesteine und entsprechende Alterationszonen entdecken und kartieren.

Seismik ist die Untersuchung des Untergrunds mit künstlich erzeugten seismischen Wellen. Dabei macht man sich zunutze, dass die Wellen an bestimmten Grenzflächen reflektiert und gebrochen werden. Das passiert am Kontakt von Gesteinen unterschiedlicher Dichte, auch bei unterschiedlichen Porenfluiden wie Öl und Wasser. Die Reflexionsseismik (◘ Abb. 1.25) ist die wichtigste Methode bei der Suche nach Öl und Gas. Mit ihrer Hilfe kann man Profile oder 3-D-Modelle des Untergrunds erstellen, die bis in Tiefen von mehreren Kilometern reichen. Damit können Strukturen wie Falten, Verwerfungen und Salzstöcke gefunden werden, an denen sich möglicherweise Öl angesammelt hat (▶ Abschn. 6.3), zugleich lässt sich die Lage von wichtigen Sedimentschichten verfolgen. Bei welchen Reflektoren es sich um Öl- oder Gasvorkommen handelt, ist nicht immer leicht zu sehen. Geologen suchen in den Profilen nach direkten Indikatoren für Kohlenwasserstoffe, zum Beispiel »Bright Spots« (eine hohe Amplitude), »Dim Spots« (eine verringerte Amplitude, typisch bei Sand mit geringerem Porenvolumen), »Phase Changes«, »Shadow Zones« und so weiter. Bei Erfolg kann man mithilfe von 3-D-Modellen entscheiden, wo genau gebohrt werden soll. Man kann das Verfahren auch nutzen, um in produzierenden Feldern kontinuierlich die verbliebene Menge an Kohlenwasserstoffen und deren Position zu messen (4-D-Seismik).

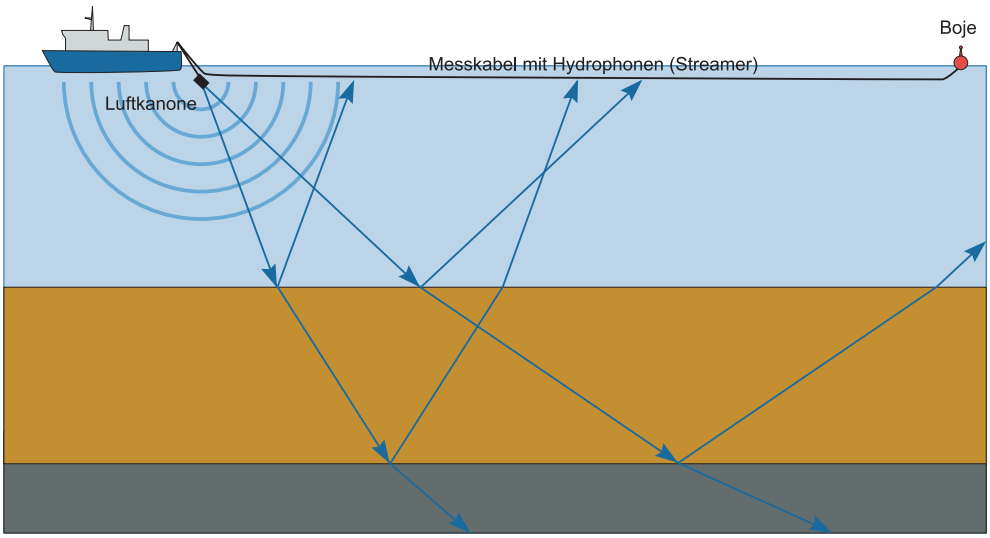


Abb. 1.26 Auf See dient eine Luftkanone als seismische Quelle. Die im Untergrund reflektierten Wellen (schematisch in blau) werden an mehreren Kilometer langen, mit Hydrophonen ausgestatteten Messkabeln empfangen.

Abb. 1.27 Vibroseis sind spezielle Fahrzeuge, die bei seismischen Untersuchungen an Land verwendet werden. Die im Bild zwischen den Rädern erkennbare Platte wird auf den Boden gepresst und unter Einsatz des Gewichts des gesamten Fahrzeugs in Vibration versetzt. In der Regel werden mehrere Fahrzeuge gleichzeitig eingesetzt. Die im Untergrund reflektierten Wellen können mit Geophonen registriert werden. © Interfase / Wikimedia.

Auf See werden die Untersuchungen mit speziell ausgestatteten Schiffen durchgeführt (◘ Abb. 1.26). In der Regel dient eine im Wasser hängende Luftkanone (*airgun*) als seismische Quelle. Zum Messen schleppt das Schiff mehrere Kilometer lange Messkabel (*streamer*) hinter sich her, die mit Hunderten Hydrophonen ausgestattet sind. Während man früher nur einen Streamer nutzte, nimmt man heute mehrere, insbesondere, wenn 3-D-Modelle erstellt werden sollen.

Manchmal werden stattdessen Messsysteme auf dem Ozeanboden ausgelegt, insbesondere, wenn ein produzierendes Ölfeld kontinuierlich überwacht werden soll.

An Land können entweder Sprengungen oder sogenannte Vibroseis (◘ Abb. 1.27) als seismische Quelle benutzt werden, spezielle schwere Fahrzeuge, die eine Platte auf den Boden pressen und mit Hydraulik und unter Einsatz ihres Eigengewichts Vibrationen auslösen. Meist kommen mehrere Fahrzeuge gleichzeitig zum Einsatz, die im Messgebiet gemeinsam von Punkt zu Punkt fahren. Vorher werden auf einer Fläche von mehreren Quadratkilometern Geophone ausgelegt. Diese wandeln Bodenbewegungen in elektrische Signale um, die wiederum über Kabel in einen Empfangswagen geleitet werden. Typischerweise wird diese Anordnung bei einer Messkampagne,

die mehrere Monate dauert, in einem größeren Gebiet systematisch wiederholt.

Aus den gemessenen Laufzeiten der Wellen ein Profil zu erstellen, erfordert einigen Rechenaufwand. Neben diversen Korrekturen, zum Beispiel für die Topografie und zur Reduktion des Hintergrundrauschens, ist das »Common Depth Point Stacking« (CDP Stacking) oder »Common Midpoint Stacking« (CMP Stacking) ein wichtiger Schritt: Da jeder Punkt, der eine Welle reflektiert, bei den verschiedenen Messungen aus unterschiedlichen Richtungen anvisiert wurde, sucht man in den Daten nach diesen gemeinsamen Tiefenpunkten und berechnet deren Lage. Die Tiefe wird im resultierenden Profil noch als Laufzeit angegeben. Um die Zeitskala in eine wirkliche Tiefenskala zu verwandeln, müssen die Daten noch migriert werden. Das Problem dabei ist, dass die Wellengeschwindigkeit in Gesteinen unterschiedlicher Dichte verschieden ist, es gibt also keinen linearen Zusammenhang. Das bedeutet auch, dass ein nicht migriertes Profil die Wirklichkeit verzerrt wiedergibt. Anders als bei Erdbeben haben wir jedoch nur P-Wellen und können daher die Geschwindigkeit nicht aus der Laufzeitdifferenz von P- und S-Wellen berechnen. Zur Migration muss also zunächst ein Modell der vorhandenen Gesteine (und deren Dichte) angenommen werden. Dafür sollte die Geologie schon mehr oder weniger bekannt sein, beispielsweise durch Bohrungen.

1.8 Geochemische Exploration

Häufig sind bestimmte Stoffe in der weiteren Umgebung einer Lagerstätte angereichert, zum einen durch Alterationsprozesse während der Entstehung der Lagerstätte (»primäres Halo«), zum anderen nachträglich durch Verwitterung (»sekundäres Halo«). Durch eine systematische Probennahme von Boden, Gesteinen, Pflanzen, Wasser, rezenten Sedimenten oder Gasen kann man entsprechende geochemische Anomalien ausfindig machen. Dabei handelt es sich meist nicht um das Metall, das in der Lagerstätte angereichert ist, sondern um mobilere Elemente, die uns als »Pfadfinderelemente« den Weg weisen. Bei einer SEDEX-Lagerstätte beispielsweise wird man wahrscheinlich schon in großer Entfernung erhöhte Mangankonzentrationen finden. Zink ist vergleichsweise wasserlöslich und kann daher in den Sedimenten von Bachläufen nachgewiesen werden. Blei wird man hingegen nur in der unmittelbaren Nähe der Lagerstätte finden. Ein entsprechendes Wissen über die Löslichkeit von Metallen (die von den Eigenschaften des Wassers wie pH und Eh abhängt, siehe auch ► Kap. 4) ist unabdingbar. Neben gelösten Stoffen spielen in Flüssen auch von der Strömung transportierte Teilchen, insbesondere Schwermineralien, eine Rolle.

Geochemische Exploration wird sowohl großräumig durchgeführt, um potenziell interessante Gebiete abzugrenzen, als auch detailliert in kleineren Gebieten. Am häufigsten werden die Sedimente von Bach- und Flussläufen beprobt, weil diese einen Eindruck über das gesamte aufwärts liegende Einzugsgebiet geben. Gut geeignet ist auch Moos, das direkt an Bachläufen wächst. Bei Bodenproben muss beachtet werden, dass der richtige Bodenhorizont beprobt wird und dass es sich nicht um transportierten Boden handelt. Manche Pflanzen reichern bevorzugt bestimmte Metalle an, zugleich haben sie den Vorteil, dass sie leicht gesammelt werden können. Meist wird zunächst in einer Orientierungsphase untersucht, mit welcher Vorgehensweise der beste Kontrast erreicht wird.

Die Proben werden üblicherweise mehr oder weniger automatisch in einem Labor analysiert und mit statistischen Methoden ausgewertet. Inzwischen gibt es auch Geräte, mit denen schon im Gelände gemessen werden kann, zum Beispiel tragbare Röntgenfluoreszenz-Geräte.

1.9 Bohrungen

Nicht nur für die Förderung von Öl, Gas und Wasser oder zur Nutzung von Erdwärme, sondern auch für die Erkundung und Bewertung von Erzlagerstätten spielen Bohrungen eine wichtige Rolle. Bei flachen Bohrungen in Lockergesteinen können Proben leicht mit einer Spirale oder einer Schappe (ein Gerät, das einem Löffel ähnelt) gewonnen werden. In festen Gesteinen kommen zum Teil auch einfache Schlagbohrer und Rotary-Bohrer zum Einsatz, wie sie zum Bohren von Sprenglöchern verwendet werden, wobei Bohrmehl (trocken) oder Bohrschmant (nass) interpretiert werden können. Tiefer kommt man mit Schlag- oder Rotary-Bohrern mit einem verlängerbaren hohlen Bohrgestänge, durch das Druckluft eingeblasen wird, welches zur Kühlung dient und das Bohrklein ausbläst – in anderen Fällen wird Wasser als Spülung verwendet. Weil dabei das oben ankommende Bohrmehl nicht zwangsläufig von der Spitze stammt, sondern auch Anteile aus dem übrigen Loch enthält, wurde das »*reverse circulation* (RC) *drilling*« entwickelt. Dabei befindet sich im Bohrgestänge ein inneres Rohr. Die Luft oder das Wasser wird durch das äußere Rohr nach unten gedrückt und steigt im Inneren samt Bohrklein wieder auf. Die Bohrgeräte haben einen kleinen schwenkbaren Bohrturm, der meist auf einem Fahrzeug montiert ist.

Bei einer Bohrung zur Erkundung der Geologie will man aber vor allem Gesteinsproben gewinnen. Dafür gibt es spezielle mobile Bohrgeräte, den ***»diamond drilling rig«*** (Abb. 1.28). Am rotierenden Bohrgestänge ist eine Kernbohrkrone angebracht. In deren Stahl eingebettete Diamanten oder andere harte Materialien wie Wolframkarbid schneiden sich so in das Gestein ein, dass im Innenrohr ein zylinderförmiger Bohrkern (Abb. 1.29) stehen bleibt. Hat dieser eine gewisse Länge erreicht, wird das innere Rohr (»Seilkernrohr«) samt Bohrkern im Inneren des Bohrgestänges mit einem Seilzug nach oben gezogen. Somit kann ohne einen Aus- und Wiedereinbau des Bohrgestänges weitergebohrt werden. Das Bohrgestänge kann durch weitere angeschraubte Rohre verlängert werden, typischerweise werden auf diese Weise Tiefen von 1000 m bis 1500 m erreicht. Zur Kühlung, zur Verringerung der Reibung und als Transportmittel für das Bohrklein wird Wasser durch das Rohr gepumpt. Bohrkerne bieten eine direkte Möglichkeit, um die Gesteinsschichten des Untergrunds aufzunehmen, den Erzgrad von unterschiedlichen Bereichen einer Lagerstätte zu bestimmen oder zum Beispiel die Porosität zu messen. Das Ziehen von Bohrkernen ist allerdings deutlich langsamer und teurer als »normales« Bohren.

Abb. 1.28 Diamantbohrgerät im Gegenlicht, bei einer Explorationsbohrung in einem BIF in Mauretanien. © Thomas Finkenbein.

Viele Parameter kann man direkt *in situ* (vor Ort) in einem Bohrloch messen, indem eine entsprechende Sonde hinabgelassen wird. Häufig gemessen werden Magnetfeld, Temperatur, Gammastrahlung, elektrische Leitfähigkeit und induzierte Polarisation (siehe auch ▶ Abschn. 1.7), Dichte, Porosität, Wassergehalt, pH, Eh und mehr. Man kann auch optische Scanner verwenden, die einen »digitalen Bohrkern« aufnehmen, und es gibt Geräte, die *in situ* gleich die chemische Zusammensetzung der Gesteine messen (z. B. per Röntgenfluoreszenz, XRF). Bohrlöcher können auch dazu verwendet werden, ein Gesteinsvolumen dreidimensional mit Seismik und elektromagnetischen Methoden zu »durchleuchten«.

Abb. 1.29 Bohrkerne aus einem BIF in Mauretanien. © Thomas Finkenbein.

Bei tieferen Bohrungen wird heute fast ausschließlich das **Rotary-Bohrverfahren** mit spezieller Bohrspülung verwendet (◘ Abb. 1.30). Dabei arbeitet man mit einem rotierenden Bohrgestänge, das bei zunehmender Tiefe durch angeschraubte Rohre verlängert wird. Angetrieben wird es durch einen Motor, der im Bohrturm an einem Flaschenzug hängt (»Kraftdrehkopf« oder »Top Drive«). Bei älteren Geräten befindet sich stattdessen ein sogenannter Drehtisch direkt über dem Bohrloch, der die Rotation eines Motors auf das Gestänge überträgt. Am unteren Ende des Bohrgestänges ist der Bohrkopf (Bohrmeißel) befestigt, der das Gestein zu »Bohrklein« zermahlt. Dabei gibt es verschiedene Varianten, etwa Rollenmeißel, mit drei mit harten Metallzähnen besetzte Rollen, aber auch unbewegliche, mit Diamanten oder anderen harten Materialien besetzte Köpfe (◘ Abb. 1.31).

Durch das Bohrgestänge wird die Bohrspülung gepumpt, die seitlich wieder nach oben fließt und das Bohrklein abtransportiert. Die Spülung ist eine schlammige Bentonit-Wasser-Mischung. Bentonit ist ein quellfähiger Tonstein, der auch in der Bautechnik häufig eingesetzt wird. Um die Dichte zu erhöhen, wird bei Tiefbohrungen auch Baryt (▶ Abschn. 7.14) zugegeben. Die Spülung dient nicht nur dem Abtransport des Bohrkleins und indirekt der Überwachung durch Untersuchung des Bohrkleins, sondern auch zur Kühlung des Bohrkopfes, zur Verringerung der Reibung des rotierenden Gestänges, als zusätzliche mechanische Abtragung des Gesteins beim Austritt aus dem Bohrkopf und vor allem zur Stabilisierung des Bohrlochs, da der Druck der Spülung gegen dessen Seitenwände das Einstürzen

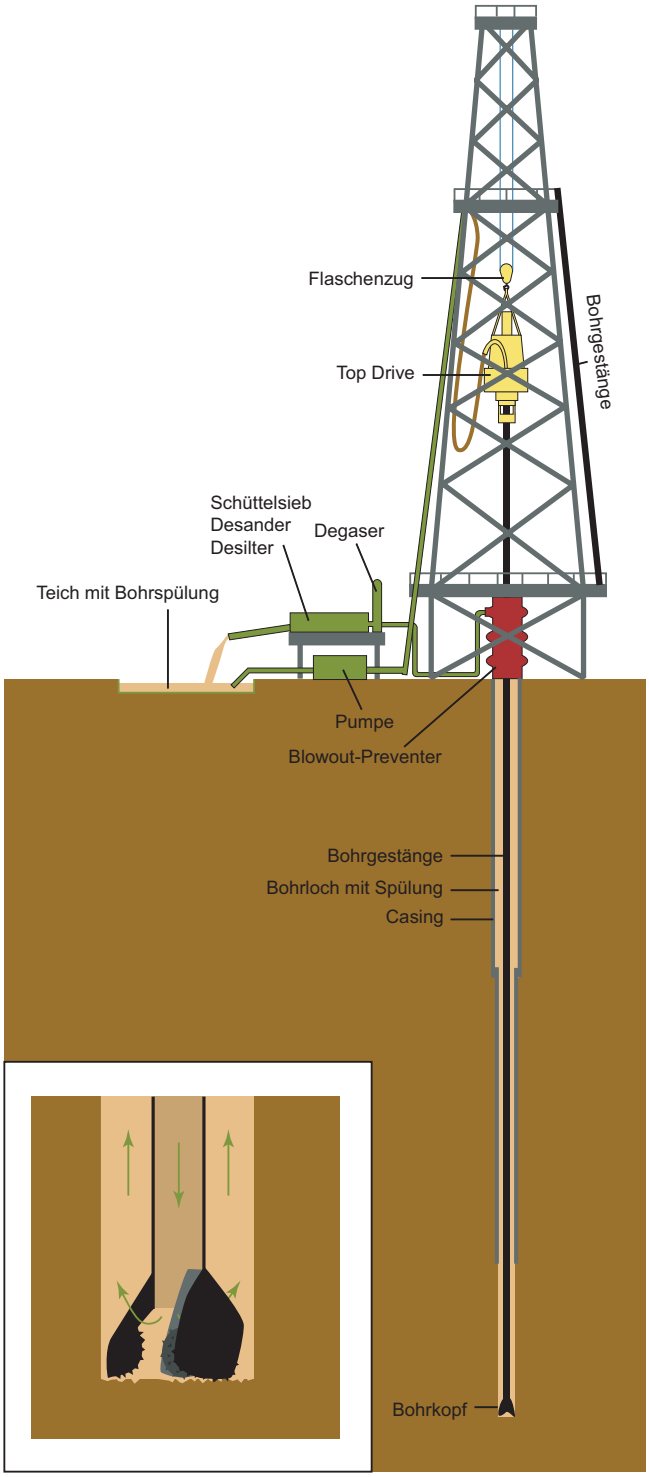


Abb. 1.30 Das Rotary-Bohrverfahren verwendet ein rotierendes Bohrgestänge, das bei modernen Geräten von einem im Bohrturm (*drilling rig*, *derrick*) hängenden Top Drive angetrieben wird. Durch das Bohrgestänge wird die Bohrspülung gepumpt, die durch das Bohrloch wieder austritt und nach einer Reinigung weiter verwendet wird. Der Blowout-Preventer ist ein Ventilsystem, das einen unkontrollierten Austritt von unter Druck stehendem Öl oder Gas verhindert.

Abb. 1.31 Diamantbohrkopf für Öl- und Gasbohrungen. © Hhakim / iStockphoto.

verhindert. Beim Anbohren eines Reservoirs mit unter Überdruck stehendem Öl oder Wasser wirkt das Gewicht der Spülung einem unkontrollierten Austritt (»Blowout«) entgegen. Entsprechend muss die Spülung immer auf die richtige Dichte eingestellt werden, was bei einfachen Systemen Handarbeit ist, bei großen modernen Bohrinseln automatisch passiert. Die am Bohrloch austretende Spülung wird mit Geräten wie Schüttelsieben, Desander und Desilter gereinigt und wiederverwendet.

Je nach Anwendungszweck kommen Systeme in unterschiedlicher Größe zum Einsatz. Bei tiefen Ölbohrungen beginnt man mit einem Durchmesser von bis zu einem knappen Meter und endet mit einem kleinen Durchmesser, der eventuell kaum über einem Dezimeter liegt. Bei Geothermiebohrungen ist der Durchmesser oft nur im Zentimeterbereich.

Um das Bohrloch auf Dauer zu stabilisieren, wird es mit einem Stahlrohr (Casing) ausgekleidet. Nachdem ein solches Rohr in das Loch abgesenkt wurde, wird es mit Zement fixiert, dann kann im Inneren des Casings mit einem kleineren Durchmesser weitergebohrt werden. Bei Geothermiebohrungen wird ein Plastikschlauch eingeführt.

Auch im Rotary-Verfahren können Bohrkerne mit entsprechenden Kernbohrkronen gezogen werden, was allerdings deutlich zeitintensiver und entsprechend teurer als das normale Bohren ist.

Mit einfachen Systemen ist es nicht trivial, senkrecht nach unten zu bohren, da der Bohrkopf häufig von Strukturen im Gestein abgelenkt wird. Man sollte regelmäßig das Bohrloch vermessen, was früher bedeutete, dass das Bohrgestänge ausgebaut werden musste. Um gegebenenfalls die Richtung zu korrigieren, wurde meist ein spezieller Bohrkopf mit einem zu-

Abb. 1.32 Abbau von Braunkohle in Garzweiler (Nordrhein-Westfalen). © Raimond Spekking / Wikimedia.

sätzlichen rotierenden Teil verwendet, das durch die Strömung der Bohrspülung (*mud motor*) angetrieben wurde. Solange das Bohrgestänge rotierte, hatte das keine Auswirkungen, aber wenn das Bohrgestänge angehalten wurde, fräste sich der Kopf seitwärts ein.

Die Bohrköpfe moderner Geräte können ferngesteuert in beliebige Richtung abgelenkt werden. Dazu wird entweder der Bohrkopf leicht abgeknickt, oder es gibt direkt hinter dem Meißel sogenannte Steuerrippen, die ausgefahren werden können und dann gegen die Bohrlochwand drücken. Außerdem werden in die Bohrköpfe immer mehr Sensoren eingebaut, die nicht nur während des Bohrens die Position messen (mit Neigungsmessern und Kreiselkompass), sondern zugleich auch geophysikalische Parameter (*measurement while drilling*, MWD). Zur Datenübermittlung werden meist Pulse durch die Bohrspülung gesendet (*mud pulse*), neuerdings gibt es auch verkabelte Bohrgestänge. Das Richtungsbohren ermöglicht es, von einer einzigen Plattform ein größeres Ölfeld zu erschließen. Dabei lässt sich das Ziel in jedem beliebigen Winkel aus unterschiedlichen Richtungen anbohren und zugleich lassen sich problematische Zonen mit weiten Kurven umgehen. Es ist möglich, in komplizierten Kurven ein entferntes Ziel in einer Tiefe von mehreren Kilometern zu erschließen. Durch MWD sinkt beispielsweise auch das Risiko, Erdöl unter Salzhorizonten anzubohren, weil es nun möglich ist, die Dichte der Bohrspülung genau im richtigen Moment anzupassen. Etwas einfacher sind Bohrköpfe, die darauf spezialisiert sind, automatisch senkrecht nach unten oder waagrecht zu bohren.

1.10 Tagebau

Wenn sich eine Lagerstätte nahe der Erdoberfläche befindet, ist der Abbau in einem Tagebau am effektivsten. Dazu muss das darüber liegende Gestein (Abraum) vollständig abgetragen werden. Trotzdem ist es häufig deutlich günstiger, eine großvolumige Lagerstätte mit geringem Erzgrad im Tagebau auszubeuten, als die Förderung in einer kleinen, hochwertigen Lagerstätte unter Tage. Die Vorgehensweise hängt von der Topografie, der Form der Lagerstätte und der Härte des Gesteins ab.

Braunkohle findet sich in flach liegenden Flözen innerhalb weicher Sedimentgesteine. Beide können relativ schnell mit großen Schaufelradbaggern oder Eimerbaggern abgetragen werden (Abb. 1.32). Zum Transport dienen in der Regel Förderbänder. Üblicherweise erfolgt der Abbau Streifen für Streifen, während die andere Seite des Tagebaus bereits mit Abraum verfüllt wird.

In hügeligen Gebieten folgt der Abbau eines flachen Flözes der Kontur der Topografie. Eine vor allem in den Appalachen (USA) praktizierte Variante des Kohlebergbaus ist das sogenannte »*mountain top removal mining*«, bei dem die Bergspitzen vollständig abgetragen werden, um das Flöz freizulegen, wobei der Abraum meist in die Täler geschüttet wird. Die Methode ist so günstig, dass für den Weltmarkt produziert werden kann, aber auch sehr umstritten. Dabei geht es nicht nur um den Verlust der Berglandschaft und Wälder, sondern auch um die Belastung der Flüsse mit Schwefelsäure aus der Sulfidverwitterung (Palmer et al. 2010).

Bei Erzlagerstätten geht es nur selten um flache Erzkörper, entsprechend reichen die Tagebaue (Abb. 1.33, Abb. 1.34) in große Tiefe. Dabei ist es nicht möglich, den Abraum in anderen Bereichen des Tagebaus abzuschütten, er muss also auf eine Halde geschüttet werden. Die größten Tagebaue wie Chuquicamata (Chile) und Bingham (USA) haben Durchmesser von mehreren Kilometern und Tiefen von mehr als 1000 m. Für den Transport wird eine Straße angelegt, die rampenförmig nach unten führt. Erz und das harte taube Gestein werden gesprengt und mit Baggern auf Lastwagen geladen. Meist wird eine ganze Flotte von großen Muldenkippern (Abb. 1.35) eingesetzt, die kontinuierlich zwischen Abbaustelle und Grubenrand pendeln. Wie steil die Flanken sein können, hängt von den gebirgsmechanischen Eigenschaften des Gesteins ab. Meist werden Terrassen angelegt, die nicht nur den Abbau auf unterschiedlichen Niveaus ermöglichen, sondern auch die Gefahr von Steinschlag verringern. Das hilft nicht immer: Am 10. April 2013 kam es in Bingham zu einem gewaltigen Erdrutsch. Ein Teil der Nordwestflanke setzte sich in Bewegung, mehr als 150 Millionen Tonnen Gestein, und begruben den tiefsten Punkt der Mine unter einer 100 m dicken Schicht aus zerbrochenem Nebengestein. Zum Glück wurde die Mine rechtzeitig evakuiert (die Flanken werden mit Sensoren überwacht), aber der finanzielle Schaden war enorm und es wird einige Zeit dauern, bis der Betrieb wieder die volle Kapazität erreicht.

Ein Zwischending zwischen Über- und Untertagebau ist das immer häufiger in der Kohleproduktion eingesetzte Highwall-Mining. Dabei werden vom Tagebau aus mit einem ferngesteuerten Gerät mehrere Hundert Meter tiefe Stollen in das Kohleflöz gefräst, zur Stabilisierung bleiben dazwischen Wände stehen. Dadurch ist eine Fortsetzung des Abbaus möglich, wenn ein Tagebau nicht erweitert werden kann.

Abb. 1.33 Sprengung in einem Tagebau. Die Goldmine Twin Creeks (Nevada, USA) ist eine Carlin-Typ-Lagerstätte (▶ Abschn. 4.11). © Geomartin / Wikimedia.

Abb. 1.34 Die Bingham Canyon Mine (Utah, USA) beutet einen Kupferporphyr (▶ Abschn. 4.4) aus. Der Tagebau ist etwa 1000 m tief, 4 km weit und gehört zu den größten von Menschen gegrabenen Löchern der Welt. © Tim Jarett / Wikimedia.

Abb. 1.35 Ein Muldenkipper in Chuquicamata (Chile). © James Byrum.

1.11 Bergbau unter Tage

Wenn es nicht möglich oder wirtschaftlich ist, das über einer Lagerstätte liegende Gestein zu entfernen, erfolgt der Abbau unter Tage (so die Bergmannsbezeichnung für unterirdisch). Auch wenn ein Tagebau nicht mehr erweitert werden kann, wird manchmal der Abbau unter Tage fortgesetzt, um tiefer liegende Erze zu gewinnen.

Schacht: Senkrechter oder schräger (»tonnlägiger«) Zugang eines Bergwerks. Blindschächte verbinden mehrere Sohlen, ohne an die Oberfläche zu führen.
Stollen: Zugang zu einem Bergwerk, der von der Oberfläche aus waagrecht oder leicht geneigt in einen Berg führt.
Mundloch: Stolleneingang.
Strecke: Waagrechter oder leicht geneigter Grubenbau, der im Gegensatz zu Stollen nicht direkt an die Oberfläche führt, sondern in einen Schacht mündet.
Grubenbau: Gesamtheit der Stollen, Strecken, Schächte und Abbaukavernen.
Sohle: Quasi eine Etage im Bergwerk bzw. »Fußboden« eines Grubenbaus.
Firste: »Decke« eines Grubenbaus.
Teufe: Tiefe unter der Erdoberfläche.
Abteufen: Schachtbau oder Bohrung.
Saiger: Senkrecht.
Söhlig: Waagrecht.
Alter Mann: Ehemalige Abbaukavernen, die verfüllt wurden oder eingestürzt sind.
Versatz: Material zum Verfüllen von Hohlräumen, z. B. Abraum, Sand oder Beton.
Bewetterung: Versorgung mit Frischluft.
Abraum: Nebengestein, das für den Abbau ausgeräumt werden muss.
Halde: Deponie für unbrauchbares Gestein.

Zur Erschließung wird zunächst ein Schacht (◘ Abb. 1.36) abgeteuft oder ein Stollen in einen Berg getrieben. Immer häufiger wird eine abwärts führende Rampe gebaut, zum Beispiel eine spiralförmige »Wendelstrecke«, die von Lastwagen befahren werden kann. Vom Hauptschacht oder Stollen abzweigende Strecken führen zum Erzkörper beziehungsweise Kohleflöz. Verschiedene Etagen des Bergwerks (Sohlen) können über Blindschächte verbunden werden. Während ein Teil der Lagerstätte bereits abgebaut wird, werden andere Teile des Bergwerks für den zukünftigen Abbau vorbereitet und in Erkundungsstollen werden weitere Vorkommen untersucht. Unter Tage können auch Abfüllstationen, Magazine, Backenbrecher und so weiter eingebaut werden.

Je größer und tiefer ein Bergwerk ist, desto wichtiger wird die Versorgung mit Frischluft, die sogenannte Bewetterung. Sie dient zudem dazu, Abgase, Feinstaub und aus dem Gestein freigesetzte Grubengase abzuführen, und in tiefen Minen sorgt sie für Kühlung. Um einen Luftstrom durch das Bergwerk zu erzeugen, sind mindestens zwei Öffnungen an der Erdoberfläche notwen-

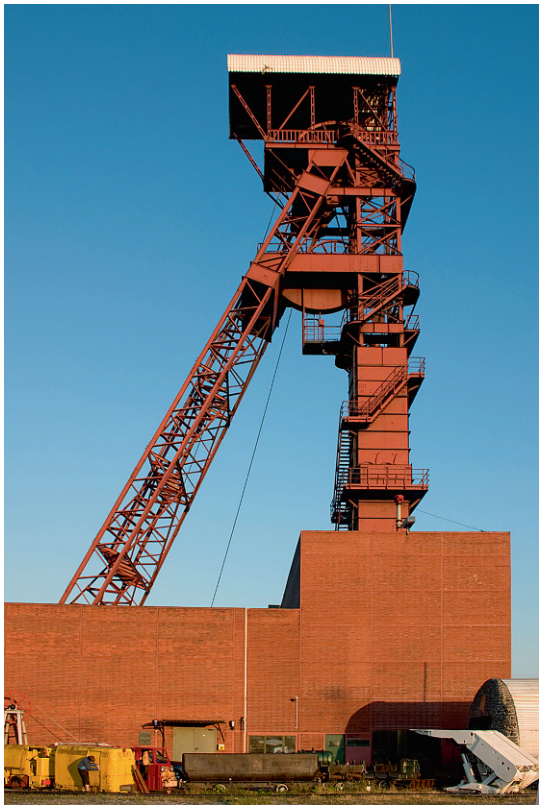


Abb. 1.36 Förderturm eines Steinkohlebergwerks. Schacht 3, Zeche Sophia-Jacoba in Hückelhoven. © Sven Teschke / Wikimedia.

dig, üblicherweise werden spezielle Wetterschächte gebaut. Im Bergwerk kann es notwendig sein, den Luftstrom mit Türen, Schleusen und Rohren (Lutten) zu lenken. In die Grube einfließendes Wasser muss über Stollen abgeleitet oder mit Pumpen an die Oberfläche gehoben werden.

Der Abbau erfolgt in Kammern, die je nach Art der Lagerstätte unterschiedlich geformt und angeordnet sind. Wie groß diese sein können, ohne einzustürzen, hängt von den gebirgsmechanischen Eigenschaften des Gesteins ab, wobei mit stützenden Stempeln und in das Gestein getriebenen Felsankern nachgeholfen wird. Man kann entweder die Kammern so klein machen, dass sie stabil bleiben, was aber meist bedeutet, dass ein Teil des Rohstoffs zurückbleibt. Man kann sie mit Versatz (z. B. Abraum, Sand, Beton) verfüllen (Versatzbau) und danach den verbliebenen Teil der Lagerstätte abbauen. Oder man lässt die Hohlräume gezielt einstürzen (Bruchbau), was am günstigsten ist und auch zur Gewinnung von Armerzen eingesetzt werden kann. Allerdings nimmt man damit in Kauf, dass es an der Oberfläche zu Absenkungen oder gar zur Bildung von kraterförmigen »Einsturzpingen« kommt.

Flach liegende oder leicht geneigte Kohleflöze und ähnlich geformte Erzlagerstätten werden in der Regel im **Strebbau** (engl. *longwall mining*) abgebaut (Abb. 1.37). Der Streb ist ein 100–300 m langer, nur wenige Meter breiter Abbauraum. Der Abbau erfolgt auf einer Seite des Strebs auf der gesamten Länge der Wand. Das geschieht durch einen Walzenschrämmlader oder einen Kohlehobel, der Kohle von der Wand schneidet beziehungsweise abschält. Die Kohle wird dann von einem Förderband zur Abbaustrecke transportiert. Der Streb wurde früher mit Stempeln abgesichert, heute wird er durch einen selbstschreitenden Schildausbau abgestützt, der den Streb oben und seitlich absichert. Der Abbauhohlraum wandert immer in dieselbe Richtung durch das Flöz. Der verbleibende Hohlraum jenseits des Schildausbaus wird entweder mit Versatz gefüllt oder er stürzt ein. Letzteres ist billiger, kann aber an der Oberfläche zu Absenkungen führen und damit zu Bergschäden wie Rissen in Gebäuden und Störungen von Flussläufen. Im Ruhrgebiet hat sich die Oberfläche um bis zu 40 m gesenkt, daher fließt beispielsweise die Emscher heute zwischen Deichen einige Meter über dem Niveau der Umgebung und die einst in das Flüsschen mündenden Bäche müssen nun nach oben gepumpt werden. Das Ruhrgebiet würde sich zu einer Seenlandschaft entwickeln, wenn die Pumpen abgestellt würden. Der Kosteneinsparung unter Tage können so Ewigkeitskosten folgen.

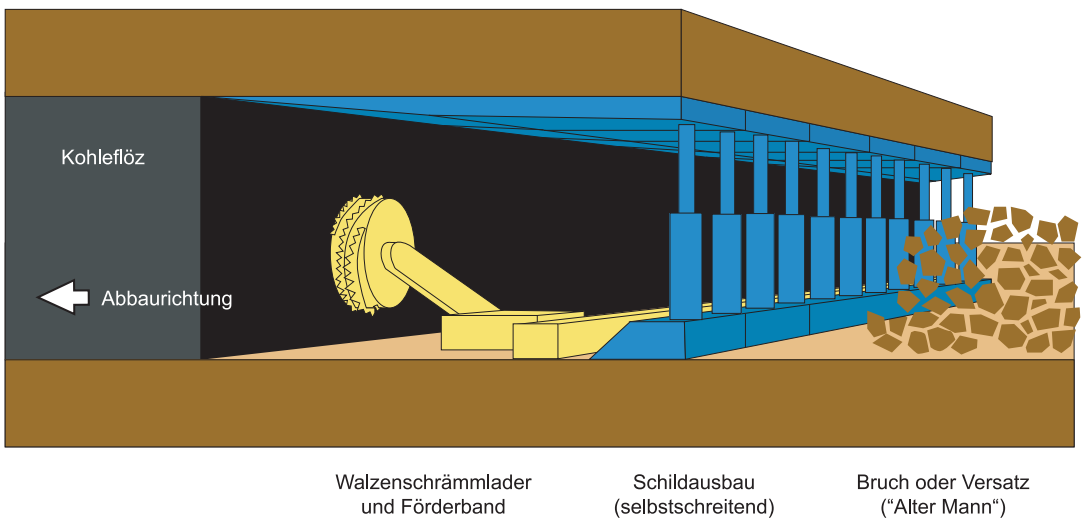


Abb. 1.37 Beim Strebbau geschieht der Abbau eines Flözes in einem langen, nur wenige Meter breiten Abbauraum (Streb), der in die Abbaurichtung in das Flöz hineinwandert. Die andere Seite stürzt ein oder wird mit Versatz verfüllt.

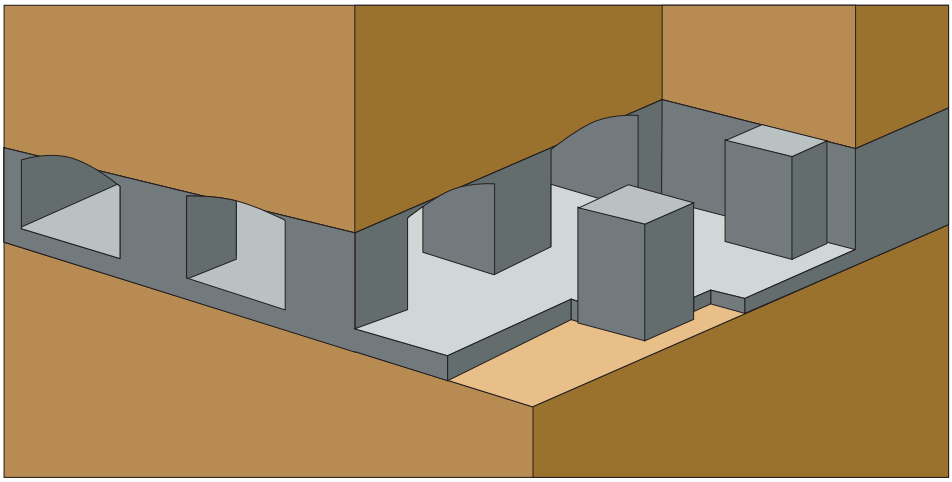


Abb. 1.38 Beim Kammerbau bleiben Pfeiler zum Abstützen des Deckgebirges stehen.

Bei massigen und bei bestimmten flözartigen Erz-, Salz- und manchen Kohlelagerstätten wird der **Kammerbau** (Kammerpfeilerbau, Örterbau; engl. *room and pillar*) angewandt (Abb. 1.38). Dabei lässt man zwischen den Abbaukammern systematisch angeordnete Pfeiler (»Festen«) stehen. In Lagerstätten von großer Mächtigkeit erfolgt der Abbau in den Kammern entweder nach oben durch Sprengungen an der Decke (Firstenbau) oder nach unten entlang treppenförmiger Absätze (Strossenbau). Bei sehr mächtigen Vorkommen wird dies auf mehreren Ebenen wiederholt, das zwischen den Ebenen verbleibende Gestein wird Schwebe genannt. Falls die Pfeiler anschließend ebenfalls gewonnen werden sollen, geht man entweder zum Bruchbau über und entfernt die Pfeiler systematisch, was das Dach zum Einstürzen bringt, oder die Kammern werden mit Versatz verfüllt und anschließend die Pfeiler abgebaut. Bei kleineren, unregelmäßig angeordneten Erzvorkommen erfolgt der Abbau in entsprechend angeordneten Kammern, eventuell auch ohne Pfeiler.

Montanwesen: Lehre vom Bergbau einschließlich Exploration, Schacht- und Stollenbau, Markscheidewesen, Verhüttung und Aufbereitung.
Markscheidewesen: Lehre der Vermessung unter Tage.

Eine Variante ist der **Weitungsbau** in steil stehenden Lagerstätten. Diese wird durch ein System übereinander liegender Sohlen erschlossen. Das zwischen den Sohlen befindliche Erz wird Pfeiler für Pfeiler in die immer größere Weitung gesprengt. Die Weitung ist eine hohe Kammer, die seitlich nicht von Stützpfeilern, sondern vom Nebengestein begrenzt wird.

Ganglagerstätten und steil stehende Kohleflöze werden meist im **Firstenstoßbau** gewonnen, das heißt, der Abbau erfolgt von unten nach oben. Dazu wird meist zunächst eine dem Gang folgende Förderstrecke angelegt. Unmittelbar darüber wird eine zweite, dem Abbau dienende »Firstenstrecke« angelegt, das zwischen beiden Strecken verbliebene Gestein wird Schwebe genannt. Aus der Firste (»Decke«) wird Erz gesprengt, das auf die Schwebe fällt. Nur ein kleiner Teil wird ausgeräumt, weil die auf dem Boden liegenden Blöcke als Arbeitsplattform für die weiteren Sprengungen dienen. Erst wenn die nächsthöhere Sohle erreicht ist (beziehungsweise auch hier nur noch eine Schwebe stehen geblieben ist), wird das Erz ausgeräumt. Je nach Vorgehensweise arbeitet man sich gerade oder schräg nach oben und baut zusätzlich Kästen, Tribünen und Erzrollen ein. Manchmal muss ein Teil des Hohlraums mit Versatz verfüllt werden, bevor der Rest abgebaut werden kann. Das Verfahren ist relativ aufwendig und teuer, früher war es weit verbreitet.

Eine kostengünstige und bei massigen oder steil stehenden Lagerstätten universell einsetzbare Methode des Bruchbaus ist der **Teilsohlenbruchbau (Etagenbruchbau)**. Dabei wird der Erzkörper durch ein System von übereinander liegenden Sohlen erschlossen (Abb. 1.39). Das zwischen diesen Sohlen befindliche Erz wird in Pfeiler eingeteilt, die nacheinander gesprengt werden. Das in Blöcken in die Sohle stürzende Erz wird mit Radladern verladen. Dabei geht man auf jeder Sohle rückschreitend vor, und arbeitet gleichzeitig auf neuen Sohlen in immer tieferen Bereichen. Das Nachbrechen des Nebengesteins führt dazu, dass über dem Abbau eine große Einsturzpinge entsteht.

Der **Blockbruchbau** wird bei Erzen von geringer Standfestigkeit eingesetzt. Als Vorbereitung des Abbaus werden unter dem Erzkörper Abzugstrichter eingebaut. Dann wird der unterste Teil des Erzes entfernt, was zum Nachbrechen des gesamten Erzkörpers führt, der zu Blöcken zerbrochen in die Abzugstrichter fällt.

Das Erz kann vom Abbauort mit Lastwagen, speziellen Gelenkfahrzeugen, Grubenbahnen oder Förderbändern an die Oberfläche oder zu einem Schacht transportiert werden. Oft werden spezielle Schächte angelegt, durch die das Erz direkt zu einer am Hauptschacht gelegenen Abfüllstation fällt (Rolle).

Der Abbau in einer Tiefe von Dutzenden oder Hunderten Metern ist der Normalfall, nicht wenige Minen reichen in mehr als 1000 m Tiefe. Mehr als 2000 m werden bisher nur in Ausnahmefällen erreicht. Die mit Abstand tiefsten Bergwerke sind Goldminen im Witwatersrand in Südafrika, die inzwischen in knapp 4 km Tiefe angekommen sind. Beim tiefen Abbau ist nicht nur der Transport aufwendiger, auch die Hitze wird problematisch. In den genannten Goldminen herrschen bis zu 45 °C, die Abbau-

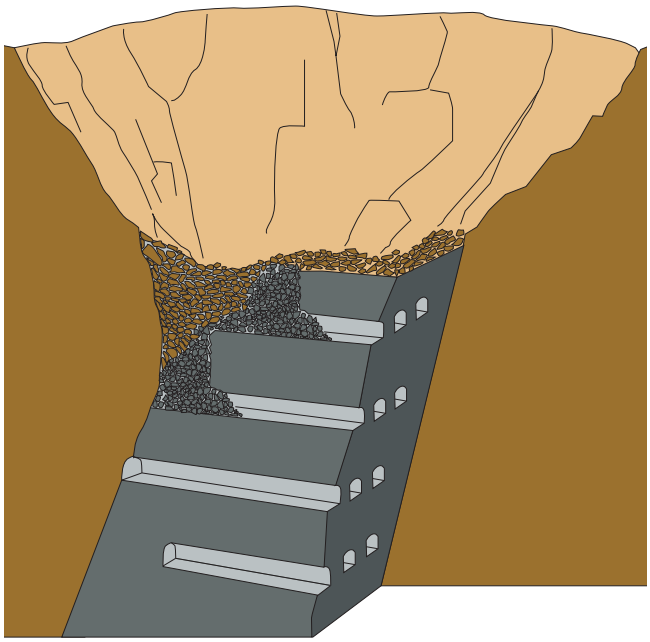


Abb. 1.39 Beim Teilsohlenbruchbau wird das Erz über den Teilsohlen in diese hineingesprengt und anschließend ausgeräumt. Das Nachbrechen führt an der Oberfläche zur Entstehung einer Einsturzpinge. Verändert nach Wirtschaftsvereinigung Bergbau 1994.

stellen müssen auf ein erträgliches Maß gekühlt werden. Siehe auch ▶ Kasten 1.8 zum aktuellen Bergbau in Deutschland.

Glück auf! Der Bergmannsgruß kam im 16. Jahrhundert im Erzgebirge auf und hat sich im ganzen deutschsprachigen Raum verbreitet. Man wünschte sich das Glück, dass sich ein Erzgang auftun möge – und nach der Schicht ein unfallfreies Ausfahren aus dem Bergwerk.

1.12 *In-situ*-Laugung

Manchmal ist es möglich, einen gewünschten Stoff aus dem Gestein zu laugen, ohne das Erz an die Oberfläche zu bringen. Eine Voraussetzung ist, dass es sich um permeables Gestein handelt, durch das ein Lösungsmittel von einem Bohrloch zum nächsten strömen kann. Notfalls kann durch Fracking (▶ Abschn. 6.7) nachgeholfen werden. Außerdem sollte ausgeschlossen werden, dass die verwendeten Chemikalien in einen Aquifer eindringen, der als Trinkwasserlieferant genutzt wird.

Im Salzbergbau reicht Wasser als Lösungsmittel aus, was in vielen Salzbergwerken ausgenutzt wird. Gelegentlich wird Uran

Kasten 1.8 Renaissance des Bergbaus in Deutschland?

In Deutschland gibt es kaum noch aktive Bergwerke, doch während die letzten Zechen im Ruhrgebiet kurz vor der Schließung stehen, wird in Sachsen von einem neuen »Berggeschrey« gesprochen. In den letzten Jahren wurden einige Lagerstätten neu bewertet. Viele enthalten noch immer bedeutende Erzmengen und bei manchen könnte sich der Abbau sogar lohnen, zumindest, wenn die Rohstoffpreise hoch bleiben. Allerdings dürften die Abbaukosten im internationalen Vergleich sehr hoch sein und zum Teil bereitet die Aufbereitung Probleme.

Den Anfang macht ein neuer Stollen, der bei Niederschlag, einem kleinen Dorf an der tschechischen Grenze zwischen Annaberg-Buchholz und Oberwiesenthal, vorgetrieben wurde. Er soll hydrothermale Gänge neu erschließen, in denen schon einmal Uran abgebaut wurde, doch diesmal soll es um Baryt und Fluorit (▶ Abschn. 7.14) gehen. Wenn dieses Buch erscheint, wird das neue Bergwerk vermutlich die Förderung aufgenommen haben. Eventuell werden im Erzgebirge und im Thüringer Wald bald weitere Gruben für den Abbau dieser Minerale neu geöffnet. Im Schwarzwald werden diese Minerale schon seit Längerem in der Grube Clara in Oberwolfach abgebaut.

Doch auch Metalle könnten bald wieder in Deutschland gefördert werden. Am weitesten fortgeschritten ist die Planung bei der Kupferlagerstätte Spremberg in der Lausitz, wo bereits das Raumordnungsverfahren läuft. Es geht um den Kupferschiefer (▶ Abschn. 5.1), der hier in Tiefen von 800–1500 m liegt, in diesem Gebiet aber einen relativ hohen Erzgrad hat. Geschätzt werden 150 Mt Erz, die 1,5 Mt Kupfer enthalten.

Auch bei Delitzsch, einem zwischen Leipzig und Bitterfeld gelegenen Städtchen, wird fleißig exploriert. Unter 100 m Sedimenten begraben gibt es hier mehrere genetisch nicht zusammengehörige Lagerstätten, die bereits zu DDR-Zeiten bei der Exploration nach Uran entdeckt, aber nie angefahren wurden. Derzeit wird vor allem ein Karbonatit (▶ Abschn. 3.10) unter dem Dorf Storkwitz auf Seltenerdelemente erkundet. Er soll bis auf die erkundete Tiefe von 600 m immerhin 38 000 t SEE_2O_3 und 78 000 t Nb_2O_3 enthalten, allerdings ist der Erzgrad mit durchschnittlich 0,48 % SEE_2O_3 sehr gering. Man hofft, die Aufbereitung durch Biolaugung so effektiv zu machen, dass sich der Abbau trotzdem lohnt. Nur wenige Kilometer entfernt gibt es einen Skarn (▶ Abschn. 4.9), der vor allem Wolfram (52 000 t) und Zinn (Scheelit, Kassiterit), aber auch Molybdän und Germanium enthält. Zwischen beiden befindet sich eine Uranlagerstätte.

Die Deutsche Rohstoff-AG erkundet die Zinnlagerstätten Gottesberg (Vogtland) und Geyer (Erzgebirge). Den Greisen (▶ Abschn. 4.6) von Gottesberg bezeichnet sie als größte Zinnlagerstätte Europas, hier sollen 114 000 t Zinn bei einem Erzgrad von 0,43 % Sn liegen, als Nebenprodukte könnten Kupfer, Wolfram und Gallium gefördert werden. Das meiste befindet sich in 100–400 m Tiefe, einzelne Spitzen des Erzkörpers ragen bis an die Oberfläche auf, früher wurden darin schon Zinn und Wolfram abgebaut. Bei Geyer wird ein Skarn untersucht, der 43 500 t Zinn enthalten soll, Nebenprodukte wären Zink und Indium. Im Erzgebirge werden derzeit noch weitere Lagerstätten untersucht. Großes Potenzial dürfte auch eine Wiederaufbereitung alter Halden und Spülteiche haben (▶ Kasten 1.11).

durch *In-situ*-Laugung aus uranhaltigen Sandsteinen gewonnen, als Lösungsmittel kann Schwefelsäure oder in Wasser gelöstes Ammoniumkarbonat oder Natriumhydrogenkarbonat dienen. Am Königstein (Sachsen) stieg man beispielsweise nach wenigen Jahren konventionellem Bergbaus auf *In-situ*-Laugung mit Schwefelsäure um. Gelegentlich werden auch andere Metalle wie Kupfer auf diese Weise gewonnen, was insbesondere in zerbrochenen Gesteinspartien in alten oder aktiven Bergwerken möglich ist.

1.13 Zukunftsmusik? Bergbau in der Tiefsee

Die Idee, Rohstoffe aus der Tiefsee zu fördern, kam in den 1960er-Jahren auf. Dabei dachte man vor allem an die Manganknollen (▶ Abschn. 5.6), die in weiten Teilen der Tiefsee auf dem Grund liegen und neben Mangan auch Nickel, Kupfer, Kobalt und andere Metalle enthalten. Die Umsetzung war nicht leicht, da man Geräte entwickeln musste, die dem Wasserdruck in einer Tiefe von mehreren Tausend Metern standhalten, die aber zugleich nicht so schwer sind, dass sie im Schlamm stecken bleiben. Man entwickelte Raupenfahrzeuge, die auf fantasievolle Weise die Knollen einsammeln. Ein weiteres Problem ist der Transport des Materials an die Wasseroberfläche. Eimerketten erwiesen sich als nicht praktikabel, besser funktioniert es, wenn man das Material durch Rohre pumpt. Ende der 1970er-Jahre wurden in mehreren Projekten tatsächlich mehrere Hundert Tonnen der Knollen gefördert. Im Vergleich zum Bergbau an Land ist das eine verschwindend geringe Menge und die Kosten waren so hoch, dass es nicht wirtschaftlich war. Es würde sich nur lohnen, wenn riesige Gebiete relativ kostengünstig abgesammelt werden könnten. Der Bergbau in der Tiefsee blieb erst einmal Science-Fiction.

Ein weiteres Problem ist, dass wir kaum wissen, welche Auswirkungen ein Abbau im großen Stil auf das Ökosystem haben wird. Nicht nur direkt auf dem Grund lebende Organismen sind betroffen. Die Oxidation von durchpflügten Sedimenten könnte dem Wasser Sauerstoff entziehen. Es wird auch Schlamm aufgewirbelt, von den Knollensammlern selbst in der Tiefsee, und eine weitere Schlammfahne kommt in geringer Wassertiefe dazu, wenn das an Bord des Bergbauschiffs abgetrennte wertlose Material wieder in das Meer geleitet wird. Der Schlamm, der von Meeresströmungen verdriftet wird, kann zum Beispiel Fischkiemen beeinträchtigen und der reduzierte Lichteinfall verschlechtert die Bedingungen für Fotosynthese. In einem deutschen Forschungsprojekt pflügte man 1989 den Meeresboden auf einer kleinen Fläche um. Nach einem Jahrzehnt hatten sich die gleichen Arten wieder angesiedelt. Aber in einem realen Bergbauprojekt wäre die betroffene Fläche um ein Vielfaches größer.

Die hohen Rohstoffpreise haben seit der Jahrtausendwende dazu geführt, dass trotz aller Bedenken die Tiefsee wieder ins Blickfeld gerückt ist. Im Pazifik und im Indischen Ozean wurden Claims abgesteckt, für die Staaten wie Deutschland, Frankreich, China, Japan, Korea und Russland Explorationslizenzen erworben haben. Allein das von Deutschland beanspruchte Gebiet ist mit 75 000 m^2 größer als Niedersachsen und Schleswig-Holstein zusammen. Die Claims werden von der International Seabed Authority vergeben, einer in Jamaika sitzenden UNO-Behörde, die zugleich Auflagen für den Schutz der Umwelt erstellt. Grundlage ist die 1994 verabschiedete Seerechtskonvention, die allerdings von einigen Staaten, darunter die USA, nicht ratifiziert wurde. Die deutsche BGR will zunächst untersuchen, wie der Abbau halbwegs umweltverträglich erfolgen kann. Ob es in den nächsten Jahrzehnten zu einem kommerziellen Abbau im großen Stil kommt, wird sich zeigen.

Lohnender als die verstreut liegenden Manganknollen dürften allerdings die massiven Sulfide sein, die an heißen Quellen wie den Schwarzen Rauchern (▶ Abschn. 4.15.1) entstehen. Bei diesen gibt es große Unterschiede, was die Wassertiefe, die Größe der Vorkommen und die Gehalte an lohnenden Metallen betrifft. Einige befinden sich nicht in internationalen Gewässern, sondern in der Nähe von Vulkaninseln. Auch für massive Sulfide wurden Explorationslizenzen vergeben. In der Bismarcksee in der Nähe der zu Papua-Neuguinea gehörenden Inseln Neubritannien und Neuirland wird der erste kommerzielle Abbau bereits vorbereitet, der Start der Förderung wurde für 2013 anvisiert. Das Vorkommen befindet sich in 1600 m Tiefe und hat einen hohen Erzgrad an Kupfer, Gold und Silber. Die Tonnage ist jedoch relativ gering, die gesamte enthaltene Goldmenge von etwa 15 t entspricht der Jahresproduktion einer einzigen südafrikanischen Goldmine. Daher ist nicht davon auszugehen, dass die Tiefsee in absehbarer Zeit einen nennenswerten Beitrag für die Versorgung mit Metallen liefern wird.

Auch Seltenerdelemente könnten eines Tages aus der Tiefsee gewonnen werden. Ein japanisches Forscherteam (Kato et al. 2011) hat die Gehalte in mehr als 2000 Proben gemessen und stellte dabei fest, dass der Schlamm am Grund des östlichen Pazifiks in den obersten Metern durchweg hohe Gehalte aufweist, zum Teil höher als bei Lagerstätten an Land. Diese scheinen an Eisenhydroxide und Zeolithe gebunden zu sein. Es wäre relativ leicht, den Schlamm abzusaugen und die Metalle mit Säure auszulaugen. Der auf einem Quadratkilometer liegende Schlamm könnte etwa ein Fünftel des derzeitigen Jahresbedarfs decken. Die Folgen für das Ökosystem wären allerdings weitreichender, als beim Absammeln von Manganknollen.

1.14 Umweltzerstörung, Flächenverbrauch und soziale Verantwortung

Es ist nicht zu leugnen, dass Bergbau erhebliche Probleme für die Umwelt und die Gesundheit mit sich bringen kann. Und anstatt die Lebensbedingungen der Bevölkerung zu verbessern, wurden in vielen Fällen soziale Verwerfungen noch verschärft (siehe auch ▶ Kasten 1.9). Das Problem betrifft insbesondere Länder, in denen entsprechende Umweltstandards und Sozialpläne nicht vorhanden sind oder nicht durchgesetzt werden, und solche, in denen korrupte Politiker für ihren privaten Vorteil auf diese Vorschriften verzichten. Ein entsprechendes Verantwortungsbewusstsein ist notwendig, um die Folgen zu minimieren.

Kasten 1.9 Das Massaker von Marikana

Südafrika gilt inzwischen als das Land mit der größten sozialen Ungleichheit, die Lage hat sich seit dem Ende der Apartheid sogar noch verschlechtert. Die Ungleichheit macht auch vor der Bergbauindustrie nicht halt, wo hohe Profite niedrigen Löhnen und häufigen Arbeitsunfällen gegenüberstehen.
In einer Streikwelle 2012 gerieten die Kämpfe um höhere Löhne außer Kontrolle. Dass die regierungsnahe Gewerkschaft NUM versuchte, Lohnkämpfe zu unterdrücken, dürfte daran liegen, dass sich aus der Führung des regierenden ANC eine Oligarchie gebildet hat, die zum Teil direkt vom Bergbau profitiert. Dem gegenüber stand die kleinere Gewerkschaft AMCU, die wilde Streiks organisierte. In der Platinmine Rustenburg konnte so eine Lohnsteigerung um 125 % durchgesetzt werden. Wenige Monate später wurde die Platinmine Marikana bestreikt, was die NUM als kriminellen Akt bezeichnete. Der Gründer und ehemalige Vorsitzende dieser Gewerkschaft saß delikaterweise im Aufsichtsrat der Betreibergesellschaft, er forderte in E-Mails, dass die Polizei hart gegen die »Kriminellen« vorgehen solle. Innerhalb weniger Tage starben in den Auseinandersetzungen zehn Menschen, darunter Bergleute, Gewerkschafter und Polizisten.

Am 16. August 2012 umstellte die Polizei die auf einem Hügel versammelten Streikenden. Nach der offiziellen Version schossen die Polizisten mit automatischen Waffen, nachdem sie mit Speeren, Stöcken und Macheten angegriffen worden waren. Dabei wurden 34 Arbeiter getötet und 78 verletzt. Diese Version wurde später angezweifelt. Nach den Spuren, die der investigative Journalist Marinovich untersuchte, starb nur ein Dutzend an der von der Polizei gefilmten Stelle. Die meisten Opfer hatten demnach versucht, vom Hügel in eine andere Richtung zu flüchten. Sie wurden dort mit Jeeps überfahren oder durch aus kurzer Distanz abgegebene Schüsse in den Rücken niedergestreckt. Während Minister und Gewerkschaftsfunktionäre das Vorgehen der Polizei verteidigten, fühlten sich viele Beobachter an das Apartheid-Regime erinnert.
Schließlich akzeptierten die Arbeiter eine Lohnerhöhung um 11–22 % und eine Einmalzahlung von je 2000 Rand. Während Marikana wieder in Betrieb ging, weitete sich die Streikwelle auf viele weitere Minen aus, im Oktober waren 75 000 Bergarbeiter in Platin-, Gold-, Eisen- und Kohleminen im Ausstand.

Allein der enorme Flächenverbrauch von Tagebauen, Abraumhalden und Schlammteichen (Tailings) birgt sozialen Sprengstoff. Eine neue Kupfermine in der Atacamawüste stört kaum jemanden, aber in dicht besiedelten oder landwirtschaftlich genutzten Gebieten ist das etwas anderes. Ein hiesiges Beispiel sind die Dörfer, die dem Braunkohletagebau zum Opfer fallen und deren Bewohner umgesiedelt werden. In armen Ländern wird häufig das Bergrecht für Flächen vergeben, für die es kein geregeltes Eigentumsverhältnis gab, die enteignet wurden oder die bereits offiziell in Staatsbesitz waren – Flächen, die von der dortigen Bevölkerung aber seit jeher für die Subsistenz zum Beispiel als Weide genutzt wurden. Auf diese Weise verliert die Bevölkerung ihre Lebensbedingungen, ohne dafür eine Entschädigung zu bekommen. Ähnlich problematisch sind die Auswirkungen für die Umwelt, wenn Wälder gerodet, Flüsse umgeleitet und ganze Berge abgetragen werden. Das gilt insbesondere für ökologisch sensible Regionen, zumal da Naturreservate manchmal für den Bergbau kurzerhand verkleinert werden. Da nicht nur der Bedarf an Metallen steigt, sondern auch noch Erze von immer geringerem Erzgrad abgebaut werden, wird der Flächenverbrauch in Zukunft noch zunehmen. Im Untertagebau ist der Flächenverbrauch geringer, aber stattdessen kann es zu Absenkungen der Oberfläche und damit zu Bergschäden an Gebäuden und Straßen kommen. Eine Sanierung oder Renaturierung von stillgelegten Minen ist natürlich nur bis zu einem gewissen Grad möglich, in Ländern ohne entsprechende Vorschriften wird dies jedoch nicht einmal versucht.

Bergbau hat auch Auswirkungen auf die Wasserversorgung. Zwangsläufig wird einsickerndes Wasser aus einem Bergwerk gepumpt, was zur Folge hat, dass sich der Grundwasserspiegel in der Umgebung deutlich absenkt. Dadurch können Quellen und Brunnen trockenfallen. Aber auch flussabwärts kann die Trinkwasserversorgung durch Kontamination des Wassers beeinträchtigt werden.

Die Freisetzung von toxischen und eventuell auch radioaktiven Stoffen in die Umwelt stellt vermutlich das größte Problem dar. Viele Erze enthalten neben verschiedenen toxischen Schwermetallen auch Stoffe, die schon in Spuren giftig sind, wie Quecksilber, Arsen oder Kadmium. Erze mit geringem Erzgrad landen auf Abraumhalden und alle Stoffe, die nicht profitabel gewonnen werden können, in Rückständen der Aufbereitung, die in Schlammteichen sedimentiert werden, und in Schlacken. Problematisch sind auch Abgase der Verhüttung, wenn diese nicht ausreichend gefiltert werden. Manche dieser Stoffe können in Wasser gelöst werden oder als Schwebeteilchen von Wasser transportiert werden, andere werden als Staubpartikel vom Wind verfrachtet. Zum Beispiel ist das chilenische Bergbaustädtchen Chuquicamata derart mit Arsen und anderen giftigen Stoffen kontaminiert, dass die Bewohner 2004 nach Calama umgesiedelt wurden – wobei als zweiter Grund hinzukam, dass auch unter der Stadt Kupfererz liegt, sodass die jetzt leer stehende Geisterstadt eines Tages dem Tagebau weichen wird.

Durch Maßnahmen wie eine Abdichtung der Schlammteiche und die Verwendung von entsprechenden Filtern können die Folgen verringert werden. Ähnliches gilt für Chemikalien wie Cyanide, die zur Laugung verwendet werden. Diese werden zwar nach Möglichkeit zurückgewonnen, gelangen aber in geringer Menge ebenfalls in die Schlammteiche. Besonders gefährlich ist es, wenn der Damm eines Schlammteichs bricht. Dann können schlagartig große Mengen an kontaminiertem Wasser freigesetzt werden, oder der mit Schwermetallen belastete Schlamm fließt als zementartiger Schlammstrom aus. Aus dem Schlammteich

Kasten 1.10 Cyanidkatastrophe in Rumänien

Am 30. Januar 2000 spät abends brach bei Tauwetter und nach heftigem Regen der Damm des Schlammteichs der Goldmine in Baia Mare (Rumänien). Dabei ergossen sich 100 000 m^3 mit Schwermetallen und etwa 100 t Cyaniden kontaminiertes Wasser über das angrenzende Gebiet zum Fluss Someş und gelangten über die Theiß in die Donau. Mehrere Tausend Tonnen verendeter Fische trieben auf den Flüssen, in manchen Abschnitten der Theiß starben schlagartig nahezu alle Lebenswesen. Einige Brunnen waren kontaminiert und in mehreren Städten gab es tagelang keine Versorgung mit Trinkwasser. Erst Jahre später begann sich das Ökosystem der Flüsse zu erholen. Hinzu kommt, dass sich seither große Mengen an Schwermetallen im Boden befinden.

der Mine Los Frailes im spanischen Aznalcóllar ergossen sich am 25. April 1998 zwischen fünf und sieben Millionen Kubikmeter giftigen Schlamms. Noch katastrophaler war der Dammbruch im rumänischen Baia Mare, bei dem große Mengen Cyanide freigesetzt wurden (siehe ▶ Kasten 1.10).

Aus Gruben austretendes Wasser sorgt für weniger Aufmerksamkeit. Vor allem in Sulfidlagerstätten und beim Abbau von sulfidhaltiger Kohle entstehen durch die Verwitterung der Sulfide stark saure und toxische Grubenwässer mit hohen Metallkonzentrationen (engl. *acid mine drainage*). In einigen Fällen enthalten sie auch gefährliche Stoffe wie Arsen und Kadmium in hohen Konzentrationen. Mit verursacht werden diese Lösungen von Mikroorganismen, die Eisen(II) und Schwefel oxidieren und somit Sulfide auflösen und Schwefelsäure produzieren. Diese Lösungen können aus Halden oder Tailings sickern. Bei den Gruben selbst tritt das Problem vor allem dann auf, wenn sie stillgelegt und mit Wasser vollgelaufen sind. Das saure Grubenwasser kann über alte Stollen austreten oder durch den Untergrund sickern. In alten Tagebauen bildet sich oft ein saurer und giftiger See. Ein Beispiel ist der Berkeley Pit von Butte (Montana, USA), in dem 1995 ein ganzer Schwarm Schneegänse, der auf dem Wasser gelandet war, an Vergiftungen und Verätzungen verendete. Auch im Iberischen Pyritgürtel (▶ Abschn. 4.16.4) gibt es extrem saure Seen (Sánchez-España et al. 2008). Bekannter ist der dortige Fluss Rio Tinto (◘ Abb. 1.40), der ebenfalls sauer und mit Schwermetallen kontaminiert ist. Seine Fracht stammt von der gleichnamigen VMS-Lagerstätte, in der seit der Bronzezeit Bergbau betrieben wird. Das Bett solcher Wasserläufe hat meist eine auffallend rote oder gelbe Farbe, weil eine Verdünnung mit Frischwasser oder eine Neutralisation durch Karbonate zu einem Ausfällen von Eisenhydroxiden führt, was natürlich ebenfalls das Ökosystem stört. Wie extrem die Zusammensetzung von Grubenwasser werden kann, zeigt eine Probe aus einer Grube von Iron Mountain (Kalifornien) mit einem negativen pH von −3,6 und einem Metallgehalt von 200 g/l (Nordstrom et al. 2000). Zur Sanierung ist es möglich, saures Grubenwasser durch Zugabe von CaO oder anderen Stoffen zu neutralisieren, die Metalle werden dabei ausgefällt. Es gibt auch Versuche, dabei ökonomisch interessante Metalle profitabel zu gewinnen.

Abb. 1.40 Der Fluss Rio Tinto (Spanien) ist stark sauer (pH bei etwa 2) und enthält gelöste Metalle in so hohen Konzentrationen, dass diese sogar aus dem Wasser gewonnen werden können. Unter diesen Bedingungen können im Wasser nur spezielle Mikroorganismen überleben, die Böden der Umgebung sind mit Schwermetallen kontaminiert. © Riotinto2006 / Wikimedia.

Ebenfalls wichtig sind die Arbeitsbedingungen im Bergwerk. Die Standards, was Arbeitssicherheit und Gesundheit angeht, sind sehr unterschiedlich, in vielen Ländern haben Bergleute eine deutlich verkürzte Lebenserwartung. Im schlimmsten Fall werden tödliche Arbeitsunfälle in Kauf genommen.

Ethisch bedenklich sind Rohstoffe aus Kriegsgebieten. Insbesondere Coltan (▶ Kasten 3.14), Gold und Diamanten ermöglichten es im Kongo und anderen Krisengebieten den Bürgerkriegsparteien, den Krieg zu finanzieren. Das führte nicht nur zu heftigen Kämpfen um profitable Minen, sondern auch zur Ausbeutung durch Zwangsarbeit. Inzwischen versucht man, solche Rohstoffe durch ein System von Zertifikaten vom Markt auszuschließen. Das 2010 in den USA verabschiedete Dodd-Frank-Gesetz schreibt vor, dass Unternehmen eine »saubere« Herkunft ihrer Rohstoffe nachweisen müssen.

1.15 Aufbereitung

Nur selten ist die Qualität des Erzes so hoch, dass es direkt verhüttet werden kann. Daher versucht man zunächst, mit geeigneten Methoden die unbrauchbaren Teile abzutrennen und ein Erzkonzentrat herzustellen. Bei polymetallischen Erzen sollen dabei die jeweiligen Metalle in verschiedenen Erzkonzentraten angereichert werden. Die Aufbereitung findet üblicherweise in der Nähe des Bergwerks statt, während die anschließende Verhüttung oft an einem anderen Ort von anderen Firmen durchgeführt wird.

Zunächst muss das Erz auf eine geeignete Partikelgröße zerkleinert werden. Backenbrecher verrichten die grobe Arbeit: Zwischen den V-förmig angeordneten, hin- und herbewegten Backen zerbrechen größere Stücke, bis sie klein genug sind, um durch den Schlitz zwischen den Backen zu fallen. Anschließend wird das Material in einer **Mühle** zu Pulver zermahlen. Meist werden Kugelmühlen verwendet, die große Mengen verarbeiten können. Bei diesen befindet sich das Erz zusammen mit aus einem harten Material gefertigten Kugeln in einer rotierenden Trommel. Soll die weitere Verarbeitung nass erfolgen, wird in die Mühle auch Wasser zugegeben und ein erzhaltiger Schlamm erzeugt. Falls die Korngröße eine Rolle spielt, werden anschließend entsprechende Siebe eingesetzt.

Ein **Magnetscheider** ist die einfachste Möglichkeit, um Magnetit und andere magnetisierbare Minerale abzutrennen, gegebenenfalls auch die eine oder andere Schraube oder Werkzeuge, die versehentlich im Erz gelandet sind. Mechanische Methoden, die Minerale nach ihrer Dichte trennen, werden vor allem bei Seifenlagerstätten angewandt: Mit Waschpfannen oder Waschrinnen können Gold, Kassiterit und andere schwere Minerale angereichert werden.

Ein effektives und sehr häufig eingesetztes Verfahren ist die **Flotation**. Dabei handelt es sich quasi um eine Mineralseparation in einem Schaumbad, durch das Gasblasen aufsteigen (Abb. 1.41). Wenn die Oberfläche eines Minerals hydrophob ist, heftet es sich an durch das Trennmedium aufsteigende Gasblasen an. An der Oberfläche sammelt sich ein mit Erzpartikeln beladener Schaum an, der abgeschöpft wird. Welche Minerale sich im Schaum ansammeln und welche zurückbleiben, kann durch die Zugabe bestimmter Chemikalien beeinflusst werden. Durch eine Kombination unterschiedlicher Flotationszellen lassen sich nicht nur unbrauchbare Minerale wie taubes Gestein, Gangarten und Pyrit abtrennen, sondern auch die jeweiligen Erzminerale verschiedener Metalle separieren. Besonders effektiv ist die Trennung von Sulfiden. Die Methode wird manchmal auch bei der Anreicherung von Eisenerz oder Gold angewandt, außerdem zur Reinigung von Phosphaten und von Kohle. Unter den verwendeten Chemikalien unterscheidet man drei Gruppen. Schäumer (engl. *frothers*) sind für die Schaumbildung verantwortlich. Sammler (engl. *collectors*) haften sich an die Oberfläche bestimmter Minerale an und überziehen sie mit einem wasserabweisenden Film, was deren Flotation verstärkt oder erst ermöglicht. Unterdrücker (engl. *depressants*) haben den gegenteiligen Effekt, sie verbessern die Benetzbarkeit bestimmter Minerale und verhindern deren Flotation. Auch der pH-Wert hat einen großen Einfluss und muss auf den jeweils geeigneten Wert eingestellt werden. Weitere Stoffe wie Flockungsmittel können das Verfahren noch verbessern.

Um anschließend die erhaltenen Schlämme zu trocknen, werden nacheinander Eindicker, Filter und Trockenöfen verwendet. Die Erzkonzentrate werden anschließend an ein Hüttenwerk geliefert. Die unbrauchbaren Rückstände der Aufbereitung (Tailings) werden in sogenannte Schlammteiche (Spülteiche) geleitet (Abb. 1.42) und dort sedimentiert. Diese schwermetallreichen Ablagerungen sind nicht unproblematisch, beispielsweise kann der ausgetrocknete Staub vom Wind in die Umwelt verfrachtet werden und aus Teichen ohne ausreichende Abdichtung können gelöste Stoffe sickern.

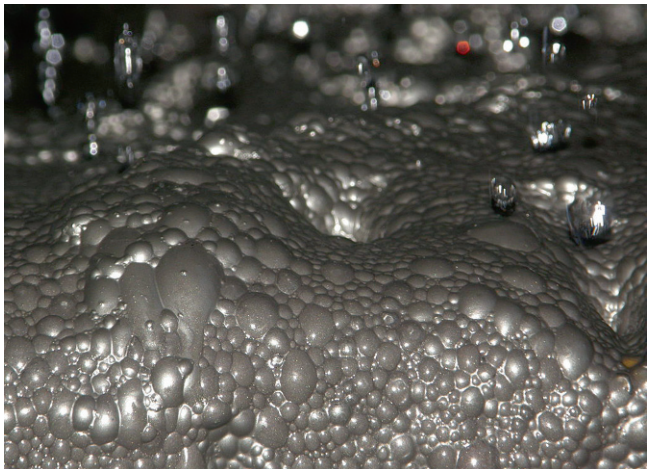


Abb. 1.41 Mit Sulfiden beladener Schaum bei der Flotation von Kupfererz. Jameson Cell, Prominent Hill, Australien. © Geomartin / Wikimedia.

Abb. 1.42 Bei der Aufbereitung anfallender Schlamm (Tailings) aus unbrauchbaren Erzbestandteilen wird in Schlammteichen (Spülteichen) sedimentiert. Das Bild zeigt die Tailings der Antamina-Mine (Peru). Hier wird ein in Zusammenhang mit einem Kupferporphyr entstandener Kupfer-Zink-Skarn abgebaut. Als Nebenprodukte werden auch Molybdän und Silber produziert. © Xtremizta / Wikimedia.

Ein ganz anderer Aufbereitungsweg ist die **Laugung** mit Säuren oder anderen Chemikalien und die anschließende hydrometallurgische Weiterverarbeitung der Lösung. Häufig wird dies bei der Verarbeitung von oxidischen Kupfererzen durchgeführt, Sulfiderze können hingegen nur nach vorherigem Rösten (siehe nächsten Abschnitt) in Lösung gebracht werden. Die Erze werden auf einer präparierten Fläche ausgebreitet und mit Schwefelsäure besprenkelt. Das Kupfer und andere Metalle gehen in Lösung, die »schwangere« Säure wird aufgefangen und mit Rohren weitertransportiert.

Der nächste Schritt zur Trennung der gelösten Ionen ist in der Regel die Solventextraktion (Ausschütteln, Lösungsmittelextraktion). In einem Mixer wird die Säure mit einem speziellen organischen Lösungsmittel vermischt, das einen Chelatbildner enthält. Das Kupfer wird dabei in Chelatkomplexe eingebaut, während andere Stoffe in der wässrigen Lösung bleiben. An-

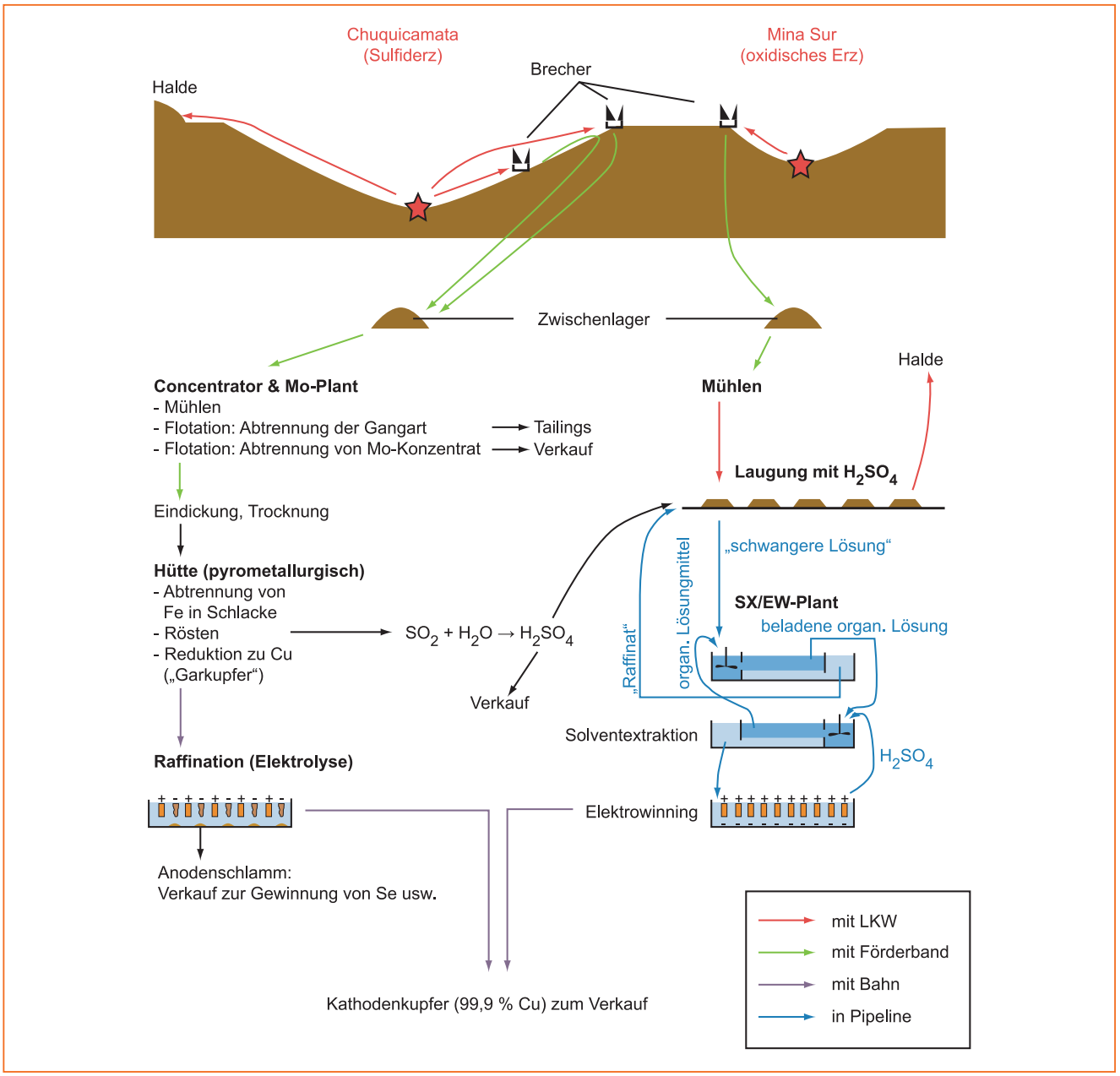


Abb. 1.43 In der chilenischen Kupfermine Chuquicamata (▶ Abschn. 4.4) werden beide Wege der Aufbereitung und Verhüttung angewandt. In der Hauptmine werden Sulfiderze abgebaut, die mit Flotation angereichert und dann pyrometallurgisch verhüttet werden. Das unreine »Garkupfer« wird durch Elektrolyse zu »Kathodenkupfer« veredelt. Als Nebenprodukte fallen Molybdänkonzentrat, Schwefelsäure und Anodenschlamm (aus dem Selen und Edelmetalle gewonnen werden können) an. In der Mina Sur wird noch oberflächennahes oxidisches Erz abgebaut, aus dem Kupfer durch Laugung mit Schwefelsäure und SX/EW gewonnen wird. Nicht gezeigt ist, dass zum Teil auch aus Abfällen (Armerze, Tailings, Hüttenstaub) per Laugung oder Biolaugung Metalle gewonnen werden. In Zukunft soll auch das Mo-Konzentrat an Ort und Stelle verhüttet werden.

schließend fließt die Mischung in ein ruhiges Becken, in dem sich die organische Lösung von der sauren wässrigen Lösung (Raffinat) trennt. Letztere kann zur weiteren Auslaugung eingesetzt werden. Die organische Lösung wird in einem weiteren Mixer mit einer starken Säure vermischt, die Chelatkomplexe werden instabil und das Kupfer geht in der Säure in Lösung. Wieder werden die beiden Lösungsmittel in einem ruhigen Becken getrennt, das organische Lösungsmittel wird für den ersten Schritt weiterverwendet. Aus der Säure wird schließlich hochreines »Kathodenkupfer« durch Abscheidung an einer Kathode gewonnen (*electroplating*, *electrowinning*). Der gesamte Prozess wird im Englischen auch als **SX/EW (*solvent extraction/electrowinning*)** bezeichnet. Der Übergang von Aufbereitung und Verhüttung ist dabei fließend, daher findet beides in unmittelbarer Nähe des Bergbaus statt. Attraktiv an diesem Verfahren ist, dass die benötigte Schwefelsäure manchmal im selben Bergbaurevier bei der Verhüttung von Sulfiderzen (siehe unten) produziert wird (◘ Abb. 1.43).

Kasten 1.11 Aufbereitung alter Halden und Spülteiche

Was bei einem früheren Abbau als Abfall auf die Halde geschüttet wurde oder als Schlamm (Tailings) in Spülteichen zurückblieb, kann Stoffe enthalten, die heute gefragte Rohstoffe sind, oder andere, die man mit den damaligen Methoden noch nicht gewinnen konnte. Oft enthalten sie auch die ursprünglich produzierten Metalle in geringer Konzentration. Daher wird immer häufiger untersucht, wie diese Abfälle mit neuen Aufbereitungsmethoden zur wirtschaftlichen Produktion von Metallen dienen können. Immerhin fallen dabei keine Kosten für den Bergbau an. Zugleich bietet dies eine Möglichkeit, alte Halden und Spülteiche zu sanieren, denn oft fehlt eine Abdichtung, die das Entweichen von sauren und schwermetallreichen Sickerwässern in die Umwelt verhindert. Da es um Metalle in geringer Konzentration geht, wird meist mit Biolaugung gearbeitet, eventuell in Kombination mit einer mechanischen Separation und Methoden wie der Säure- und Cyanidlaugung. Als Beispiel kann eine Halde des Kupferbergbaus Ticapampa (Peru) dienen: Sie besteht aus 1,6 Millionen Tonnen Material, davon 4,6 t Gold und 135 t Silber. In Versuchen mit Biooxidation konnten 97 % des Goldes und 50 % des Silbers gewonnen werden (Nagy 2008).
Das Freiberger Helmholtz-Institut für Ressourcentechnologie will Methoden entwickeln, um Halden und Tailings im Erzgebirge aufzuarbeiten. In den Tailings von Altenberg sollen noch immer bis zu 50 % des ursprünglichen Zinns stecken. In Halden im Freiberger Revier werden hingegen bedeutende Mengen an Zink, Blei, Germanium und Indium vermutet. Die beiden Letzteren sind wichtige »Hightech-Metalle« und zählen zu den »kritischen Rohstoffen« (► Kasten 1.4). Besonders interessant ist die Kombination beider Lokalitäten für die Herstellung von Indium-Zinn-Oxid, das in Flachbildschirmen und Touchscreens gebraucht wird.

Gold kommt üblicherweise in Form winziger Einschlüsse in anderen Mineralen vor. Nachdem diese fein gemahlen wurden, kann das Gold durch zwei verschiedene Prozesse gewonnen werden. Die herkömmliche Methode, das Amalgamverfahren, das vor allem im Kleinbergbau verbreitet ist, verwendet Quecksilber, das mit Gold eine bei hohem Quecksilbergehalt flüssige Legierung eingeht, nämlich Amalgam. Beim Erhitzen verdampft das Quecksilber, das Gold bleibt zurück. Die andere Methode, die Cyanidlaugung, nutzt die Löslichkeit von Gold als Cyanidkomplex aus. Das Material wird mit Natriumcyanidlösung besprenkelt, das abfließende Sickerwasser wird gefiltert und dann das Gold durch Zugabe von Zinkstaub ausgefällt. Die Cyanidlösung kann zur weiteren Laugung wiederverwendet werden, allerdings verbleiben Spuren der hochgiftigen Substanz in den Tailings. Beide Verfahren können ganz ähnlich auch zur Silberherstellung benutzt werden. Die Cyanidlaugung funktioniert allerdings nur, wenn die Minerale, in denen Gold eingeschlossen ist, nicht selbst gelöst werden. Das ist bei Sulfiden der Fall, die Cyanidlaugung funktioniert aber, wenn sie zuvor geröstet werden.

Im Fall von Seltenerdelementen erfolgt die Aufbereitung ebenfalls durch Laugung, wobei die Vorgehensweise von der Art der Erze abhängt. Oft wird erst durch Flotation oder andere Methoden ein Mineralkonzentrat hergestellt, das anschließend in einer geeigneten Chemikalie aufgelöst wird. Manche SEE-Minerale wie Bastnäsit und Eudialyt können in Salzsäure gelöst werden. Monazit wird entweder in Schwefelsäure (»saurer Weg«) oder in Natronlauge (»alkalischer Weg«) gelöst. Um die SEE von anderen Elementen wie Uran, Thorium und Eisen zu trennen, werden sie meist als Natrium-Seltenerdelement-Doppelsulfate ausgefällt und dann erneut gelöst. Zur Auftrennung in die einzelnen Elemente, was aufgrund ihrer sehr ähnlichen Eigenschaften nicht einfach ist, kommen verschiedene Verfahren wie Ionenaustauscher und Solventextraktion zum Einsatz. Cer und Europium können leicht durch Redox- und Fällungsreaktionen abgetrennt werden, da sie im Gegensatz zu den anderen SEE nicht nur als dreiwertige Ionen, sondern auch als Eu^{2+} und Ce^{4+} auftreten können.

Auch Uranerze werden durch saure oder alkalische Laugung (je nach Art des Erzes) aufbereitet, gegebenenfalls wird ein Oxidationsmittel zugegeben, um das kaum lösliche U^{4+} zu UO_2^{2+} zu oxidieren. Die Lösung wird mittels Solventextraktion oder Ionenaustauschern gereinigt, mit einer Fällungsreaktion erhält man ein Urankonzentrat, das »Yellow Cake« genannt wird.

Zur Aufbereitung von Erzen mit geringem Erzgrad und zur Weiterverarbeitung von Tailings (► Kasten 1.11) werden insbesondere in der Kupfergewinnung immer häufiger Mikroorganismen eingesetzt, was als **Biolaugung** (Bioleaching, Biomining) bezeichnet wird. Bakterien wie *Acidithiobacillus ferrooxidans* und *Acidithiobacillus thiooxidans* oxidieren Sulfide zu Sulfat beziehungsweise Eisen(II) zu Eisen(III). Diese Organismen leben auch in sauren Grubenwässern und sind für deren niedrigen pH und hohen Schwermetallgehalt mit verantwortlich. Unter ihrer Einwirkung verwittern die Sulfidminerale, Wasser entwickelt sich zu Schwefelsäure, Kupfer, Zink, Nickel und andere Metalle gehen in Lösung. Das Eisen(III) wirkt als Oxidationsmittel und hilft somit beim Zersetzen der Sulfidminerale.

Dies kann man sich zunutze machen, indem zerkleinertes Erz zusammen mit Bakterienstämmen in spezielle Tanks gefüllt (Tanklaugung) oder auf einer präparierten Fläche aufgehäuft wird (Haufenlaugung). Manchmal wird auch direkt auf einer Halde gearbeitet (Haldenlaugung). Um die Bakterien zu versorgen, wird das Material mit einer geeigneten Lösung bewässert (z. B. mit Ammonium, Phosphat und so weiter), unten wird die metallreiche Lösung aufgefangen. Je nach Art des Erzes, insbesondere bei Chalkopyrit, kann es notwendig sein, die Laugung bei einer erhöhten Temperatur mit geeigneten Bakterienstämmen durchzuführen.

Bei der Kupfergewinnung dauert der Prozess ein paar Wochen (in Tanks) oder fast ein Jahr (Haufenlaugung), die Durchführung ist jedoch sehr günstig und ermöglicht im Gegensatz zu

herkömmlichen Prozessen eine höhere Ausbeute. Die Gewinnung von Kupfer aus der Lösung erfolgt dann mit dem SX/EW-Prozess (siehe oben). Inzwischen stammen etwa 20 % des weltweit produzierten Kupfers aus Biolaugung. Es gibt auch Minen, die vollständig mit Biolaugung anstelle von konventioneller Verhüttung arbeiten. Ähnlich können auch Kobalt, Nickel und Zink gewonnen werden, was sich vor allem bei schwer zu trennenden polymetallischen Erzen lohnt. Laut BGR lassen sich auf diese Weise auch Indium, Gallium und Germanium abtrennen. Auch Uran kann man durch Biolaugung gewinnen.

In der Goldgewinnung ist Biomining ebenfalls weit verbreitet, wird dann aber als **Biooxidation** bezeichnet, weil dabei das Gold selbst nicht in Lösung geht. Häufig sind winzige Goldkörnchen in Sulfiden wie Pyrit oder Arsenopyrit eingeschlossen, was eine direkte Gewinnung mit Cyanidlaugung verhindert. Mithilfe der Mikroorganismen wird das Sulfid entfernt und anschließend das Gold mit Cyaniden aus dem Rückstand ausgelaugt.

Manchmal kann das Biomining auch *in situ* durchgeführt werden, ohne die Erze an die Oberfläche zu bringen. Zum Beispiel verbleibt beim Bruchbauverfahren ein mit Gesteinsbruchstücken verfüllter Hohlraum, der laut BGR nach dem Einbau der nötigen Infrastruktur für Laugungsprozesse gut geeignet ist.

Eine Variante des Biominings ist das sogenannte Phytomining, das manchmal zur Sanierung von Böden eingesetzt wird, die mit Schwermetallen belastet sind. Dabei macht man sich zunutze, dass manche Pflanzen bestimmte Metalle aufnehmen und akkumulieren. Diese können angebaut, geerntet und verbrannt werden, die Asche kann anschließend verhüttet werden, was zumindest einen Teil der Sanierungskosten wieder einbringt. Auf diese Weise kann man erfolgreich Nickel, Gold und Thallium gewinnen (Anderson et al. 1999).

1.16 Verhüttung

Die Reduktion der Erze zu Metall und die Reinigung des Metalls von unerwünschten Bestandteilen erfolgen in den meisten Fällen entweder in speziellen Öfen (pyrometallurgisch) oder durch Elektrolyse in einer Lösung oder einer Schmelze (elektrometallurgisch). In beiden Fällen ist der Prozess energieaufwendig und verbraucht entsprechend große Mengen an Kohle, Gas oder elektrischem Strom.

Die sogenannten oxidischen Erze (Oxide, Hydroxide, Karbonate, Sulfate, Arsenate usw., siehe auch ▶ Kasten 4.16) können zum Teil relativ leicht bei entsprechend hoher Temperatur mit Kohlenmonoxid reduziert werden, das im Ofen bei der Verbrennung von Kohle beziehungsweise Koks entsteht. Bei einigen Metallen wird zum Teil noch immer ein einfacher **Schachtofen** verwendet, bei dem der mit Kohle und Erz befüllte Ofenschacht direkt in den Schornstein übergeht. Nachdem die Reduktion vollständig abgelaufen ist, lässt man die geschmolzene Schlacke und das geschmolzene Metall durch eine Öffnung ablaufen, was als »Abstechen« bezeichnet wird. Dann wird der Schachtofen geleert und erst danach erneut befüllt.

Bei der Reduktion von Eisenerz in einem **Hochofen** (◘ Abb. 1.44, ◘ Abb. 1.45) wird der Ofen hingegen während des Betriebs von oben schichtweise mit abwechselnd Erz und Koks beschickt, unten werden das flüssige Roheisen und die Schlacke regelmäßig abgestochen. Dadurch kann der Hochofen für zehn bis 20 Jahre im Dauerbetrieb gehalten werden (»Ofenreise«), ohne abzukühlen. Moderne Hochöfen sind etwa 25–35 m hoch, mit einer Leistung von 5000–10 000 t Roheisen pro Tag.

Verhüttung: Metallgewinnung und -verarbeitung. Geschieht in einem Hüttenwerk, kurz Hütte (engl. *smelter*).
Metallurgie: Wissenschaft der Metallgewinnung und -verarbeitung, auch Hüttenwesen genannt.
Pyrometallurgie: Verarbeitung von Erzen oder Metallen in einem Ofen. Darunter fallen z. B. die Reduktion von Oxiden mit Kohlenmonoxid und das Rösten von Sulfiden.
Rösten: Brennen von Sulfiden unter oxidierenden Bedingungen, um diese zu Oxiden umzuwandeln. Schwefel wird zu SO_2-Gas oxidiert und entweicht.
Hydrometallurgie: Lösung von Metallen in geeigneten Chemikalien und anschließende Weiterverarbeitung mit Fällungsreaktionen, Elektrolyse und so weiter.
Elektrometallurgie: Elektrolytische Verfahren zur Metallherstellung und -reinigung, entweder in einer Lösung oder in einer Schmelze.
Raffination: Reinigung von unreinen Metallen, z. B. durch Elektrolyse oder in einem speziellen Ofen durch Redoxreaktionen mit Schlackenbildung.
Schlacke: Nichtmetallischer Schmelzrückstand, besteht überwiegend aus Silikaten und Oxiden.

Zur Optimierung des Prozesses wird das Erz vorher zusammen mit Zuschlagsstoffen zu Pellets mit einem Durchmesser von 1–2 cm gerollt. Beschickt wird der Ofen über ein Schleusensystem, um den Wärmeverlust zu minimieren. In den Ofen wird von unten Luft geblasen, die im sogenannten Winderhitzer vorgeheizt wurde. Sie ermöglicht, dass der Koks zu Kohlenmonoxid verbrennen kann und dadurch die erforderliche Hitze und das benötigte Reduktionsmittel bereitgestellt werden. Das oben aus dem Hochofen austretende Abgas (»Gichtgas«) besteht aus Kohlendioxid, Kohlenmonoxid, Stickstoff und ein wenig Wasserstoff und Methan. Es wird in den Winderhitzer geleitet, wo es als Brennstoff dient. Zum Teil wird das Gas auch als Treibstoff für Motoren und als Heizgas für Fernwärme genutzt.

Im Inneren des Hochofens sinkt das geschichtete Material langsam nach unten in immer heißere Bereiche. Die Reduktion läuft dabei mit zunehmender Temperatur in mehreren Schritten ab, von Eisen (III)-Oxid (Hämatit, Fe_2O_3) über Eisen(II)-Eisen(III)-Oxid (Magnetit, Fe_3O_4) zu Eisen(II)-Oxid (Wüstit, FeO) und im unteren Teil des Ofens schließlich zu elementarem Eisen. Dabei hilft, dass bei der Reduktion entstehendes CO_2 bei mehr als 1000 °C im Kontakt mit Koks wieder zu CO reduziert wird. Auch andere Stoffe wie Manganoxide und Phosphate werden dabei reduziert.

Auf dem Weg nach unten zerfällt der als Zuschlagstoff zugegebene Kalkstein zu CaO und CO_2. Das CaO dient der Schlackenbildung, durch die unerwünschte Stoffe wie Silikate entfernt werden. Diese schmelzen, die flüssige Schlacke sammelt sich im

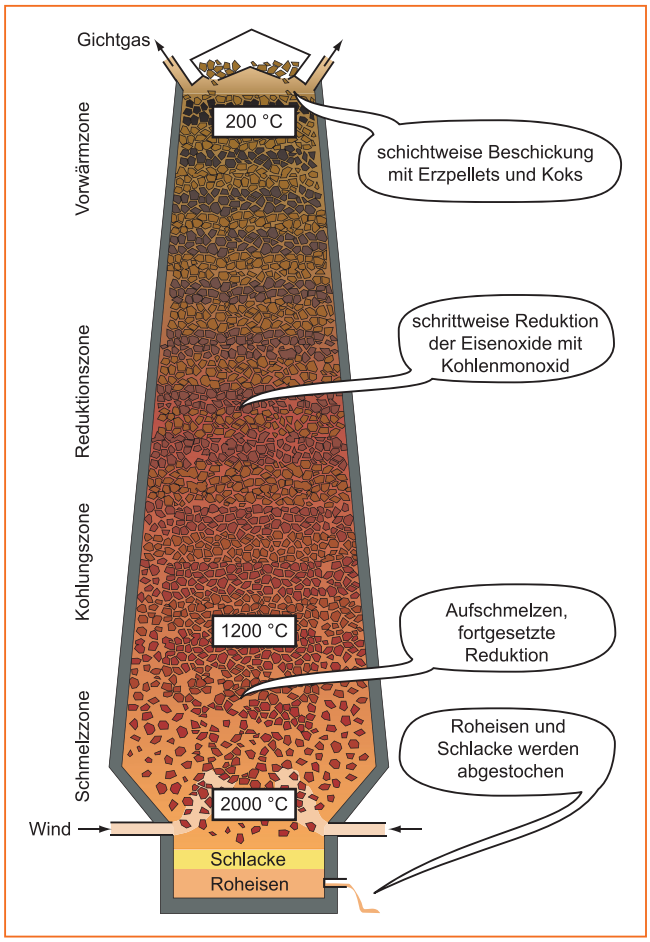


Abb. 1.44 Eisenerz wird in einem Hochofen mit Kohlenmonoxid zu Eisen reduziert. Der Hochofen ist im Dauerbetrieb, er wird von oben abwechselnd mit Erz und Koks beschickt, unten werden regelmäßig das geschmolzene Roheisen und die flüssige Schlacke abgestochen. Im Inneren sackt das Material in Bereiche mit immer höherer Temperatur. Die Reduktion der Oxide erfolgt schrittweise, gleichzeitig entsteht aus den silikatischen Erzbestandteilen und den Zusatzstoffen die geschmolzene Schlacke. Die zum Verbrennen des Kokses notwendige Luft (der »Wind«) wird im Winderhitzer vorgeheizt, wobei das aus dem Hochofen entweichende Gichtgas als Brennstoff dient.

unteren Teil des Hochofens und wird regelmäßig abgestochen. Sie erstarrt zu Kalziumsilikaten und anderen Mineralen.

In der Schmelzzone, im untersten Teil des Ofens, wird festes Eisen aufgeschmolzen und verbliebenes Eisenoxid reduziert. Die Eisenschmelze sammelt sich am Boden des Hochofens an und wird regelmäßig abgestochen. Dabei handelt es sich um Roheisen, das wegen des hohen Kohlenstoffgehalts (3–4 %) spröde und nicht schmiedbar ist.

Um das Roheisen zu Stahl umzuwandeln, muss der Kohlenstoffgehalt in einem weiteren Schritt reduziert werden (»Frischen«). In einem sogenannten **Konverter** wird Sauerstoff durch die »Lanze« in das geschmolzene Roheisen eingeblasen (Linz-Donawitz-Verfahren). Dabei oxidiert der Kohlenstoff zu CO_2, was nebenbei die notwendige Wärme liefert, um das Metall geschmolzen zu halten. Auch Schwefel wird oxidiert und entweicht als SO_2. Durch Zugabe von Kalkstein und anderen Stoffen kann auch hier eine Schlacke erzeugt werden, um unerwünschte Elemente zu entfernen.

Eine alternative Methode der Stahlerzeugung, die vor allem zur Herstellung von besonders hochwertigen Stählen angewandt wird, ist die Reduktion in einem **Lichtbogen**. Zwischen zwei in geringem Abstand angebrachten Elektroden, an die eine sehr hohe Spannung angelegt wird, kommt es zu einer Gasentladung, bei der sich das Gas zwischen den Elektroden bei Temperaturen von mehreren Tausend Grad zu einem elektrisch leitfähigen Plasma verwandelt. Die Elektroden sind an einem schwenkbaren Deckel angebracht. Sie schmelzen das Erz und Schrott im wannenförmigen Ofen auf und reduzieren es. Das Metall und die Schlacke werden abgestochen. Da kein Koks verwendet wird, kann gleich eine Legierung mit niedrigem Kohlenstoffgehalt erzeugt werden. Andere Metalle, die in kleiner Menge als Stahlveredler dienen, können von Anfang zugegeben werden oder später zulegiert werden.

Für viele Metalle sind Sulfidminerale das wichtigste Erz. Sulfiderze können nicht direkt mit Kohlenmonoxid reduziert werden. Beim Erhitzen entsteht nur eine Sulfidschmelze, die beim Abkühlen zu einem künstlichen Sulfid erstarrt (»Matte« oder »Kupferstein« im Fall der Kupferherstellung). Die Erze oder die Matte müssen in einem Zwischenschritt **geröstet** werden: Beim Erhitzen unter oxidierenden Bedingungen wandeln Sulfide sich in Oxide um, dabei wird Schwefeldioxid freigesetzt. Dieses umweltschädliche Gas kann zu Schwefelsäure umgewandelt werden, die ein wichtiges Nebenprodukt der Kupferproduktion ist. Oft müssen weitere Schritte durchgeführt werden, um andere Elemente abzutrennen.

Das im wichtigsten Kupfererz, Chalkopyrit ($CuFeS_2$), enthaltene Eisen muss in einem weiteren Zwischenschritt entfernt werden. Dazu erhitzt man das Erz (oder eine Matte, in der bereits ein Teil des Eisens durch Rösten oxidiert wurde) in einem **Konverter** zusammen mit Sand und Kalk auf 1100 °C und führt Sauerstoff hinzu. Dabei wird Fe^{2+} zu Fe^{3+} oxidiert, das mit der Silikatschmelze (Schlacke) abfließt. Ein Teil des Schwefels wird dabei zu Schwefeldioxid (SO_2) oxidiert. Das Cu^{2+} wird hingegen zu Cu^+ reduziert und fließt als Kupfersulfidschmelze ab, die zu Cu_2S erstarrt (Kupferstein, Matte). Anschließend wird der Kupferstein geröstet, es entstehen Cu_2O und SO_2. Im nächsten Schritt reagiert in einem Konverter Cu_2O mit verbliebenem Cu_2S zu metallischem Kupfer und SO_2. Dieses »Rohkupfer« kann noch immer mehrere Prozent Verunreinigungen enthalten. Dann ist es notwendig, es nochmals unter Zugabe von Sauerstoff und schlackenbildenden Stoffen wieder zu Cu^+ zu oxidieren. Dabei entweichen Zink, Antimon und Arsen als gasförmige Oxide, während Eisen, Kobalt, Nickel und andere Elemente mit der Schlacke abfließen. Das Cu^+ kann beispielsweise mit Erdgas wieder zu Cu reduziert werden.

Das auf diesem Weg erzeugte »Garkupfer« enthält noch etwa 0,3 % Verunreinigungen. Durch **Elektrolyse** (elektrolytische Raffination bzw. Raffinationselektrolyse) kann es zu sogenanntem Kathodenkupfer umgewandelt werden, mit einer Reinheit von 99,9 %. Dazu wird das Garkupfer zu großen Anoden gegossen, Hunderte davon werden in ein Becken mit Kupfersulfatlösung gehängt. An der Kathode (die aus reinem Kupfer besteht) scheidet sich reines »Kathodenkupfer« ab. Die angelegte

Abb. 1.45 Abstich an einem Hochofen. © Getty Images/iStockphoto.

Spannung ist so gewählt, dass Kupfer elektrisch oxidiert wird, als Cu^+ durch die Lösung wandert und an der Kathode wieder elektrisch reduziert wird, während andere Metalle in der Lösung bleiben oder im Fall von edleren Metallen nicht oxidiert werden und sich unter der Anode als sogenannter Anodenschlamm ansammeln. Im Anodenschlamm reichern sich Gold, Silber und Platingruppenelemente sowie Selen und Tellur an. Diese Metalle können als Nebenprodukte gewonnen werden. Elektrolyse ist auch der letzte Schritt, wenn geeignete Kupfererze durch Laugung und Lösungsmittelextraktion (siehe oben) aufbereitet wurden. Auch Nickel, Blei und Silber werden durch elektrolytische Raffination gereinigt.

Zink hat die Besonderheit, dass der Siedepunkt mit 907 °C so niedrig ist, dass es in einem normalen Ofen verdampft. Es kann in einer Retorte (»Muffel«) abdestilliert werden, oder man laugt es mit Schwefelsäure aus und gewinnt es durch Elektrolyse.

Bei der Aluminiumproduktion (Abb. 1.46) wird die Elektrolyse nicht in einer wässrigen Lösung, sondern in einer etwa 950 °C heißen Schmelze durchgeführt (Hall-Héroult-Prozess, **Schmelzflusselektrolyse**). Zunächst wird das Aluminiumerz Bauxit in heißer konzentrierter Natronlauge gelöst (Bayer-Verfahren), wobei Eisenoxide und andere Verunreinigungen zurückbleiben. Beim Abkühlen und Verdünnen der Lauge fällt reines Aluminiumhydroxid aus, das in einem Drehofen bei mehr als 1200 °C zu Aluminiumoxid gebrannt wird. Zur Elektrolyse wird dieses zusammen mit Kryolith (Na_3AlF_6) in eine große Wanne gefüllt, wobei der Anteil von Kryolith 80–90 % beträgt. Heute wird ausschließlich synthetisch erzeugter Kryolith verwendet, während dieser früher von Ivigtut (Grönland) stammte (▶ Abschn. 3.12). Kryolith hat die Aufgabe, den extrem hohen Schmelzpunkt von Aluminiumoxid (2050 °C) auf die eutektische Temperatur (vgl. ▶ Kasten 3.3) der Mischung von nur 950 °C herabzusetzen. Sobald das Material aufgeschmolzen ist, werden als Anode dienende Grafitelektroden in die Schmelze abgesenkt, der Boden der Wanne ist mit Grafit ausgekleidet und dient als Kathode. Das Aluminiumoxid der Schmelze nimmt an der Kathode Elektronen auf und wird so zu flüssigem Aluminium reduziert, das sich auf dem Boden der Wanne ansammelt. Der an der Anode freigesetzte Sauerstoff reagiert mit dem Kohlenstoff zu Kohlenmonoxid und Kohlendioxid. Im Abgas ist auch vom Kryolith freigesetztes HF enthalten. Der Energiebedarf der Aluminiumproduktion ist so hoch, dass Aluminiumhütten vor allem in Regionen mit geringen Strompreisen angesiedelt sind.

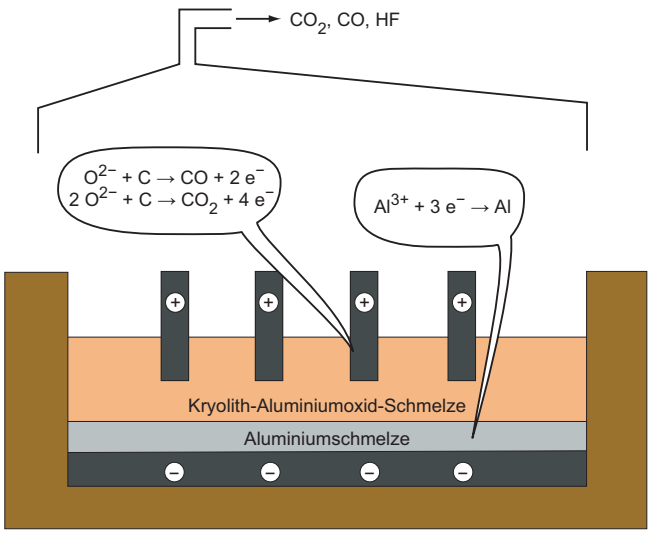


Abb. 1.46 Aluminium wird durch Elektrolyse in einer 950 °C heißen Kryolith-Aluminiumoxid-Schmelze erzeugt, wobei Kryolith (Na_3AlF_6) zur Herabsetzung des Schmelzpunkts dient. Die Elektroden bestehen aus Grafit. An der Kathode nimmt Al^{3+} Elektronen auf und wird dadurch zu Aluminium reduziert, das sich als Schmelze am Boden ansammelt. Der Sauerstoff reagiert mit dem Kohlenstoff der Anoden zu CO und CO_2.

Magnesium wird auf sehr ähnliche Weise aus Magnesiumchlorid hergestellt.

Titan kann als Beispiel für ein Metall dienen, das mit noch aufwendigeren Verfahren hergestellt wird. Als Erz dient Rutil (TiO_2) oder Ilmenit ($FeTiO_3$). Ilmenit wird zunächst zu TiO_2 umgewandelt. Das passiert entweder in einem Lichtbogen mit Kohlenstoff, wobei sich flüssiges Eisen am Boden ansammelt und CO freigesetzt wird. Oder er wird in Säure gelöst und das Titanoxid ausgefällt. Das TiO_2 wird mit Chlor und Koks bei Temperaturen knapp unter 1000 °C zu Titantetrachlorid umgesetzt. Dieses wird durch fraktionierte Destillation gereinigt. Unter einer Schutzgasatmosphäre wird es bei Temperaturen knapp unter 1000 °C mit Magnesium zu Titan reduziert, dabei entsteht geschmolzenes Magnesiumchlorid. Das Titan ist noch porös und spröde (»Titanschwamm«) und muss durch Drehen oder andere Verfahren ausgeschmiedet werden.

1.17 Recycling

Je schwieriger es ist, neue Lagerstätten ausfindig zu machen, desto wichtiger wird es, effektive Methoden für das Recycling zu entwickeln, um aus Abfällen »sekundäre Rohstoffe« zu gewinnen. Schrott wird routiniert zu Stahl verarbeitet und auch Aluminium, Kupfer, Blei, Nickel, Zink, Kadmium und Kobalt werden zunehmend wiederverwertet. Zum Teil hat Recycling sogar einen nennenswerten Anteil an der Produktion dieser Metalle. Teilweise funktioniert das über geschlossene Kreisläufe, etwa durch Zurücknahme von Nickel-Kadmium-Batterien. Davon abgesehen reicht das Spektrum von speziellen Sortiermaschinen hin zu Menschen, die per Hand alte Geräte ausschlachten.

Bei Edelmetallen und den sogenannten Hightech-Metallen hat die Wiederverwertung noch keine Bedeutung. Bisher wird nur ein Bruchteil der ausrangierten Elektrogeräte recycelt, dabei haben diese oft einen deutlich höheren Gehalt an Gold, Palladium, Kupfer, Tantal, Indium, Europium, Neodym und anderen gefragten »Hightech-Metallen«, als es bei den entsprechenden Lagerstätten der Fall ist. Dass in elektrischen Geräten die Zahl der verwendeten Metalle immer weiter steigt, zugleich in jedem Produkt eine andere Palette an Metallen verwendet wird, macht die Trennung nicht gerade einfacher. Wenn andererseits nur bestimmte Geräte ausgeschlachtet werden, deren Metallgehalt genau bekannt ist, ist ein aufwendiges Verfahren aufgrund der geringen Menge weniger profitabel. Die in der normalen Metallproduktion angewendeten Aufbereitungs- und Trennungsverfahren lassen sich nicht einfach direkt übertragen, sondern müssen an den speziellen Metallmix angepasst werden. Dabei gibt es noch erheblichen Forschungsbedarf. Bisher wird ein erheblicher Teil des Elektroschrotts in die sogenannten Entwicklungsländer wie Ghana »exportiert« und landet dort auf Müllkippen, die von der armen Bevölkerung nach Aluminiumteilen und Kupferkabeln durchsucht werden.

1.18 Gegossen, geschmiedet und ziseliert

Als Werkstoff haben Metalle die Besonderheit, dass sie durch sehr unterschiedliche Methoden bearbeitet und in Form gebracht werden können. Beim Bearbeiten ändert sich das Gefüge der Kristallite (vgl. ▶ Kasten 2.1), was wiederum Härte, Elastizität und andere Eigenschaften beeinflusst. Wird das Metall kalt bearbeitet, verformen sich die Kristallite, was zu Spannungen führt und daher nur bis zu einem gewissen Grad möglich ist. Das neue Gefüge kann zugleich eine höhere Festigkeit haben. Durch Hitzebehandlung (»Anlassen«) oder bei heißer Bearbeitung (Warmumformung) entspannt sich das Gefüge durch eine Rekristallisation. Eine Umformung bei hoher Temperatur hat zugleich den Vorteil, dass weniger Kraft angewandt werden muss.

Der erste Schritt ist immer das Gießen der Metallschmelze, um entweder gleich die endgültige Form (z. B. Maschinenteile, Felgen, Glocken, Kanaldeckel) oder ein Zwischenprodukt (»Halbzeug«) für die Weiterverarbeitung (Blöcke, Stangen, Schmiedestückrohlinge) zu erhalten.

Einfache Formen können durch Gießen in Dauerformen (Kokillen) erzeugt werden, die üblicherweise aus Gusseisen, Stahl oder einer Kupferlegierung bestehen. Zum Gießen von Blöcken, Barren und Brammen (dicke Metallplatten) reicht eine einfach geformte Kokille. Andere Kokillen sind aus zwei oder mehr Teilen zusammengesetzt, mit einem entsprechend geformten Hohlraum und Zufuhrkanälen dazwischen. Sturzguss ist eine Variante zur Herstellung hohler Körper: Sobald entlang der Wände der Kokille eine Metallschicht erstarrt ist, wird die verbliebene Schmelze wieder ausgegossen. Beim Niederdruckgießen wird die Schmelze mit Unterdruck in die Form eingesaugt.

Stranggießen ist ein Verfahren zur Herstellung von Stangen, Rohren oder Brammen. Dabei wird Metallschmelze durch eine unten offene, wassergekühlte Kokille gegossen. Der kontinuierlich austretende Strang wird entweder als Endlosstrang weiterverarbeitet oder zersägt.

Beim Guss in verlorene Form sind kompliziertere Gebilde möglich, aber jede Gussform kann nur einmal verwendet werden. Verbreitet ist der Sandguss, bei dem der Hohlraum in einem oberen und einem unteren, mit Sand (gemischt mit einem Bindemittel wie Ton, Öl oder Harz sowie eventuell Grafitpulver) gefüllten Kasten geformt wird. Hohlräume können durch Einlegen von Kernen erzeugt werden. Zur Serienproduktion wird ein Dauermodell verwendet, das in den Sand gedrückt wird. Beim Wachsausschmelzverfahren geht sogar das Modell verloren. Es wird aus Wachs (oder Kunststoff) geformt und anschließend mit einem hitzebeständigen Material, zum Beispiel Ton, ummantelt. Nach Ausschmelzen des Wachses kann flüssiges Metall in den hinterlassenen Hohlraum gefüllt werden.

Verschiedene Metalle und Legierungen sind unterschiedlich gut zum Gießen geeignet. Die Volumenabnahme beim Abkühlen ist unterschiedlich und muss gegebenenfalls durch größere Formen ausgeglichen werden. Auch die Temperatur der Schmelze kann sehr verschieden sein, wobei manche Legierungen langsam

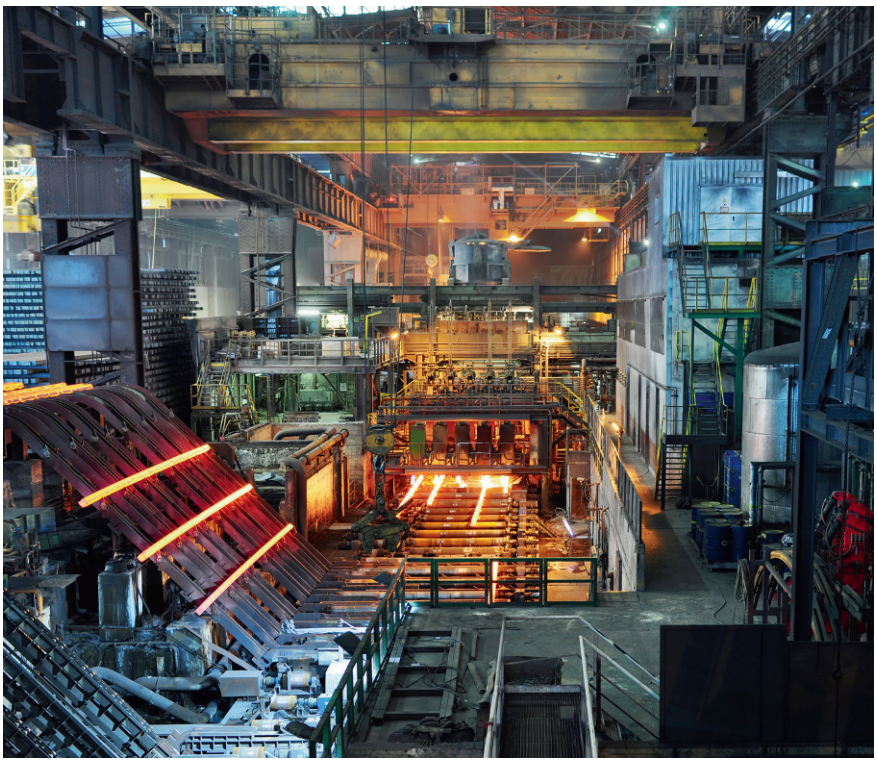


Abb. 1.47 Walzwerk zur Stahlverarbeitung. © Industrieblick / Fotolia.

über ein großes Temperaturintervall hinweg erstarren. Die Abkühlgeschwindigkeit wirkt sich auf das Metallgefüge und damit auf die Eigenschaften des Werkstoffs aus.

Durch Walzen (Abb. 1.47) können Zwischenprodukte wie Blöcke, Brammen oder Stangen zu Platten, Blechen, Folien, Bändern, Schienen und groben Drähten ausgewalzt werden. Dabei wird der Rohling durch den Spalt zwischen zwei rotierende Walzen hindurchbewegt. Diese können zylinderförmig sein (für Bleche und Folien) oder ein Profil (»Kaliber«) haben (für Drähte, Schienen und so weiter). Walzstraßen sind auf ein bestimmtes Produkt spezialisierte Anordnungen von vielen Walzen. In der Regel erfolgt die Verarbeitung oberhalb der Rekristallisierungstemperatur, das Metall ist dadurch nicht nur weicher, sondern dank der Entspannung des Gefüges deutlich verformbarer. Dünne Bleche können bis zu einem gewissen Grad auch durch Kaltwalzen verarbeitet werden. Mit speziell angeordneten Walzen können auch Ringe, Radreifen und Rohre hergestellt werden.

Schmieden ist die freie Umformung von (meist heißem) Metall durch Druckanwendung mit Hammer und Amboss beziehungsweise mit Maschinenhammer oder Pressen. Treiben ist eine meist kalte Umformung, bei der Metall mit einem Hammer plastisch so verformt wird, dass es lokal gedehnt oder gestaucht wird. So lassen sich zum Beispiel Reliefs oder faltenlos verbogene Bleche erzeugen. Je nach Bedarf liegt das Werkstück dabei auf einem Sandsack, auf einem Amboss, auf einem speziell geformten Schlagstempel (Punze), über einer Mulde oder eingebettet in Kitt. Eine zur Verzierung dienende Variation der Treibarbeit ist das Ziselieren, bei dem mithilfe von Sticheln und Punzen feine Ornamente als Relief in die Oberfläche getrieben werden. Davon unterscheidet sich das Gravieren, bei dem mit dem Stichel Metallspäne abgetragen werden.

In der Industrie kommen je nach Zweck und in Abhängigkeit von den Metalleigenschaften verschiedene maschinelle Umformverfahren zum Einsatz. Beim Drahtziehen wird ein grober, warmgewalzter Draht bei Raumtemperatur durch einen Ring mit geringerem Durchmesser gezogen. Beim Strangpressen wird ein heißer Strang (Stange oder Block) umgeformt, indem er durch eine Matrize gedrückt wird. Bei Aluminium kann man so auch komplizierte Profile, zum Beispiel Kühlkörper, formen. Davon unterscheidet sich Fließpressen, bei dem das Werkstück mit hohem Druck von einem Stempel in die Matrize gedrückt wird, wobei das kalte oder heiße Metall durch den Druck zum Fließen gebracht wird. Beim Tiefziehen wird Blech von einem Stempel in einen Hohlraum (Ziehring, Matrize) gedrückt, was (z. B. bei der Dosenherstellung) mit unterschiedlichen Matrizen wiederholt werden kann. Blech wird verbogen, indem eine Seite eingeklemmt und die andere durch eine schwenkbare Wange umgebogen wird. Eine zweite Möglichkeit ist die Kantbank oder Gesenkbiegepresse, bei der ein Stempel (wie ein Lineal geformt) das Blech in eine Rinne drückt, wobei beide Seiten des Blechs wie Flügel nach oben klappen. Münzen und Medaillen werden geprägt, indem zwei Stempel, zwischen die der kalte Rohling eingeklemmt ist, mit Kraft in dessen Metall gedrückt werden. Der Rohling wurde zuvor aus Blech ausgestanzt.

Schließlich können mehrere Metallteile zusammengefügt werden, indem man auf der Oberfläche durch Hitze eine flüssige Metallschicht erzeugt. Beim Schweißen passiert das durch Anschmelzen der Werkstücke selbst (gegebenenfalls mit einem zusätzlichen Schweißdraht), beim Löten wird eine spezielle

Legierung mit niedrigem Schmelzpunkt (»Lötzinn«) verwendet, während die Werkstücke fest bleiben. Beim Schweißen kann der Schmelzfilm mit einer Flamme, einem Lichtbogen, mit elektrischem Strom (der am Übergang, der Stelle mit dem größten Widerstand, zu Wärmeentwicklung führt), durch Reibung, mit einem Laser, durch eine stark exotherme Redoxreaktion (Thermitschweißen) und andere Methoden erzeugt werden. Zum Löten reicht ein elektrisch beheizter Lötkolben.

Abschließend kann ein Werkstück mit einer dünnen Schicht eines anderen Metalls überzogen werden, um es vor Korrosion zu schützen, oder einfach nur als Schmuck (Verzinken, Verchromen, Verzinnen, Vergolden, Versilbern und so weiter). Am verbreitetsten ist das galvanische Verfahren (»Elektroplattieren«). Dabei hängt das Werkstück im »galvanischen Bad«, einer Elektrolytlösung, und dient als Kathode. Das Metall der Anode wird elektrochemisch oxidiert, wandert in Form von Ionen durch die Lösung und wird durch elektrochemische Reduktion an der Kathode ausgeschieden. Beim Feuerverzinken und Feuerverzinnen wird das Werkstück in geschmolzenes Zink (Schmelzpunkt 419 °C) beziehungsweise Zinn (Schmelzpunkt 232 °C) getaucht.

1.19 Die Zusammensetzung der Erde

Bei der Entstehung einer Lagerstätte geht es natürlich nur um eine Anreicherung von bestimmten Elementen, die bereits im System Erde vorhanden sind (▶ Kasten 1.12). Entsprechend ist die Zusammensetzung der Erde von gewisser Bedeutung. Als bestes Modell für die durchschnittliche Zusammensetzung der gesamten Erde gilt ein bestimmter Typ von Meteoriten, die kohligen Chondrite (▶ Kasten 1.13).

Die Erde ist aus mehreren unterschiedlich zusammengesetzten Schalen (◘ Abb. 1.49, ◘ Abb. 1.50) aufgebaut, von denen für uns quasi nur die Oberfläche der hauchdünnen äußeren Schale, der Erdkruste, erreichbar ist. ◘ Abb. 1.51 gibt einen Überblick über die durchschnittliche Zusammensetzung der oberen Erd-

Kasten 1.12 Wie die Elemente entstanden sind

Kurz nach dem Urknall bestand die Materie des Universums überwiegend aus Wasserstoff und zu weniger als einem Viertel aus Helium. In winzigen Spuren waren zudem instabile Lithium- und Berylliumisotope vorhanden. Die Entstehung der ersten Elemente, die sogenannte primordiale Nukleosynthese, war schon etwa drei Minuten nach dem Urknall abgeschlossen, weil danach Dichte und Temperatur des Universums zu gering für eine Kernfusion waren. Die übrigen Elemente – die noch immer nur einen winzigen Teil der Materie des Universums ausmachen – sind also erst später entstanden.

Einen wichtigen Beitrag zur Bildung schwerer Elemente liefert die Kernfusion in Sternen. Eine ausreichend hohe Temperatur und Dichte vorausgesetzt, verschmelzen Protonen (also Wasserstoffkerne) zu Helium, was sehr viel Energie freisetzt. Die Fusion läuft über mehrere Zwischenschritte ab, wobei es verschiedene Möglichkeiten gibt, die alle mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit ablaufen. Am wichtigsten ist die sogenannte Proton-Proton-Kette. Zunächst verschmelzen zwei Protonen zu einem Kern, der aus einem Proton und einem Neutron besteht (Deuterium, schwerer Wasserstoff). Es wird also ein Proton zu einem Neutron umgewandelt, was ein Neutrino und ein Positron freisetzt (das Positron wird vernichtet, sobald es auf ein Elektron trifft). Im nächsten Schritt verschmilzt der schwere Wasserstoff mit einem weiteren Proton zu Helium 3, wobei ein Gammaquant abgestrahlt wird. Im dritten Schritt können zwei Helium 3 zu einem Helium 4 und zwei Wasserstoffkernen reagieren.

Die Fusion von Wasserstoff zu Helium läuft in einem Stern wie der Sonne einige Milliarden Jahre lang ab. Der Kern des Sterns, in dem die Fusion abläuft, wird also immer heliumreicher, während sich die Hülle nicht verändert. Schließlich ist der Wasserstoff im Kern verbraucht und es kommt erstmals zu einem Materialaustausch zwischen Kern und Hülle. Weil die thermische Energie im Druckgleichgewicht fehlt, kollabiert der Kern, was im Zentrum die Temperatur erhöht und dort blitzartig die Fusion von Helium zu Kohlenstoff und Sauerstoff auslöst. Dieser Prozess ist nur bei sehr hohen Temperaturen möglich, weil gleich drei Heliumkerne gleichzeitig verschmelzen müssen. Dabei wird deutlich weniger Energie freigesetzt als bei der Fusion von Wasserstoff zu Helium. In einer dünnen Schale um den Heliumkern kann wieder Wasserstoff verbrannt werden, die kühle Hülle dehnt sich hingegen auf das fünfzigfache Volumen aus. Der Stern hat eine geringere Leuchtkraft, er ist ein Roter Riese geworden.

Wenn das Helium verbraucht ist, wird ein Stern von der Masse unserer Sonne nur noch als Weißer Zwerg vor sich hinglühen und schließlich zu einem Schwarzen Zwerg abkühlen. Schwerere Sterne können hingegen noch mehrere Umwälzungen erleben, die Material aus der Hülle in den Kern bringen und die Fusion kurzfristig wieder in Gang setzen. In sehr schweren Sternen können dabei auch schwerere Elemente gebildet werden, wobei aber nur wenig Energie freigesetzt wird. Aus Kohlenstoff entstehen Neon, Magnesium und Natrium, aus Sauerstoff hingegen Silizium, Schwefel und Phosphor. Im Extremfall geht es bis zum Eisen, die Fusion zu schwereren Elementen würde im Gegenteil Energie verbrauchen.

Drei leichte Elemente, Lithium, Beryllium und Bor, werden bei den stellaren Fusionsprozessen übersprungen. Das liegt an ihrer geringen nuklearen Bindungsenergie, wegen der sie bei den in einem Stern herrschenden Temperaturen nicht stabil sind und sofort wieder zerfallen. Das ist auch der Grund dafür, dass diese Elemente vergleichsweise selten sind. Eine Möglichkeit, wie diese Elemente dennoch entstehen können, ist die sogenannte Spallation: Bei der Wechselwirkung von kosmi-

▼

scher Strahlung mit Materie können schwere Elemente einen Teil ihrer Elementarteilchen verlieren.
Der Rest des Periodensystems ist durch zwei andere Prozesse entstanden: durch den Einfang eines Neutrons und durch den radioaktiven Zerfall instabiler Isotope.
Freie Neutronen überleben nicht lange. Damit sie eingefangen werden können, muss daher eine Neutronenquelle vorhanden sein. Eine Möglichkeit sind bestimmte Fusionsprozesse, die in Roten Riesen ablaufen. Das Einfangen eines Neutrons durch einen Atomkern erzeugt ein schwereres Isotop desselben Elements. Oft ist dieses Isotop nicht stabil und zerfällt. Wenn dies ein Betazerfall ist, wandelt sich ein Neutron zu einem Proton um, dabei wird ein Elektron (β-Strahlung) und ein Antineutrino abgegeben. Das Atom ist dadurch im Periodensystem um ein Feld nach rechts gerutscht, hat aber vom Elektron abgesehen dieselbe Masse wie vor dem Zerfall. In Sternen ist das Einfangen von Neutronen so langsam, dass instabile Isotope zerfallen, bevor das nächste Neutron eingefangen werden kann. Dies wird als s-Prozess bezeichnet (für *»slow«*). Auf diese Weise können Elemente bis zum Blei entstehen. Etwas anderes sind Prozesse in einer Supernova. Während der Explosion eines »sterbenden Sterns« werden so viele Neutronen freigesetzt, dass das Einfangen schneller ablaufen kann als der Betazerfall. Dies wird als r-Prozess bezeichnet (für *»rapid«*). Auf diese Weise können die schwersten Elemente und exotische Isotope entstehen, aber natürlich auch leichte Elemente. Die Existenz von Wismut, Thorium, Uran und so weiter verdanken wir also einer Supernova (◘ Abb. 1.48).

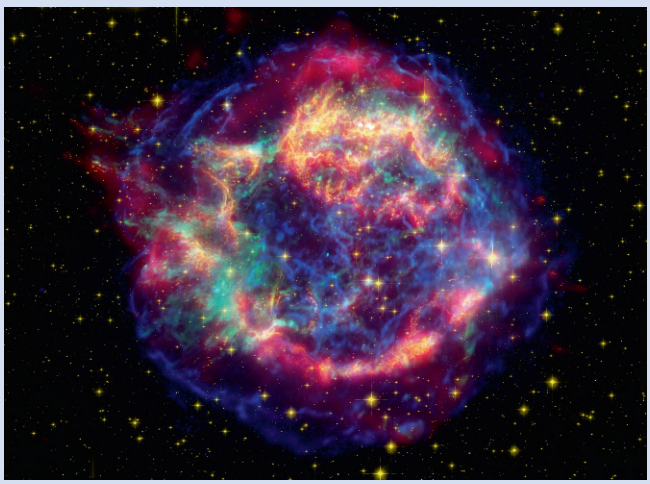


Abb. 1.48 Um das Jahr 1680 explodierte ein 10 000 Lichtjahre entfernter Roter Riese im Sternbild Cassiopeia. Das Falschfarbenbild, das aus den Daten unterschiedlicher Wellenlängen zusammengesetzt wurde, zeigt die Reste dieser Supernova. Im Zentrum befindet sich ein Neutronenstern, umgeben von einer Hülle aus Gas und Staub. © NASA.

kruste. Immerhin handelt es sich dabei um die heterogenste Schale, eine gute Voraussetzung für Lagerstätten, die mit ihrer ungewöhnlich hohen Anreicherung bestimmter Elemente nichts anderes als geologische Anomalien sind. Die Entstehung des Schalenbaus während der frühen Erdgeschichte war ein extremer Prozess der Fraktionierung, der die gesamte Erde betraf (siehe ▶ Kasten 1.14). Die Zusammensetzung der einzelnen Schalen ist der Ausgangspunkt unserer erzbildenden Prozesse.

Kontinentale Kruste ist eine wilde Mischung unterschiedlicher Gesteine, darunter Sedimente wie Kalkstein und Sandstein, metamorphe Gesteine wie Schiefer und Gneis und magmatische Gesteine wie Granit und Gabbro. Im Durchschnitt entspricht die Zusammensetzung grob einem Tonalit, einem magmatischen Gestein, das etwa zwischen Granit und Gabbro liegt (▶ Kasten 3.2) –, wobei die Zusammensetzung der oberen Kruste eher in Richtung Ersterem, die Zusammensetzung der unteren Kruste in Richtung des Zweiten vom Durchschnitt abweicht. Generell sind in der kontinentalen Kruste diejenigen Elemente angereichert, die nicht gut in die Minerale der anderen Schalen hineinpassen. Typischerweise hat kontinentale Kruste eine Dicke von 35–40 km, bei Hochgebirgen bis zu 70 km.

Ozeanische Kruste ist etwa 5 km dick und besteht weitgehend aus Basalt und Gabbro. Beides sind magmatische Gesteine mit identischer Zusammensetzung, nur ist Basalt an der Erdoberfläche beziehungsweise auf dem Meeresboden ausgeflossen und feinkörnig erstarrt, während Gabbro als Pluton in der Tiefe erstarrt und zu einem grobkörnigen Gestein auskristallisiert ist. Das Magma stammt direkt aus dem Erdmantel. Im Vergleich zur kontinentalen Kruste zeichnet sich die ozeanische Kruste unter anderem durch einen geringeren Gehalt an SiO_2 und Alkalien und einen deutlich höheren Gehalt an FeO, TiO_2, MgO und CaO aus. Wichtige Spurenelemente sind Chrom und Nickel.

Der **Erdmantel** macht einen deutlich größeren Anteil der Gesamterde aus: Er reicht bis in 2900 km Tiefe. Dabei ist er erstaunlich homogen zusammengesetzt. Im Vergleich zur Kruste hat er einen sehr geringen Gehalt an SiO_2 und einen sehr hohen Gehalt an MgO. Dazu kommen noch Al_2O_3, FeO und CaO, alle anderen Elemente sind nur in Spuren vorhanden – wobei der Gehalt an Chrom und Nickel deutlich höher ist als in der Kruste.

Kasten 1.13 Chondrite, die Geburt der Erde und ein Kern aus Eisen

Wir gehen davon aus, dass die Zusammensetzung einer bestimmten Sorte von Meteoriten, nämlich der sogenannten kohligen Chondrite, ziemlich genau der durchschnittlichen Gesamtzusammensetzung der Erde entspricht. Bei diesen Meteoriten handelt es sich nämlich um Klumpen des ursprünglichen Materials, das während der Geburt des Sonnensystems kondensiert ist – der Baustoff, aus dem auch die inneren Planeten entstanden sind.

Diese Meteoriten bestehen weitgehend aus kleinen Kügelchen aus Glas und darin enthaltenen feinen Silikatmineralen, die als Chondren bezeichnet werden. Dabei handelt es sich um kondensierte Schmelztröpfchen. Diese Chondren sind durch Staubkörnchen verbacken, bei denen es sich insbesondere um winzige Kristalle wie Korund, Perowskit und Spinell handelt, die von Meteoritenforschern als »*Ca-Al-rich inclusions*« zusammengefasst werden. Auch andere Staubkörner wie Diamant, Grafit, SiC und diverse Oxid- und Silikatminerale kommen vor.

Das Sonnensystem entstand aus einer kugelförmigen Wolke aus Gas und Staub. Vermutlich durch eine nicht allzu weit entfernte Supernova ausgelöst, kollabierte die Wolke zu einer rotierenden Akkretionsscheibe. Rund 99 % der Masse sammelten sich im Zentrum der Scheibe. Im Kern dieser Anballung von Materie herrschten schließlich so hohe Temperaturen, dass die Kernfusion von Wasserstoff zu Helium einsetzte. Damit war ein neuer Stern geboren, unsere Sonne. In einiger Entfernung kühlte die Scheibe schnell ab und kondensierte vor etwa 4,57 Milliarden Jahren: zunächst die *Ca-Al-rich inclusions*, dann die Schmelztröpfchen und schließlich weitere Staubkörnchen. Die chondritischen Meteoriten sind Stücke der ersten kleinen Himmelskörper, sogenannter Planetesimale, die sich aus diesen Partikeln zusammenballten.

Zu diesem Zeitpunkt war das Sonnensystem geradezu mit Staub und Planetesimalen gefüllt. Die Gravitation sorgte für ein schnelles Wachstum der größeren Körper, indem sie das Material der Umgebung »ansaugten«. Auf diese Weise konnten in relativ kurzer Zeit Planeten heranwachsen, maximal von der Größe des Mars. Durch Kollisionen dieser Planeten konnten schließlich auch größere Planeten wie die Erde entstehen. Im Gegensatz zu den großen äußeren Planeten, die große Mengen an Gas ansammeln konnten, ist die Erde an flüchtigen Elementen vergleichsweise abgereichert.

Das Wachstum der Erde war etwa 100 Millionen Jahre nach Geburt des Sonnensystems abgeschlossen, wobei sie schon nach zehn Millionen Jahren nahezu ihre heutige Masse hatte (Canup & Agnor 2000) und die Akkretion immer langsamer wurde. Eine erstaunlich kurze Zeitspanne im Rahmen der Erdgeschichte. Ein wichtiges Ereignis war die Entstehung des Mondes, etwa 30 Millionen Jahre nach Geburt des Sonnensystems. Nach der gängigen Theorie kollidierte ein etwa Mars-großer Planet mit der Erde, die dabei teilweise aufgeschmolzen wurde – und zur Seite gespritztes Material erstarrte zu einem Mond, der seither um die Erde kreist.

Ein weiteres wichtiges Ereignis der frühen Erde ist die Fraktionierung des ursprünglich homogenen Materials in zwei unterschiedlich zusammengesetzte Schalen: in Kern und Mantel. Die Erde war so heiß, dass eine Eisenschmelze aufgrund ihrer hohen Dichte in die Tiefe sickerte beziehungsweise diapirartig absank und sich im Zentrum als Kern ansammelte. Inzwischen gehen wir nicht mehr davon aus, dass dies eine zu einem bestimmten datierbaren Zeitpunkt stattgefundene »Eisenkatastrophe« war. Vielmehr war dies ein Prozess, der während des schnellen Wachstums der frühen Erde immer wieder stattfand. Eine kritische Frage dabei ist, wie stark die Erde aufgeschmolzen sein musste, um eine effektive Trennung zu ermöglichen, weil die Mobilität von Eisenschmelze in einem festen Silikatgestein sehr eingeschränkt ist. Wahrscheinlich wurde die frühe Erde mehrfach durch Kollisionen teilweise oder gar weitgehend aufgeschmolzen. Es dauert einige Zeit, bis ein solcher tiefer Magmaozean erstarrt ist. Nach einem Modell (Solomatov 2000) sammelte sich am Grund dieser Magmaozeane eine eisenreiche Schicht an, von der aus Diapire aus Eisenschmelze in die Tiefe absanken. Wenn die zur Entstehung des Mondes führende Kollision nicht die einzige, sondern nur die letzte Phase der Kernbildung war, erklärt dies zugleich den vergleichsweise geringen Eisengehalt des Mondes.

Vielleicht begann die Kernbildung noch viel früher. Neue Experimente belegen, dass auch geringe Mengen an Eisenschmelze durch ein entsprechendes Gestein wandern können, demnach kann die Kernbildung schon in Planetesimalen mit Durchmessern ab etwa 30 km einsetzen (Yoshino et al. 2003). Es ist also möglich, dass die Erde aus Planetesimalen zusammengesetzt wurde, die bereits einen Kern hatten.

Die Erdkruste entwickelte sich erst später durch Magmatismus aus dem frühen »primitiven« Mantel. Von den ältesten Krustengesteinen ist allerdings nichts erhalten, die heutige Kruste ist das Ergebnis des langfristigen Magmatismus einerseits und des wiederholten Recyclings im »Kreislauf der Gesteine« im Rahmen der Plattentektonik andererseits.

Da Chondrite das beste Modell für die Zusammensetzung der Gesamterde sind, werden Elementgehalte, insbesondere in magmatischen Systemen, häufig relativ zur chondritischen Zusammensetzung angegeben. Diese Normierung macht es leicht, Fraktionierungsprozesse abzulesen. Selbstverständlich gibt es unterschiedliche chondritische Meteorite, die aus unterschiedlicher Tiefe aus unterschiedlich großen Planetesimalen stammen und entsprechend schon eine geringe Fraktionierung erlebt haben. Derzeit gelten kohlige Chondrite vom CV3-Typ als bestes Modell für die Erde. Zu diesem Typ gehört der 1969 in Mexiko gefallene Meteorit Allende.

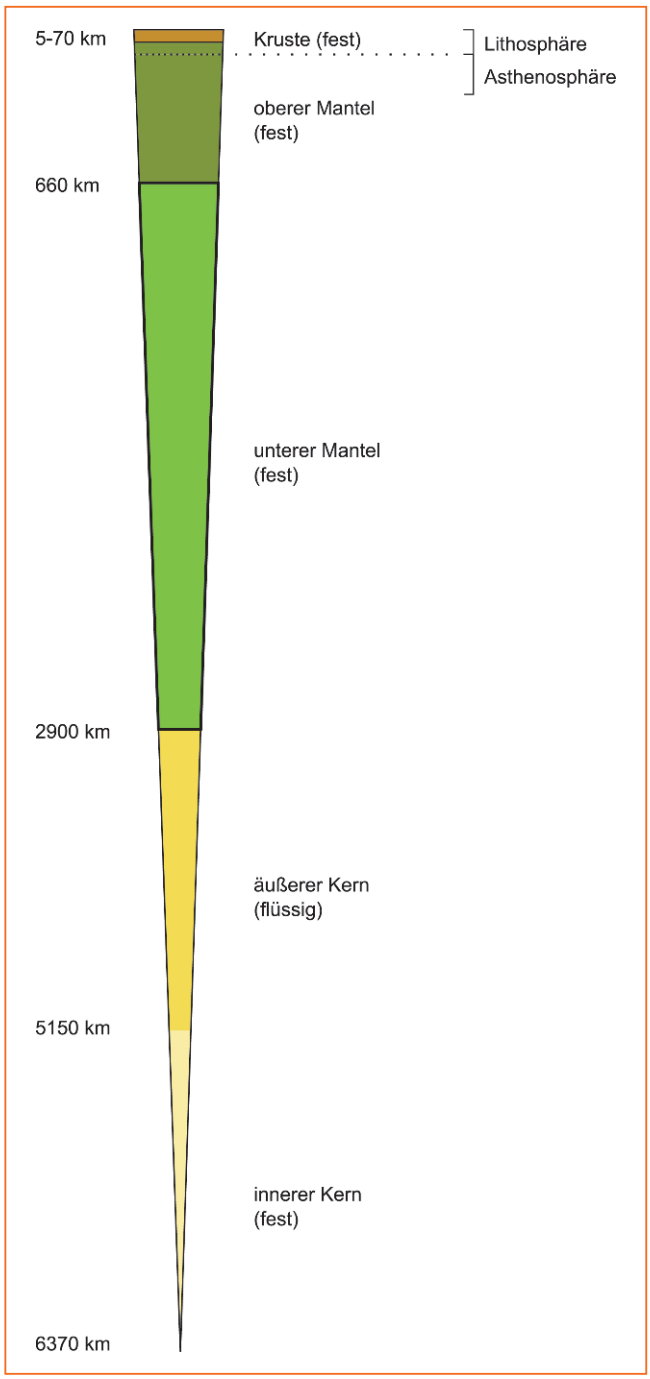


Abb. 1.49 Der Schalenbau der Erde. Erdkruste, Erdmantel und Erdkern haben eine unterschiedliche Zusammensetzung, wobei uns nur die oberste »Rinde« der Erdkruste zugänglich ist.

Das Gestein des Erdmantels wird Peridotit genannt, es besteht überwiegend aus den Mineralen Olivin ($MgSiO_4$), Diopsid (Klinopyroxen, $CaMgSi_2O_6$) und Enstatit (Orthopyroxen, $Mg_2Si_2O_6$). Bei allen drei ist ein Teil des Mg^{2+} durch Fe^{2+} ersetzt. Dazu kommt ein aluminiumhaltiges Mineral, bei dem es sich bei sehr geringem Druck um Plagioklas, bei geringem Druck um Spinell und bei hohem Druck um Granat handelt. Tatsächlich gilt diese mineralogische Zusammensetzung nur für den oberen Erdmantel. Bei einem höheren Druck entstehen in mehreren Reaktionen andere Minerale mit noch dichter gepackten Strukturen, die chemische Zusammensetzung bleibt jedoch gleich.

Der oberste Teil des oberen Erdmantels ist starr und »klebt« unter der Erdkruste. Zusammen mit der Erdkruste bildet er die mehr oder weniger starre Lithosphäre – also die wandernden Platten der Plattentektonik. Die Lithosphäre »schwimmt« auf der vergleichsweise weichen Asthenosphäre – der Teil des Erdmantels, der aufgrund seiner Hitze leicht verformt werden kann und stellenweise sogar geringe Mengen an Schmelze enthält.

Der **Erdkern**, mit einem Durchmesser von 3470 km, ist eine Legierung aus Eisen und etwas Nickel. Im Prozentbereich sind auch Silizium und andere Elemente enthalten. Der äußere Kern ist geschmolzen, während der innere Kern aufgrund der extremen Dichte fest ist. Vom Magnetfeld der Erde abgesehen hat der Kern jedoch kaum Auswirkungen auf den Rest der Erde. Das größte Metallreservoir der Erde hat bei der Entstehung von Lagerstätten keine Bedeutung (siehe auch ▶ Kasten 1.13, Kasten 1.14).

Es ist interessant, die Metallgehalte einer Lagerstätte mit der durchschnittlichen Zusammensetzung der Erdkruste zu vergleichen. ◘ Tab. 1.1 zeigt die Anreicherungsfaktoren, die notwendig sind, um eine brauchbare Lagerstätte zu bilden.

1.20 Geochemische Einteilung der Elemente

Das Verhalten der Elemente bei Fraktionierungen, die bei geologischen Prozessen ablaufen, hängt vor allem davon ab, wie gut sie in das jeweilige Kristallgitter der beteiligten Minerale hineinpassen. Um das Verhalten der Elemente bei Fraktionierungsprozessen im System Erde zu verstehen, stellte der Begründer der Geochemie, Victor Moritz Goldschmidt, Untersuchungen an Meteoriten und in der Eisenverhüttung an. Seine Klassifikation ist vor allem als grobe Übersicht bei erzbildenden Prozessen und im Zusammenhang mit dem Schalenbau der Erde hilfreich. Goldschmidt teilte die Elemente in vier Gruppen mit jeweils ähnlichem geochemischem Verhalten ein (◘ Abb. 1.52), je nach ihrer Neigung, bevorzugt eine Legierung mit metallischem Eisen einzugehen, Sulfide oder Silikate zu bilden oder sich gasförmig in der Atmosphäre anzureichern.

Siderophile Elemente (»Eisen liebend«) bilden gerne eine Legierung mit Eisen. Sie finden sich bevorzugt im Erdkern (siehe auch ▶ Kasten 1.14) und in der Metallphase von Meteoriten (▶ Kasten 1.15). Im Hochofen gehen sie in die Metallschmelze. Beispiele sind Nickel, Kobalt, Gold, Platin.

Chalkophile Elemente (»Kupfer liebend«) bilden bevorzugt Sulfide. Diese finden sich in Sulfidlagerstätten und als versprengte Mineralkörner in der Erdkruste und im Erdmantel. Im Hochofen gehen diese Elemente in den Kupferstein (synthetisches Kupfersulfid). Beispiele sind Silber, Quecksilber, Blei, Zink, Arsen.

Lithophile Elemente (»Stein liebend«) finden sich vor allem in Silikatmineralen und damit im Erdmantel und in der Erdkruste. Im Hochofen gehen sie in die Schlacke. Beispiele sind Natrium, Kalium, Magnesium, Aluminium.

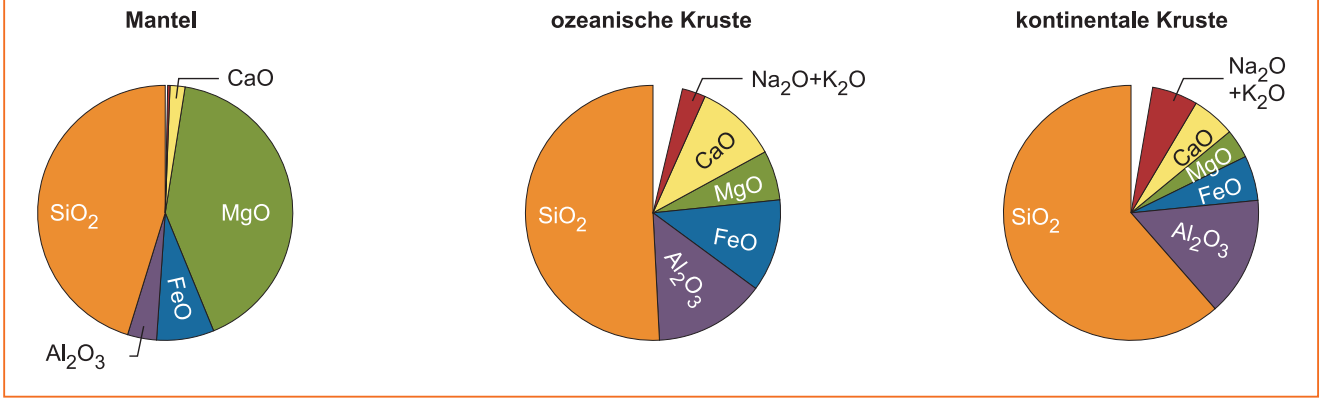


Abb. 1.50 Durchschnittliche chemische Zusammensetzung von Erdmantel, ozeanischer Kruste und kontinentaler Kruste (alles Eisen als FeO). Die große Lücke bei Basalt ist überwiegend TiO_2.

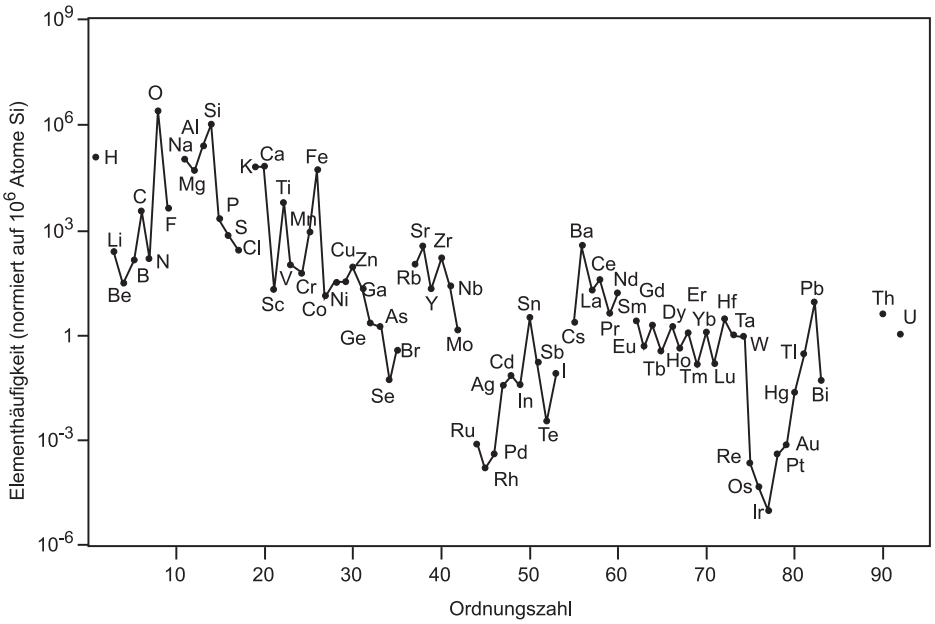


Abb. 1.51 Die Häufigkeit der Elemente in der oberen Erdkruste. Die Häufigkeit ist relativ zu 106 Atomen Si angegeben und logarithmisch aufgetragen, die Elemente sind nach der Ordnungszahl sortiert. Quelle: USGS.

Tab. 1.1 Durchschnittliche Gehalte ausgewählter Metalle in der Erdkruste, typischer minimaler Erzgrad für eine Lagerstätte (1 g/t = 1 ppm) sowie der entsprechende Anreicherungsfaktor. Nach Robb 2010.

	durchschnittlicher Gehalt in der Kruste	typischer minimaler ausbeutbarer Erzgrad	ungefährer Anreicherungsfaktor
Al	8,2 %	30 %	×4
Fe	5,6 %	50 %	×9
Cu	55 ppm	1 %	×180
Ni	75 ppm	1 %	×130
Zn	70 ppm	5 %	×700
Sn	2 ppm	0,5 %	×2500
Au	4 ppb	5 g/t	×1250
Pt	5 ppb	5 g/t	×1000

Kasten 1.14 Die Late-Veneer-Theorie

Die Entstehung des Erdkerns war die umfassendste Fraktionierung in der Geschichte der Erde, schließlich ist der Anteil der erst später entstandenen Erdkruste an der Gesamterde verschwindend gering. Der Erdkern besteht weitgehend aus Eisen und etwas Nickel, enthält aber auch geringe Mengen an Silizium und anderen Elementen. Vor allem die »Eisen liebenden« (siderophilen) Elemente (► Abschn. 1.20) wurden bei der Entstehung des Erdkerns von der abwärts wandernden Eisenschmelze in den Kern transportiert. Besonders effektiv muss dies bei seltenen Elementen wie Gold, Platin, Palladium und Iridium der Fall gewesen sein.

Nun kommen diese Elemente aber auch in der Kruste und im Mantel vor. Die durchschnittlichen Gehalte im Mantel sind zwar gering, aber noch immer deutlich größer, als sie im Gleichgewicht mit dem Kern sein sollten. Die einfachste Erklärung ist, dass dieser erhöhte Gehalt auf Meteoriten zurückgeht, die erst nach der Bildung des Erdkerns auf die Erde gefallen sind, was im Englischen als *late veneer* bezeichnet wird. Demnach sind diese ökonomisch bedeutenden Rohstoffe weitgehend ein Gruß aus dem All, wie ein Überzug aus Streusel auf einem fertigen Kuchen.

Diese Theorie wird heiß diskutiert. Insbesondere die relativen Verhältnisse der Platingruppenelemente warfen die Frage nach der Zusammensetzung dieser Meteoriten auf sowie die Frage, inwieweit Prozesse im Erdmantel die entsprechenden Signaturen verändern können (Lorand et al. 2008). Erst kürzlich hat sich dann in Experimenten herausgestellt, dass manche der betreffenden Elemente wie Palladium unter den extremen, im Inneren der frühen Erde herrschenden Bedingungen doch nicht so effektiv in den Kern fraktionieren, wie man angenommen hatte (Righter et al. 2008). Zumindest bei Osmium und Iridium ist dies jedoch weiterhin der Fall (Brenan & McDonough 2009). Es ist also noch zu früh, um die Bedeutung der »Streusel« quantitativ abzuschätzen.

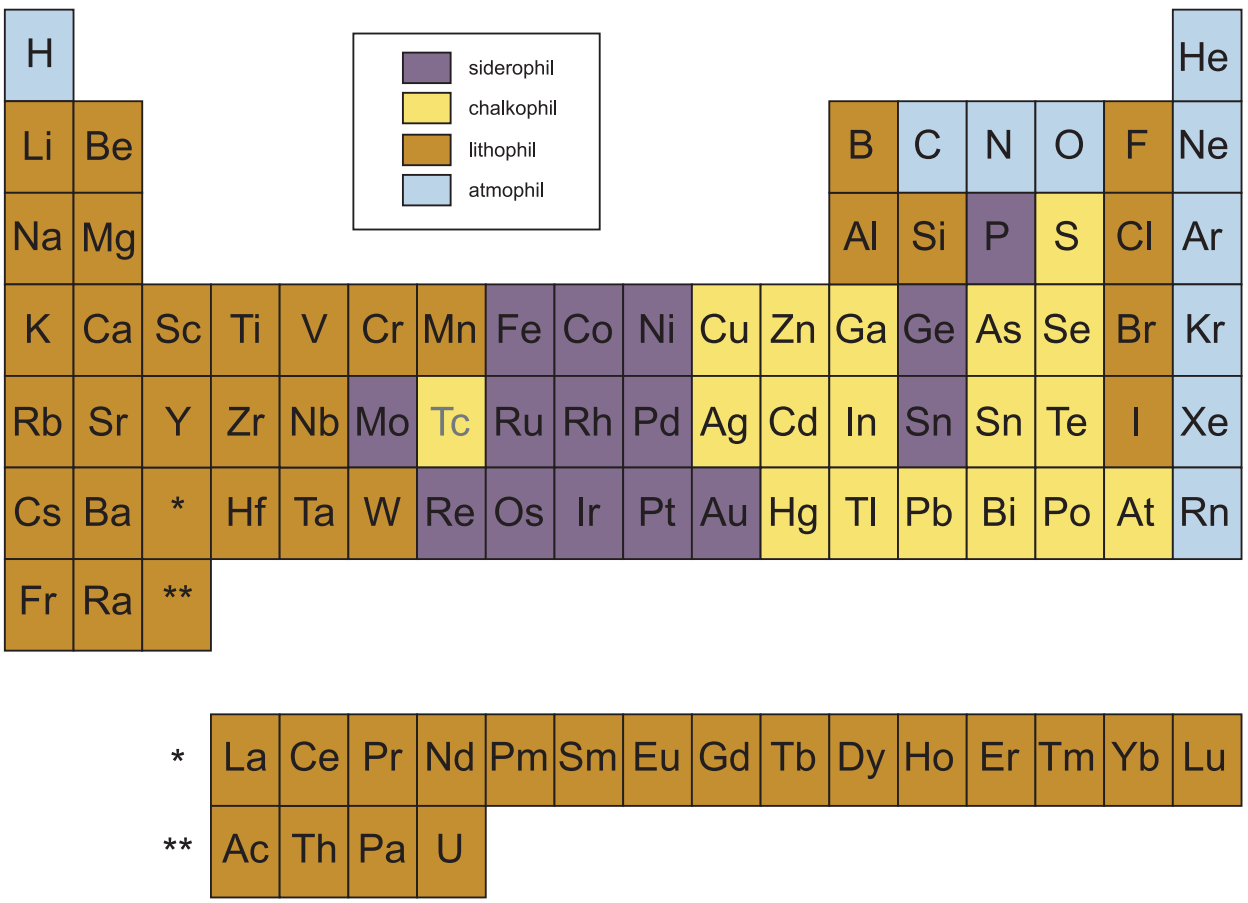


Abb. 1.52 Die Einteilung der Elemente nach ihren geochemischen Eigenschaften. Es sind nur die Hauptaffinitäten angegeben, die im Einzelfall nicht immer eindeutig sind. Nach Markl 2008.

Atmophile Elemente (»Dampf liebend«) sind leicht flüchtig, aus dem Hochofen entweichen sie gasförmig, im System Erde finden sie sich vor allem in der Atmosphäre und in den Ozeanen. Zum Beispiel Wasserstoff, Stickstoff.

Viele Elemente können nicht eindeutig zugeordnet werden, weil sie zugleich zu zwei oder gar drei dieser Gruppen passen. So finden sich zum Beispiel Eisen, Kobalt, Kupfer und Nickel sowohl in einer Eisenlegierung, in Sulfidmineralen als auch in Silikaten und können somit zugleich als chalkophil, siderophil und lithophil bezeichnet werden. Sauerstoff ist wahlweise atmophil oder lithophil und so weiter. Es wird in der Regel nur die »Hauptaffinität« angegeben, die in verschiedenen Publikationen durchaus nicht immer dieselbe ist.

Diese Klassifikation geht letztlich auf die Elektronegativität der jeweiligen Elemente zurück, also auf ihre Fähigkeit, Elektronen anzuziehen und Anionen zu bilden. Die Differenz der Elektronegativität zweier Elemente bestimmt wiederum den Charakter der Bindung, ob es sich eher um eine Ionenbindung oder eher um eine kovalente Bindung handelt. Bei einer metallischen Bindung ist die Differenz nahezu null, in einer kovalenten Bindung ist sie klein, in einer reinen Ionenbindung sehr groß. Die Bindung in Sulfiden hat einen stärker kovalenten Charakter, als es in Silikaten der Fall ist.

Von dieser groben Einteilung aller Elemente abgesehen ist es hilfreich, bestimmte Elemente mit sehr ähnlichem geochemischen Verhalten in Gruppen zusammenzufassen. Generell verhalten sich Ionen mit gleicher Ladung und ähnlichem Radius auch sehr ähnlich und treten typischerweise zusammen auf. Sie können sich in einem Kristallgitter gegenseitig ersetzen und Mischungsreihen zwischen den theoretischen reinen Endgliedern verschiedener Minerale bilden. Bei anderen Elementen besteht die Gemeinsamkeit darin, dass sie eben nicht in bestimmte Minerale hineinpassen.

Platingruppenelemente (PGE, auch Platinmetalle, Platinoide) sind Platin, Iridium, Osmium, Ruthenium, Rhodium, Palladium. Sie haben sehr ähnliche Eigenschaften und zählen zu den seltensten Elementen der Erdkruste.

Seltenerdelemente (SEE, auch Seltenerdmetalle, Seltene Erden; engl. *rare earth elements*, REE) sind eine Gruppe von Elementen, die sich sehr ähnlich verhalten. Die Gruppe umfasst die Lanthanoide (im Periodensystem Lanthan bis Lutetium) sowie Yttrium und Scandium. Sie spielen bei unterschiedlichsten Hightech-Anwendungen eine wichtige Rolle. In der Erdkruste sind sie häufiger, als ihr Name nahelegt.

Large Ion Lithophile (LIL) sind Elemente mit sehr großem Ionenradius wie insbesondere Kalium, Rubidium, Barium, Cäsium und Strontium. Eine genaue Abgrenzung des Begriffs gibt es nicht. Bei magmatischen Prozessen verhalten sie sich inkompatibel (► Kasten 4.4) und sie sind vor allem in der Erdkruste angereichert.

High Field Strength Elements (HFSE), Elemente mit großer Feldstärke, haben ein hohes Ionenpotenzial, also eine hohe Ionenladung im Verhältnis zum Ionenradius. Dazu zählen insbesondere Uran, Thorium, Zirkonium, Niob, Tantal und die Seltenerdelemente. Bei magmatischen Prozessen verhalten sie sich inkompatibel (► Abschn. 3.4). Sie sind vor allem in der Erdkruste angereichert.

Kasten 1.15 Eisenmeteorite: Metall aus dem All

Eisenmeteorite machen nur ein paar Prozent aller gefallenen Meteorite aus. Es handelt sich um Bruchstücke von Himmelskörpern, die so groß waren, dass sie einen eisenreichen Kern gebildet haben. Die Mutterkörper sind vermutlich schon in der Frühzeit des Sonnensystems durch Kollisionen zerstört worden. Anhand ihrer Zusammensetzung können die meisten Eisenmeteorite 13 Gruppen zugeteilt werden, die offensichtlich von 13 verschiedenen Mutterkörpern stammen. Es gibt aber auch einige ungruppierte Eisenmeteoriten unbekannter Herkunft. Schon vor Beginn der Eisenzeit haben Menschen dieses Metall verwendet.

Eisenmeteoriten bestehen weitgehend aus einer Eisen-Nickel-Legierung mit 4–30 % Ni. In kleinen Mengen kommen auch Minerale wie Troilit (FeS), Grafit (C), Cohenit ($(Fe,Ni,Co)_3C$) und Schreibersit ($(Fe,Ni,Cr)_3P$) vor, die vor allem in knolligen Aggregaten angereichert sind.

Die Eisen-Nickel-Legierung besteht aus zwei Phasen: Kamazit (kubisch-innenzentriertes Kristallgitter, maximal 7,5 % Ni) und Taenit (kubisch-flächenzentriertes Kristallgitter, deutlich höherer Nickelgehalt möglich). Ein feines perlitisches Gefüge (► Kasten 2.1) aus beiden Phasen wird Plessit genannt, es findet sich zwischen den Zwickeln der größeren Kristallite. Eine Schmelze erstarrt zu Taenit, aus dem beim Abkühlen balkenförmiger Kamazit mit geringerem Nickelgehalt entmischt.

Anhand von Zusammensetzung und Gefüge werden die Eisenmeteorite in Hexaedrite, Oktaedrite und Ataxite unterteilt. Am häufigsten sind Oktaedrite (ca. 7–15 % Ni). Bei diesen beginnt die Entmischung schon bei hoher Temperatur und setzt sich über ein weites Temperaturintervall fort. Bei hoher Temperatur erfolgt die Diffusion von Nickel noch relativ schnell und die langsame Abkühlung (Zeiträume von Millionen von Jahren) führt dazu, dass die Kamazit-Balken zu beachtlicher Größe wachsen. Das Gefüge, die sogenannten Widmanstätten'schen Figuren, kann durch Anätzen einer polierten Schnittfläche sichtbar gemacht werden.

Ataxite haben einen höheren Nickelgehalt. Bei dieser Zusammensetzung beginnt die Entmischung erst bei einer Temperatur von weniger als 600 °C, was eine sehr langsame Diffusion bedeutet. Es entsteht ein sehr feinkörniges Gefüge aus Taenit und Kamazit.

Hexaedrite enthalten weniger als 6 % Nickel. Dabei kommt es schon bei hoher Temperatur zu einer vollständigen Umwandlung des Taenits zu Kamazit. Diese Meteoriten sind sehr homogen. Beim Anätzen können parallel verlaufende Linien sichtbar werden, sogenannte Neumann'sche Linien; hierbei handelt es sich um Zwillingslamellen, die durch die Deformation bei einem Impakt entstanden sind.

Literatur

Anderson, C. W. N., R. R. Brooks, A. Chiarucci, C. J. LaCoste, M. Leblanc, B. H. Robinson, R. Simcock, R. B. Stewart, 1999. Phytomining for nickel, thallium and gold. Journal of Geochemical Exploration 67, 407–415.

Anonymus. o. D. Baotou national rare earth hi-tech industrial development zone. Rare earth: An introduction. http://www.rev.cn/en/int.htm.

Anonymus, 2012. China erlaubt höheren Export von Seltenen Erden. Die Welt, 22.8.2012. http://www.welt.de/newsticker/dpa_nt/infoline_nt/wirtschaft_nt/article108740465/China-erlaubt-hoeheren-Export-von-Seltenen-Erden.html.

Anonymus, 2012. Umweltschutz als Ausrede: China hält Seltene Erden knapp. Financial Times Deutschland, 25.7.2012.

Anonymus, 2013. Mountain Pass Mine. Cal Poly Pomona. Acessed June 2013. http://geology.csupomona.edu/drjessey/fieldtrips/mtp/mtnpass.htm.

Bradsher, K., 2011. Mitsubishi is quietly cleaning up a former rare earth refinery. NYTimes.com. http://www.nytimes.com/2011/03/09/business/energy-environment/09rareside.html?_r=2&.

Brandmeier, M., 2010. Remote sensing of Carhuarazo volcanic complex using ASTER imagery in Southern Peru to detect alteration zones and volcanic structures – a combined approach of image processing in ENVI and ArcGIS/ArcScene. Geocarto International 25, 629–648.

Braune, G., 2008. Seltene Erden: begehrte Spezialmetalle. Handelsblatt. 8.12.2008. http://www.handelsblatt.com/finanzen/rohstoffe-devisen/rohstoffe/seltene-erden-begehrte-spezialmetalle/3002682.html.

Brenan, J. M. und W. F. McDonough, 2009. Core formation and metal-silicate fractionation of osmium and iridium from gold. Nature Geoscience 2, 798–801.

Canup, R. und C. Agnor, 2000. Accretion of the Terrestrial Planets and the Earth-Moon System. In: R. Canup und K. Richter (Hrsg.) Origin of the Earth and Moon. The University of Arizona Press, Tucson.

Consumer Association of Penang, 2013. Chronology of events in the Bukit Merah asian rare earth development. Accessed June 27. http://www.consumer.org.my/index.php/health/454-chronology-of-events-in-the-bukit-merah-asian-rare-earth-developments.

Dill, H. G., 2010. The »chessboard« classification scheme of mineral deposits: Mineralogy and Geology from aluminium to zirconium. Earth-Science Reviews 100, 1–420.

DRAG, 2013. Deutsche Rohstoff AG: Seltenerden Storkwitz. Accessed June 28. http://www.rohstoff.de/geschaftsbereiche/hightech-metalle-seltene-erden-zinn-wolfram/storkwitz/.

Elsner, H., F. Melcher, U. Schwarz-Schampera und P. Buchholz, 2010. Elektronikmetalle – zukünftig steigender Bedarf bei unzureichender Versorgungslage? BGR Commodity Top News 33.

Germis, C. und F. Nestler, 2013. Industriemetalle: Japan entdeckt Seltene Erden in seinen Gewässern. Frankfurter Allgemeine Zeitung, 28.3.2013. http://www.faz.net/aktuell/finanzen/devisen-rohstoffe/industriemetalle-japan-entdeckt-seltene-erden-in-seinen-gewaessern-12124757.html.

Helmholtz-Institut Freiberg für Ressourcentechnologie, 2012. Spurenelemente für eine gesunde Wirtschaft . Broschüre.

Jacoby, M. und J. Jiang. 2010. Securing the supply of rare earths. Chemical Engineering News 88, 9–12.

Kato, Y., K. Fujinaga, K. Nakamura, Y. Takaya, K. Kitamura, J. Ohta, R. Toda, T. Nakashima und H. Iwamori, 2011. Deep-sea mud in the Pacific Ocean as a potential resource for rare-earth elements. Nature Geoscience 4, 535–539.

Lorand, J. P., A. Luguet und O. Alard, 2008. Platinum-Group Elements: A New Set of Key Tracers for the Earth's Interior. Elements 4, 247–252.

Margonelli, L., 2009. Clean energy's dirty little secret. The Atlantic 05/2009. http://www.theatlantic.com/magazine/archive/2009/05/clean-energys-dirty-little-secret/307377/.

Marinovich, G., 2012. The murder fields of Marikana. The cold murder fields of Marikana. Daily Maverick, http://www.dailymaverick.co.za/article/2012-08-30-the-murder-fields-of-marikana-the-cold-murder-fields-of-marikana.

Markl, G., 2008. Minerale und Gesteine: Mineralogie – Petrologie – Geochemie. 2. Auflage. Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg

Molycorp, 2013. Molycorp announces new rare earth complex is operational and ramping up toward full-scale production. Accessed June 28. http://www.molycorp.com/molycorp-announces-new-rare-earth-complex-is-operational-and-ramping-up-toward-full-scale-production.

Nagy, A. A., 2008. Edelmetallrecycling beim Rückbau sulfidhaltiger Erzabgänge. Dissertation, TU Clausthal.

Nestler, F., 2013. Rohstoffe: Seltene Erden erstmals in Deutschland bestätigt. FAZ. http://www.faz.net/aktuell/wirtschaft/rohstoffe-seltene-erden-erstmals-in-deutschland-bestaetigt-12046040.html.

Nordstrom, D. K., C. N. Alpers, C. J. Ptacek und D. W. Blowes, 2000. Negative pH und extremly acidic mine waters from Iron Mountain, California. Environmental Science and Technology 34, 254–258.

Palmer, M. A., E. S. Bernhardt, W. H. Schlesinger, K. N. Eshleman, E. Foufoula-Georgiou, M. S.: Hendryx, A. D. Lemly, G. E. Likens, O. L. Loucks, M. E. Power, P. S. White und P. R. Wilcock, 2010. Mountaintop mining consequences. Science 327, 148–149.

Papp, J. F., E. L. Bray, D. L. Edelstein, M. D. Fenton, D. E. Guberman, J. B. Hedrick, J. D. Jorgenson, P. H. Kuck, K. B. Shedd und A. C. Tolcin, 2008. Factors that influence the price of Al, Cd, Co, Cu, Fe, Ni, Pb, Rare Earth Elements, and Zn. USGS Open File Report 2008–1356.

Righter, K., M. Humayun und L. Danielson, 2008. Partitioning of palladium at high pressures and temperatures during core formation. Nature Geoscience 1, 321–323.

Robb, L., 2005. Introduction to ore-forming processes. Blackwell Science, Malden, Massachussetts.

Rowan, L. C. und J. C. Mars, 2003. Lithologic mapping in the Mountain Pass, California area using Advanced Spaceborne Thermal Emission and Reflection Radiometer (ASTER) data. Remote Sensing of Environment 84, 350–366.

Sabins, F. F., 1999. Remote sensing for mineral exploration. Ore Geology Reviews 14, 157–183.

Sánchez España, J., E. López Pamo, E. Santorimia Pastor, M. Diez Ercilla, 2008. The acidic mine pit lakes of the Iberian Pyrite Belt: An approach to their physical limnology and hydrogeochemistry. Applied Geochemistry 23, 1260–1287.

Schippers, A., J. Vasters und M. Drobe, 2011. Biomining – Entwicklung der Metallgewinnung mittels Mikroorganismen im Bergbau. BGR Commodity Top News 39.

Solomatov, V. S., 2000. Fluid dynamics of a Terrestrial Magma Ocean. In: R. Canup und K. Richter (Hrsg.). Origin of the Earth and Moon. The University of Arizona Press, Tucson.

Stürmer, M. und G. Schwerhoff, 2013. Non-Renewable but Inexhaustible – Resources in an Endogenous Growth Model. MPI Collective Goods Preprint.

Utter, T., 2010. Expertenkommentar: Seltene Erden Metalle: zwischen Panik und Realität. http://www.goldinvest.de/index.php/seltene-erden-metalle-zwischen-panik-und-realitaet-von-prof-dr-thomas-utter-19207.

Van der Meer, F. D., H. M. A. van der Werff, F. J. A. van Ruitenbeek, C. A. Hecker, W. H. Bakker, M. F. Noomen, M. van der Meijde, E. J. M. Carranza, J. B. de Smeth und T. Woldai, 2012. Multi- and hyperspectral geologic remote sensing: A review. International Journal of Applied Earth Observation and Geoinformation 14, 112–128.

Wirtschaftsvereinigung Bergbau (Hrsg.), 1994. Das Bergbau-Handbuch (5. Aufl.). Verlag Glückauf, Essen.

Yamaguchi, Y. und C. Naito, 2003. Spectral indices for lithologic discrimination and mapping by using the ASTER SWIR bands. International Journal of Remote Sensing 20, 4311–4323.

Yoshino, T., M. J. Walter und T. Katsura, 2003. Core formation in planetesimals triggered by permeable flow. Nature 422, 154–157.

2 Die Welt der Metalle

Eisen kann vielseitig eingesetzt werden. Die 1899 fertiggestellte Könneritzbrücke in Leipzig. © F. Neukirchen.

Dieses Kapitel ist eher als Nachschlagewerk gedacht und entsprechend kurz gehalten. Es soll als alternativer Einstieg in das Buch dienen, wichtige Anwendungsbereiche und Erzminerale auflisten und auf die jeweiligen Textstellen in den folgenden Kapiteln verweisen. Geologisch macht es wenig Sinn, Lagerstätten von den einzelnen Metallen ausgehend zu beschreiben: Jedes einzelne Metall kommt in einer Vielzahl unterschiedlicher Lagerstättentypen vor und tritt dort zusammen mit anderen Metallen auf.

Die in größter Menge benötigten Metalle sind, nach der Tonnage sortiert, Eisen, Aluminium, Kupfer und Zink. Edelmetalle wie Gold und Platin werden in vergleichsweise geringer Menge produziert, durch ihren hohen Preis haben sie jedoch ein gewisses wirtschaftliches Gewicht. Viele der sogenannten »Hightech-Metalle« werden nur in winzigen Mengen verbraucht – sie werden in winzigen elektronischen Bauteilen oder in Spuren in Speziallegierungen eingesetzt –, für die entsprechenden Anwendungen sind sie jedoch unabdingbar. In passender Analogie werden sie manchmal »Gewürzmetalle« genannt. Erze werden natürlich nicht nur zur Metallproduktion, sondern auch als Rohstoff für die chemische Industrie benötigt.

Die Einteilung der Metalle in Stahlveredler, Buntmetalle, Edelmetalle und so weiter ist zum Teil willkürlich. Nickel wird beispielsweise zu den Buntmetallen gezählt und ist zugleich ein wichtiger Stahlveredler.

2.1 Eisen und Stahlveredler

2.1.1 Eisen (Fe)

Eisen beziehungsweise Stahl ist das mit Abstand in größter Menge verwendete Metall, es macht etwa 95 % der gesamten Metall-

F. Neukirchen, G. Ries, *Die Welt der Rohstoffe*,
DOI 10.1007/978-3-662-48242-1_2, © Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2016

produktion aus. Es ist leicht verfügbar und entsprechend günstig, zugleich hat es hervorragende Eigenschaften. Reines Eisen ist relativ weich und sehr korrosionsanfällig, aber ein gewisser Gehalt an Kohlenstoff und zulegierte »Stahlveredler« führen zu Materialien, deren Eigenschaften an den jeweiligen Verwendungszweck angepasst sind.

Eisen mit einem Kohlenstoffgehalt unter 0,01 % wird Schmiedeeisen genannt, es ist zwar relativ weich und rostet schnell, aber es ist auch gut schmiedbar. Stahl (▶ Kasten 2.1) hat einen Kohlenstoffgehalt zwischen 0,01 und 2 %. Er ist deutlich härter, aber noch immer plastisch verformbar. Verschiedene zulegierte Stahlveredler vermindern die Korrosionsanfälligkeit (rostfreier Stahl), erhöhen die Härte und so weiter. Bei einem Kohlenstoffgehalt über 2 % ist das Metall zwar sehr hart, aber spröde und nicht mehr schmiedbar. Es kann aber gut in Formen gegossen werden und wird entsprechend Gusseisen genannt. Je nach Abkühlgeschwindigkeit ist der Kohlenstoff darin als Eisenkarbid (»weißes Gusseisen«) oder auch als Grafit (»schwarzes Gusseisen«) vorhanden. Das aus einem Hochofen ausfließende Roheisen hat einen Kohlenstoffgehalt von 4–5 %. Es kann direkt als Gusseisen verwendet oder durch Frischen zu Stahl verarbeitet werden.

Stahl wird vor allem im Bau (Stahlbeton und Stahlkonstruktionen), für Maschinen und Werkzeuge, Motoren, im Auto-, Bahn- und Schiffsbau verwendet. Aus Gusseisen werden zum Beispiel Maschinenteile, Kanaldeckel und Pfannen gegossen. Im 19. Jahrhundert waren Ofenplatten, Geländer, Straßenlaternen, Säulen und Brücken aus Gusseisen beliebt, noch früher wurden daraus Kanonen und Kanonenkugeln gegossen.

Wichtig ist auch die ferromagnetische Eigenschaft von Eisen. Elektromagnete, Generatoren, Elektromotoren und Transformatoren beruhen auf der Induktion von Magnetfeldern in den von einer Spule umwickelten ferromagnetischen Kern. Dieser Kern besteht aus Eisen oder aus einer Legierung von Eisen mit zum Beispiel Aluminium, Kobalt oder Nickel oder aus Ferriten. Mit Ferriten sind in diesem Fall ferrimagnetische, aber nicht leitende Keramikmaterialien mit Eisenoxid oder anderen Metalloxiden gemeint. Dieselben Zusammensetzungen dienen auch zur Abschirmung elektromagnetischer Wellen.

Eisenoxide werden in relativ großer Menge als Farbpigmente verwendet.

Die weltweite Stahlproduktion lag 2010 bei 1,42 Milliarden Tonnen, wovon 46 % allein auf China fielen. Hinzu kommen die anderen genannten Anwendungen von Eisen. Der Metallgehalt des im selben Jahr geförderten Eisenerzes lag bei 1,28 Milliarden Tonnen. Ein Teil des Bedarfs wird durch Recycling gedeckt.

Kontinentale Kruste besteht durchschnittlich zu 5,6 % aus Eisen, das nach Sauerstoff, Silizium und Aluminium das vierthäufigste Element ist. Allerdings sind eisenhaltige Silikate nicht nutzbar. Die wichtigsten Erzminerale (◘ Tab. 2.1) sind Magnetit (◘ Abb. 2.1) und Hämatit. Häufiges Verwitterungsprodukt ist der gelbliche erdige Limonit, ein Aggregat aus unterschiedlichen Eisenhydroxiden.

Typische Erzgrade liegen bei 55–60 % Fe, minimal bei etwa 32 %. Erze mit hohen Gehalten an Phosphor, Schwefel und an anderen Metallen müssen gegebenenfalls speziell verarbeitet werden. Eisenlagerstätten sind weit verbreitet und sehr vielfältig, wobei BIF (Banded Iron Formations, Bändereisenerze; ▶ Abschn. 5.2) am wichtigsten sind. Weiter zu nennen sind LMI (Layered Mafic Intrusions, geschichtete mafische Intrusionen; ▶ Abschn. 3.3), Kiruna-Typ (▶ Abschn. 3.6), Eisenskarne (▶ Abschn. 4.9) sowie metasomatische Sideritlagerstätten (▶ Abschn. 4.10). Da Magnetit sehr leicht mit Magneten abgetrennt werden kann, fällt auch bei einigen anderen Lagerstättentypen Magnetitkonzentrat als Nebenprodukt an. Historisch wichtig waren hydrothermale Gänge (▶ Abschn. 4.1), Lahn-Dill-Typ (▶ Abschn. 4.18), Eisenoolithe (▶ Abschn. 5.3), Trümmererz (▶ Abschn. 5.3), Bohnerz (▶ Abschn. 5.4), Eisenkonkretionen (▶ Kasten 5.19) und Sumpfeisenerz (▶ Kasten 5.19).

Abb. 2.1 Magnetit. Sankt Paul, Banat, Rumänien. © F. Neukirchen / Mineralogische Sammlungen der TU Berlin.

Tab. 2.1 Wichtige Eisenminerale und ihr Metallgehalt.

Magnetit (◘ Abb. 2.1)	$Fe^{2+}Fe^{3+}{}_2O_4$ (oft mit Ti, Mn, Mg, Al, V)	72 % Fe
Hämatit	$Fe^{3+}{}_2O_3$	70 % Fe
Goethit	α-$Fe^{3+}OOH$	62 % Fe
Lepidokrokit	γ-$Fe^{3+}OOH$	62 % Fe
Siderit	$FeCO_3$	48 % Fe

2.1.2 Mangan (Mn)

Mangan wird in erster Linie als Stahlveredler eingesetzt. Er bindet dabei Sauerstoff und Schwefel und sorgt für Härtbarkeit und geringeren Verschleiß. Auch in Aluminium- und Kupferlegierungen wird Mangan verwendet. Weitere Anwendungen sind Alkali-Mangan-Batterien (»Alkaline«) sowie Zink-Mangan-Ferrite (siehe Eisen).

Manganerze sind oft erdige Massen (»Wad«, »Umber«) oder feste Krusten (»Psilomelan«), die aus verschiedenen Manganoxiden und -hydroxiden zusammengesetzt sind (◘ Tab. 2.2). Es gibt aber auch schöne Kristalle. Die wichtigsten Lagerstätten be-

Kasten 2.1 Stahl

Eisenlegierungen mit einem Kohlenstoffgehalt von 0,01 bis maximal 2 % werden als Stahl bezeichnet. Durch Variation der Gehalte an Kohlenstoff und zulegierten Metallen (den sogenannten Stahlveredlern) können Stähle mit sehr unterschiedlichen Eigenschaften (Härte, Elastizität und Zugfestigkeit, Korrosionsanfälligkeit, Hitzebeständigkeit, Schweißeignung, Magnetisierbarkeit und so weiter) erzeugt werden. Wichtige Stahlveredler sind Chrom, Mangan, Kobalt, Molybdän, Vanadium, Nickel, Titan, Niob und Wolfram. Rostfreier Stahl enthält mindestens 11 % Chrom, was gleichzeitig die Härte verbessert. Mangan bindet ungewollten Schwefel, vermindert den Verschleiß und erhöht die Härtbarkeit, Wolfram verbessert die Hitzebeständigkeit und so weiter. Außerdem enthält Stahl weitere Bestandteile wie Schwefel und Phosphor, die zwar in der Regel nicht erwünscht sind, sich aber nur unter erheblichem Aufwand vermindern lassen.

Eisen und die anderen Elemente sind nicht gleichmäßig im Stahl verteilt. Stattdessen besteht er aus mikroskopisch kleinen Körnchen, den sogenannten Kristalliten, die jeweils eine ganz bestimmte Zusammensetzung in einem ganz bestimmten Kristallgitter haben – zum Beispiel Ferrit, Perlit, Zementit, Martensit und Austenit (◘ Abb. 2.2). Das Gefüge dieser unterschiedlichen Phasen kann durch Schmieden, Walzen, Ziehen, Härten, Glühen und so weiter verändert werden (◘ Abb. 2.3). Die Eigenschaften des Stahls hängen also zum einen von den vorhandenen Kristalliten und deren Mengenverhältnissen, zum anderen vom Gefüge ab. Ganz ähnlich bestehen auch andere Legierungen wie Bronze und Messing aus verschiedenen Kristalliten.

Ferrit, die normale Modifikation von reinem Eisen bei Raumtemperatur, hat ein kubisch-raumzentriertes Kristallgitter. Er ist ferromagnetisch (also magnetisierbar), weich und korrosionsanfällig. Kohlenstoff ist nur in Spuren enthalten. Chrom kann als »feste Lösung« in Ferrit gemischt werden, was die Eigenschaften deutlich verbessert. Bei einem sehr hohen Chromgehalt entsteht noch eine intermetallische Phase FeCr.

Bei höherer Temperatur liegt Eisen hingegen im kubisch-flächenzentrierten Kristallgitter vor, als Austenit. Diese Phase kann durch die »Austenitbilder« Nickel, Kobalt, Kohlenstoff, Mangan und Stickstoff bei Raumtemperatur stabilisiert werden. Austenit kann deutlich mehr Kohlenstoff enthalten als Ferrit. Die Gehalte an anderen Elementen machen ihn etwas härter als Ferrit und weniger korrosionsanfällig. Er ist nicht ferromagnetisch.

Zementit ist Eisenkarbid mit der Zusammensetzung Fe_3C. Er ist sehr hart, aber spröde. Das sogenannte weiße Gusseisen enthält viel Zementit, was der Grund dafür ist, dass es sich nicht schmieden lässt. In Stahl kommt Zementit nur in geringer Menge in Form sehr kleiner Kristallite vor.

Perlitkörner bestehen aus eng verwachsenen, zufällig angeordneten Ferrit- und Zementitlamellen (»perlitisch«). Es handelt sich um ein eutektisches Gefüge (▶ Kasten 3.3), das Eutektikum liegt bei 0,8 % C und 723 °C. Perlit ist ein wichtiger Bestandteil in Stahl, mit sehr guten Eigenschaften. Je näher der Kohlenstoffgehalt des Stahls am Eutektikum liegt, desto höher ist der Perlitanteil.

Martensit ist eine metastabile Phase, die durch eine Scherbewegung erzeugt wurde. Bei Stahl hat sie eine ähnliche Zusammensetzung wie Austenit, aber in einem tetragonalen Kristallgitter. Martensitkörner machen einen Stahl wesentlich härter, sind aber relativ spröde. Sie können erzeugt werden, indem man den Stahl auf eine bestimmte Temperatur erhitzt und anschließend abschreckt, was man als Härten bezeichnet.

Die Stahlveredler und der Kohlenstoffgehalt wirken sich darauf aus, welche Phasen sich in welchen Mengenverhältnissen bilden und wie sie genau zusammengesetzt sind. Im Detail ändern sich auch Korngröße und Gefüge. Wie sich eine bestimmte Mischung auf die Eigenschaften der Legierung aus-

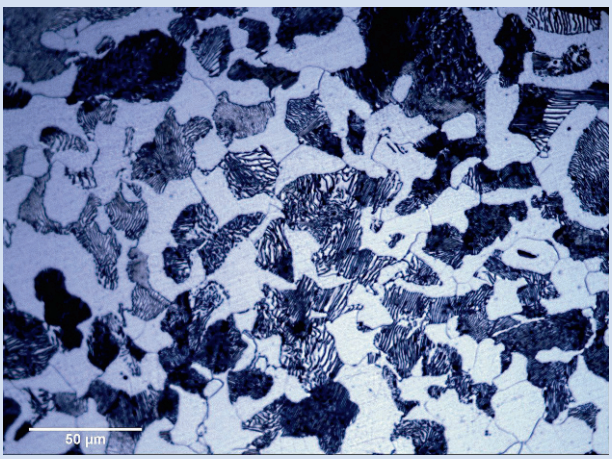


Abb. 2.2 Stahl mit ferritisch-perlitischem Gefüge. Ferrit ist hell, Perlit dunkel gestreift. Der Kohlenstoffgehalt des Stahls liegt bei 0,45 %. © Samson00 / Wikimedia.

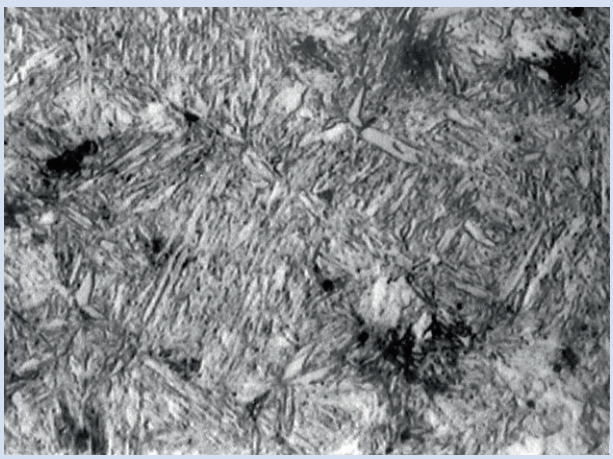


Abb. 2.3 Gehärteter Stahl mit 0,35 % Kohlenstoff, von 870 °C in Wasser abgeschreckt. © Unbound / Wikimedia.

wirkt, ist am besten empirisch zu bestimmen. Es gibt Tausende normierte Stahlsorten, die vom Massenstahl für den Bau bis zu hochwertigen Legierungen für Spezialanwendungen reichen.
Die Bezeichnungen Qualitätsstahl und Edelstahl beziehen sich vor allem auf den geringen Schwefel- und Phosphorgehalt. Unlegierter Stahl (der vor allem als Baustahl verwendet wird) enthält keine Stahlveredler, mikrolegierter Stahl enthält diese in Spuren. In niedriglegierten Stählen liegen die jeweiligen Gehalte der zulegierten Metalle unter 5 %, in hochlegierten Stählen darüber.
Schnellarbeitsstahl (engl. *high speed steel*, HSS) enthält bis zu 2,06 % Kohlenstoff und bis zu 30 % Stahlveredler (Wolfram, Molybdän, Vanadium, Kobalt, Nickel und Titan). Bei einer Hitzebehandlung (»Anlassen«) bilden sich Sekundärkarbide aus, die für extreme Härte sorgen. Das Material ist verschleißfest und hitzebeständig und wird vor allem in Werkzeugen (Bohrer, Schneiden) verwendet.

Tab. 2.2 Wichtige Manganminerale und ihr Metallgehalt.

Pyrolusit	MnO_2	63 % Mn
Braunit	$3Mn_2O_3{\cdot}MnSiO_3$	64 % Mn
Hausmannit	Mn_3O_4	72 % Mn
Rhodochrosit (◘ Abb. 2.4)	$MnCO_3$	49 % Mn
Manganit (◘ Abb. 2.5)	MnOOH	62 % Mn

finden sich in marinen Sedimenten (▶ Abschn. 5.5). Hydrothermal-exhalative Vorkommen entstanden in der Tiefsee im distalen Bereich von heißen Quellen, zum Teil auch im Zusammenhang mit BIF. Oolithische Manganerze (Tschiatura in Georgien, Nikopol in der Ukraine, Groote Eyland in Australien) entstanden in Küstennähe. Es gibt auch hydrothermale (Fe-)Mn-Gänge (▶ Abschn. 4.1) und metasomatische Verdrängungen in Karbonaten. Bei der Verwitterung manganreicher Gesteine können Rückstände entstehen, die überwiegend aus Manganoxiden bestehen, zum Beispiel Nsuta (Ghana), Orissa (Indien). Außerdem sind die Manganknollen (▶ Abschn. 5.6) in der Tiefsee zu nennen. Erzgrade liegen zwischen 10 und 50 % Mn. Gehandelt werden Erzkonzentrate.

Abb. 2.4 Rhodochrosit. N'Chwaning Mine, Kalahari-Manganfeld (Südafrika). © Rob Lavinsky / iRocks.com.

Abb. 2.5 Manganit. Ilfeld, Nordhausen im Harz (Thüringen). © Rob Lavinsky / iRocks.com.

2.1.3 Chrom (Cr)

Chrom wird in großen Mengen zur Herstellung von rostfreiem Stahl (mit 13–25 % Cr plus Ni) gebraucht, was gleichzeitig den Stahl härtet. Verschiedene Metalle können auch verchromt werden, die dünne Schicht dient als Korrosionsschutz und als Dekor. Chrom ist auch Bestandteil in Superlegierungen (▶ Kasten 2.2) für Düsentriebwerke von Flugzeugen und Raketen. Chromverbindungen werden als Farbpigmente und Gerbemittel verwendet. Chromit mit geringem Chromgehalt findet in Feuerfestmaterialien (Schamott) Verwendung.

Einziges Erzmineral ist Chromit, $(Fe,Mg)(Cr,Al,Fe)_2O_4$, ein Mineral der Spinellgruppe. Der größte Teil der Förderung stammt aus LMI (▶ Abschn. 3.3), wobei allein der Bushveld-Komplex (Südafrika) etwa die Hälfte der Weltproduktion liefert. Podiforme Chromlagerstätten (▶ Abschn. 3.2) sind häufig, aber meist klein. Gehandelt wird Chrom vor allem als Eisen-Chrom-Legierung (»Ferrochrom«).

Kasten 2.2 Superlegierungen

Für extreme Bedingungen wie in Düsentriebwerken, Gasturbinen, in Anlagen der chemischen Industrie und bei Bohrinseln werden teure Superlegierungen (engl. *superalloys*) verwendet, die vollständig oder zum großen Teil aus Metallen wie Nickel, Chrom, Kobalt, Vanadium und Molybdän bestehen. Es gibt eine Vielzahl solcher Legierungen, die meist unter Markennamen gehandelt werden. Zum Teil werden sie auch in Katalysatoren eingesetzt.

Tab. 2.3 Wichtige Nickelminerale und ihr Metallgehalt.

Pentlandit (Nickelmagnetkies)	$(Ni,Fe)_9S_8$	bis 35 % Ni
Nickelin (Rotnickelkies) (Abb. 2.6)	NiAs	44 %
Gersdorffit (Nickelarsenkies)	NiAsS	35 %
Rammelsbergit	$NiAs_2$	bis 28 % Ni
Nickel-Skutterudit (Speiskobalt)	$(Co,Ni)As_3$	bis 28 % Ni
Garnierit	Mineralgemenge	25–30 % Ni

2.1.4 Nickel (Ni)

Nickel wird größtenteils zur Herstellung von rostfreiem Stahl verwendet. Als Korrosionsschutz können Metallgegenstände auch vernickelt werden. Außerdem werden verschiedene Nickellegierungen, die extreme Bedingungen aushalten, in Düsentriebwerken, in Ölraffinerien und Chemiefabriken, bei Rohren für Bohrinseln und für Schiffsrümpfe eingesetzt. Die weltweit verfügbaren und abbauwürdigen Reserven werden je nach den Preisen an der Rohstoffbörse nach unterschiedlichen Schätzungen auf rund 70 bis 170 Millionen Tonnen geschätzt (Claasen 2007). Im Jahr 2006 wurden etwa 1,34 Millionen Tonnen gefördert.

Wichtigstes Erzmineral in magmatischen Lagerstätten ist Pentlandit, meist mit Pyrrhotin (FeS) verwachsen (Tab. 2.3). Garnierit, in Lateriten, ist ein Gemenge aus nickelreichen Silikaten (Ni-Serpentin, Ni-Talk, Ni-Smektit, Ni-Chlorit und andere). In hydrothermalen Lagerstätten ist Nickelin (Abb. 2.6) verbreitet. Wichtigste Lagerstätten sind LMI (▶ Abschn. 3.3), Komatiite (▶ Abschn. 3.4) und Laterite (▶ Abschn. 5.11). Es gibt auch Vorkommen in Anorthositen (▶ Abschn. 3.5, Voisey's Bay, Kanada) und anderen mafischen/ultramafischen Magmatiten. Von geringer Bedeutung sind hydrothermale Lagerstätten wie polymetallische Gänge (▶ Abschn. 4.1) und SEDEX (sedimentär-exhalative Lagerstätten, ▶ Abschn. 4.17).

Abb. 2.6 Nickelin (NiAs) aus der Grube Gottesehre, Urberg (Schwarzwald). © F. Neukirchen, Sammlung Markl / Tübingen.

2.1.5 Kobalt (Co)

Kobalt wird als Stahlveredler (hitzebeständige Dauermagnete, Schnellarbeitsstahl) und für korrosions- und hitzebeständige Superlegierungen (insbesondere für Düsentriebwerke) gebraucht. Lithium-Kobaltoxid-Akkus werden immer mehr durch Lithium-Ionen-Akkus ersetzt. Kobaltblau ist ein wichtiges Farbpigment für Glas, Glasierungen und Lacke. Geochemisch verhält es sich ähnlich wie Nickel. Es wird als Nebenprodukt polymetallischer Lagerstätten gewonnen, insbesondere aus Ni-Erzen (LMI, ▶ Abschn. 3.3, und Ni-Laterit, ▶ Abschn. 5.11.2) sowie aus stratiformen Cu-Lagerstätten wie dem zentralafrikanischen Kupfergürtel (▶ Abschn. 5.1.1). Es kommt auch in polymetallischen Ganglagerstätten vor (▶ Abschn. 4.1). Der Name geht auf Bergleute im Erzgebirge zurück, die in tieferen Bereichen der Gänge Kobalt statt Silber vorfanden, was sie auf Kobolde zurückführten (Tab. 2.4).

2.1.6 Molybdän (Mo)

Molybdän ist ein wichtiger Stahlveredler für hochfeste Stahlsorten und Bestandteil von Superlegierungen. Elektrische Leiter aus Molybdän werden in TFT (z. B. für Flachbildschirme), Dünnschichtsolarzellen und Halogenlampen verwendet. Das

Tab. 2.4 Wichtige Kobaltminerale und ihr Metallgehalt.

Cobaltit (Kobaltglanz) (Abb. 2.9)	CoAsS	35 % Co
Skutterudit (Speiskobalt) (Abb. 2.7)	$(Co,Ni)As_3$	bis 24 % Co
Linneit (Kobaltnickelkies)	$(Co,Ni)_3S_4$	bis 58 % Co
Carrollit	$CuCo_2S_4$	29 % Co
Erythrin (Kobaltblüte) (Abb. 2.8)	$Co_3(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O$	37 % Co

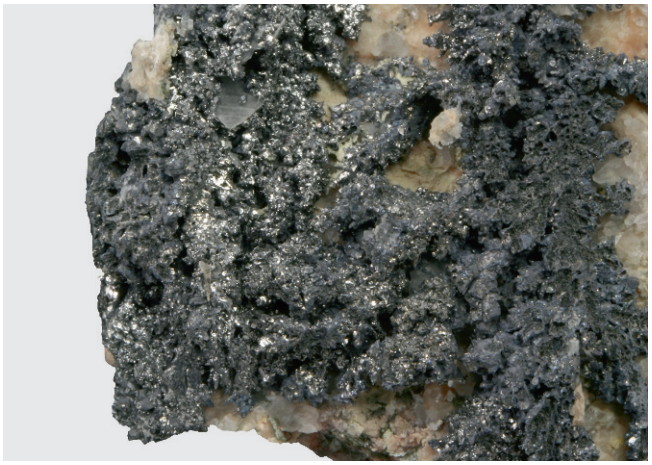


Abb. 2.7 Skutterudit (Speiskobalt) aus der Grube Neuglück, Wittichen (Schwarzwald). © F. Neukirchen, Sammlung Markl / Tübingen.

Abb. 2.8 Erythrin. Neustädtel, Schneeberg (Erzgebirge). © F. Neukirchen / Mineralogische Sammlungen der TU Berlin.

Abb. 2.9 Cobaltit. Håkansboda, Schweden. © Rob Lavinsky / iRocks.com.

Abb. 2.10 Molybdänit. New South Wales, Australien. © F. Neukirchen / Mineralogische Sammlungen der TU Berlin.

Tab. 2.5 Häufige Molybdänminerale und ihr Metallgehalt.

Molybdänit (Molybdänglanz) (◘ Abb. 2.10)	MoS_2	60 % Mo
Wulfenit (Gelbbleierz)	$PbMoO_4$	26 % Mo
Powellit	$CaMoO_4$	48 % Mo

Mineral Molybdänit dient fest oder suspendiert in Schmierölen als Schmiermittel.

Wichtigstes Erzmineral ist Molybdänit (◘ Abb. 2.10, ◘ Tab. 2.5). Lagerstätten sind Kupferporphyre (▶ Abschn. 4.4) und Molybdänporphyre (▶ Abschn. 4.4.1). Auch in Skarnen (▶ Abschn. 4.9) und zum Teil in Zinn-Wolfram-Lagerstätten (▶ Abschn. 4.5) wie Greisen (▶ Abschn. 4.6).

2.1.7 Vanadium (V)

Vanadium ist ein wichtiger Stahlveredler für harte, verschleißfeste Stahlsorten, was auf die Bildung von Vanadiumkarbid zurückzuführen ist. Außerdem wird es in Superlegierungen verwendet, Vanadiumoxid dient als Katalysator in der Schwefelsäureproduktion.

Wichtigstes Erz (◘ Tab. 2.6) ist Magnetit, der manchmal rund 1 % Vanadium enthält, zusammen mit Titan (Titan-Vanadium-Magnetit). Die wichtigsten Lagerstätten sind LMI (▶ Abschn. 3.3), insbesondere der Bushveld-Komplex (▶ Abschn. 3.3.3). Vanadium ist ein wichtiges Spurenelement in Erdöl (▶ Abschn. 6.2), beim Verbrennen entstehende Asche enthält bis zu 20 % V, was ebenfalls genutzt wird. Auch Ölschiefer (▶ Abschn. 6.8) und Schwarzschiefer (▶ Abschn. 5.1) haben erhöhte Gehalte.

Die sandsteingebundenen Uranlagerstätten (▶ Abschn. 4.14) im Uravan-Gürtel (Colorado, USA) enthalten Vanadiumminerale wie Montroseit, Carnotit (◘ Abb. 2.11) und Tujamunit. Vanadium wird hier als Nebenprodukt gewonnen. Manchmal kommen Vanadiumminerale wie Vanadinit in hydrothermalen Pb-Zn-Cu-

Abb. 2.11 Carnotit. Vom Colorado-Plateau (USA). © F. Neukirchen / Mineralogische Sammlungen der TU Berlin.

Abb. 2.12 Scheelit. Von Gharmung, Skardu, Pakistan. © Rob Lavinsky / iRocks.com.

Tab. 2.6 Vanadiumminerale und ihr Metallgehalt.

Coulsonitkomponente in Magnetit	FeV_2O_4 in Fe_3O_4	bis 2,8 % V
Montroseit	VOOH	42 % V
Carnotit (◘ Abb. 2.11)	$K_2[(UO_2)_2\|V_2O_8]\cdot 3H_2O$	20 % V
Tujamunit	$Ca[(UO_2)_2\|V_2O_8]\cdot 5–8H_2O$	20 % V
Vanadinit	$Pb_5[Cl\|(VO_4)_3]$	19 % V

Tab. 2.7 Die wichtigsten Wolframminerale und ihr Metallgehalt.

Wolframit	$(Fe,Mn)WO_4$	ca. 61 % W
Scheelit (Tungstein) (◘ Abb. 2.12)	$CaWO_4$	ca. 64 % W

Gängen (▶ Abschn. 4.1) vor, was allerdings eher für Mineraliensammler interessant ist.

2.1.8 Wolfram (W)

Wolfram (»Tungsten«) hat einen hohen Schmelzpunkt und einen hohen elektrischen Widerstand, daher bestehen die Glühwendeln der klassischen Glühbirnen und die Elektroden in Elektronenröhren und Gasentladungslampen aus diesem Metall. Es wird als Stahlveredler für harte und hitzebeständige Stahlsorten und in Superlegierungen verwendet. Wolframkarbid ist extrem hart und druckbeständig, es wird für Schleif- und Schneidwerkzeuge und in Hochdruckzellen eingesetzt. Die hohe Dichte wird in panzerbrechender Munition und im Sport zum Beispiel bei Pfeilspitzen ausgenutzt.

Der Name stammt aus dem Erzgebirge, wo Wolfram die Zinnverhüttung störte: Das geschmolzene Zinn wird vom festen Wolfram aufgenommen und geht so verloren. Es verschlinge das Zinn wie der Wolf das Schaf, sagten die Hüttenleute.

Erzminerale sind Wolframit und Scheelit (◘ Tab. 2.7). Wolfram tritt fast immer zusammen mit Zinn auf, insbesondere in Skarnen (▶ Abschn. 4.9), Greisen (▶ Abschn. 4.6) und Zinnporphyren (▶ Abschn. 4.5), aber auch in polymetallischen Gängen (▶ Abschn. 4.1). Besonders viele Wolframlagerstätten befinden sich in Asien in einem Gürtel zwischen Sumatra und Kamtschatka.

2.1.9 Tantal (Ta) und Niob (Nb)

Beide Metalle haben einen extrem hohen Schmelzpunkt, werden kaum von Säuren angegriffen und sind kaum korrosionsanfällig.

Niob wird vor allem für die Herstellung von besonders harten, widerstandsfähigen und hitzebeständigen Stahlsorten verwendet, aus denen beispielsweise Flugzeugtriebwerke und Pipelines hergestellt werden. Superlegierungen wie Niob-Titan werden in der Raumfahrt eingesetzt und unter anderem als Supraleiter in den Elektromagneten von Teilchenbeschleunigern verwendet.

Tantal wird überwiegend für die Herstellung von leistungsfähigen Kondensatoren verwendet, die in großer Zahl in Handys, Computern und elektrische Komponenten von Autos und Flugzeugen eingebaut sind. Die außergewöhnliche Eignung für diesen Zweck liegt nicht nur an den sehr guten elektrischen Eigenschaften, sondern auch daran, dass extrem dünne Folien hergestellt werden können, die durch eine hauchdünne Oxidschicht vor einer tieferen Oxidation geschützt sind.

Eine weitere Anwendung sind Knochennägel, Kieferschrauben und Prothesen in der Medizintechnik. Superlegierungen mit

Abb. 2.13 Tantalit aus Minas Gerais (Brasilien). © F. Neukirchen / Mineralogische Sammlungen der TU Berlin.

Tab. 2.8 Wichtige Niob- und Tantalminerale und ihr Metallgehalt.

Pyrochlor	$(Na,Ca)_2(Nb,Ti,Ta)_2O_6(OH,F,O)$	bis 52 % Nb
Columbit	$(Fe,Mn)(Nb,Ta)_2O_6$	bis 55 % Nb
Tantalit	$(Fe,Mn)(Ta,Nb)_2O_6$	bis 70 % Ta
Wodginit	$(Mn,Sn,Ti)Ta_2O_6$	ca. 57 % Ta

Tantal werden als Auskleidung in Reaktoren der chemischen Industrie und in Flugzeugtriebwerken eingesetzt.

Tantal und Niob kommen in der Natur immer zusammen vor, wobei in der Regel eines der beiden überwiegt. Die wichtigsten Erzminerale (Tab. 2.8) sind Pyrochlor für Niob und die Mischungsreihe Columbit-Tantalit (Abb. 2.13) (»Coltan«) mit Tantal und Niob. Die Trennung beider Metalle ist aufwendig, sie erfolgt meist durch Solventextraktion.

Niob wird fast ausschließlich aus Pyrochlor aus Karbonatiten (▶ Abschn. 3.10) gewonnen. Etwa 75 % der Weltproduktion von Niob stammen aus dem Araxa-Karbonatit in Minas Gerais (Brasilien), der Rest entfällt derzeit weitgehend auf Minen in Brasilien und Kanada.

Minimale Erzgrade sind etwa 0,3 % für Niob und 0,03 % für Tantal. Die weltweiten Ressourcen von Tantal werden auf 153 000 t geschätzt (Burt 2010), wovon sich 44 % in Südamerika, 27 % in Australien, 13 % in Asien und nur 12 % in Afrika befinden. Bisher wird Tantal fast ausschließlich aus Pegmatiten (▶ Abschn. 3.8) und daraus gebildeten Seifenlagerstätten (▶ Abschn. 5.9) gewonnen. Tantal fällt auch als Nebenprodukt in der Niob- und in der Zinnproduktion an und wird zunehmend durch Recycling gewonnen. Zinngranite (▶ Abschn. 3.7.1) und Greisen (▶ Abschn. 4.6) machen 61 % der bekannten Tantalressourcen aus, haben aber nur einen geringen Erzgrad. Auch agpaitische Nephelinsyenite (▶ Abschn. 3.11) können wichtige Lagerstätten von Niob und Tantal sein.

Lange Zeit stammte mehr als die Hälfte der Weltproduktion von Tantal aus der Mine Wodgina in Australien. Die hohen Produktionskosten und fallende Tantalpreise führten jedoch 2009 zu einer vorläufigen Einstellung des Abbaus. Die Produktion in weiteren modernen Minen in Australien, Brasilien, Kanada, China und einigen afrikanischen Ländern schwankt stark, oft lohnt sie sich nur, wenn hohe Preise erzielt werden können. Ein wachsender Anteil des Tantals stammt aus artisanalem Bergbau in Afrika, insbesondere Zentralafrika. Durch extrem niedrige Löhne, häufig unmenschliche Arbeitsbedingungen und in Bürgerkriegsländern sogar durch eingesetzte Zwangsarbeiter ist das dort gewonnene Coltan oft günstiger als die Produktion in großen Minen. Das sogenannte »Blut-Coltan« aus dem Kongo finanzierte weitgehend den blutigen Bürgerkrieg (▶ Kasten 3.14). Inzwischen wird versucht, den Handel mit »Blut-Coltan« nach Möglichkeit zu verhindern.

Der Verbrauch beider Metalle stieg ständig, abgesehen von einem Abfall im Zuge der Wirtschaftskrise um 2009. Tantal und Niob werden nicht offen auf dem Markt gehandelt, sondern über langfristige Verträge vertrieben, daher ist es schwierig, einen Preis anzugeben. Dennoch sind die Preise für Tantal stark schwankend, allein das Öffnen oder Schließen einer größeren Mine kann sich bemerkbar machen. Mit dem Aufschwung der Hightech-Industrie war Tantal um die Jahrtausendwende sogar teurer als Silber.

2.2 Buntmetalle

Als Buntmetalle werden einige Metalle bezeichnet, die farbig sind oder farbige Legierungen bilden (ausgenommen sind Edelmetalle).

2.2.1 Kupfer (Cu)

Kupfer (Abb. 2.14) hat eine hervorragende elektrische Leitfähigkeit (nur Silber leitet besser), es ist ein guter Wärmeleiter und relativ korrosionsbeständig. Außerdem kann es gut bearbeitet werden. Heute wird es vor allem als Stromleiter eingesetzt. Allein ein Auto enthält durchschnittlich 1,5 km Kupferdrähte, je nach Modell sind es zwischen 20 und 45 kg Kupfer.

Kupferlegierungen wie Messing (Kupfer und Zink) und Bronze (Kupfer und Zinn) sind ebenfalls weit verbreitet, für spezielle Anwendungen kommen auch andere Legierungen wie Kupfer-Nickel oder Kupfer-Aluminium (Aluminiumbronze) zum Einsatz. Messing ist sehr gut schmiedbar, daraus werden Musikinstrumente und Maschinenbauteile gemacht. Die antiseptische Wirkung von Kupfer wird zum Beispiel in Türklinken aus Messing ausgenutzt. Bronze ist historisch sehr bedeutend, lange Zeit war es für die Menschheit das wichtigste Metall. Kup-

Abb. 2.14 Kupfer: In Antofagasta hat Chile seinem wichtigsten Rohstoff ein Monument gesetzt. © F. Neukirchen.

fersulfat wird als Pflanzenschutzmittel zur Bekämpfung von Pilzbefall eingesetzt.

Der Kupferverbrauch ist im letzten Jahrzehnt stark gestiegen, insbesondere China hat seit 2000 seinen Bedarf mehr als verdoppelt und verbraucht derzeit nahezu ein Drittel der Weltproduktion. 2010 wurden weltweit 16 Millionen Tonnen Kupfer erzeugt. Es handelt sich um das am drittmeisten verbrauchte Metall.

Chalkopyrit ist das häufigste und wichtigste Kupfererz, aber auch einige andere Kupferminerale sind von Bedeutung (◘ Tab. 2.9). Etwa drei Viertel des weltweit produzierten Kupfers stammen aus Kupferporphyren (▶ Abschn. 4.4). Weitere wichtige Lagerstätten sind VMS (vulkanogene massive Sulfidlagerstätten, ▶ Abschn. 4.16), SEDEX (▶ Abschn. 4.17), IOCG (Eisenoxid-Kupfer-Gold-Lagerstätten, ▶ Abschn. 4.7) und sedimentär-diagenetische Vorkommen wie der Kupferschiefer (▶ Abschn. 5.1) und der Zentralafrikanische Kupfergürtel (▶ Abschn. 5.1.1). Außerdem gibt es Vorkommen in Skarnen (▶ Abschn. 4.9), verschiedene Ganglagerstätten (▶ Abschn. 4.1) wie Cu-Sn-Gänge (z. B. in Cornwall, ▶ Kasten 4.19), Chalkopyrit-Siderit-Gänge, Kordilleren-Typ-Gänge (▶ Kasten 4.9). Auch Imprägnationen in Sandstein (▶ Abschn. 4.13). Am Lake Superior hydrothermale Imprägnation von gediegen Kupfer in Basalten (▶ Kasten 4.11). Magmatisch zusammen mit Nickel in LMI (▶ Abschn. 3.3),

Tab. 2.9 Wichtige Kupferminerale und ihr Metallgehalt.

gediegen Kupfer	Cu	100 % Cu
Chalkopyrit (Kupferkies)	$CuFeS_2$	34 % Cu
Bornit (Buntkupferkies)	Cu_5FeS_4	63 % Cu
Covellin (Kupferindig)	CuS	66 % Cu
Chalkosin (Kupferglanz)	Cu_2S	80 % Cu
Digenit (Kupferglanz)	Cu_9S_5	79 % Cu
Enargit	Cu_3AsS_4	48 % Cu
Tetraedrit-Tennantit (Fahlerz)	$Cu_{12}[S|(As,Sb)_4S_{12}]$ mit Fe, Zn, Ag, Hg	35–50 % Cu
Azurit (Kupferlasur)	$Cu(OH|CO_3)$	55 % Cu
Malachit	$Cu_2([OH]_2|CO_3)$	57 % Cu
Cuprit (Rotkupfererz)	Cu_2O	88 % Cu

außerdem im Karbonatit Phalaborwa (▶ Kasten 3.15). Eine sekundäre Anreicherung in der Oxidationszone spielt bei vielen Kupferlagerstätten eine große Rolle (▶ Kasten 4.16). Typische Erzgrade sind 0,5–1,5 % bei sehr großen Lagerstätten, bei kleineren liegt der Mindestgehalt bei mehreren Prozent.

2.2.2 Blei (Pb)

Blei ist weich, hat eine hohe Dichte, ist korrosionsbeständig, hat einen niedrigen Schmelzpunkt (327 °C) und kann leicht gegossen werden. Der größte Teil der Bleiproduktion wird für Autobatterien (Bleiakkumulatoren) verwendet. In diesen befindet sich eine Blei- und eine Blei(IV)-Oxid-Elektrode in verdünnter Schwefelsäure. Weitere Anwendungen sind der Strahlenschutz, als Gewicht zum Beispiel zum Auswuchten von Autorädern und als Tauchgewichte sowie in Munition. »Lagermetall« ist eine Legierung mit Blei, Zinn, Antimon und Kupfer, damit werden Gleitlager gebaut. Lötzinn enthält oft Blei. Bleioxid wird für Glasierungen verwendet. Auch wenn man mit Blei auf Papier schreiben kann, enthalten Bleistifte kein Blei, sondern Grafit.

Blei ist giftig, problematisch sind insbesondere lösliche Bleiverbindungen und Dämpfe. Daher wird es in vielen Bereichen nicht mehr verwendet. Historisch wichtige Anwendungen waren verbleites Benzin (das Tetraethylblei als Antiklopfmittel enthielt), Bleilettern im Buchdruck, mit Blei gedeckte Kirchendächer und Wasserrohre. Bleiverbindungen wurden als Farbpigmente (Bleiweiß, Mennige) und Rostschutzmittel verwendet.

Recycling deckt heute mehr als die Hälfte des Bedarfs. 2010 wurden weltweit 4,1 Millionen Tonnen Blei produziert, der Verbrauch betrug im selben Jahr 9,4 Millionen Tonnen.

Wichtigstes Bleierz (◘ Tab. 2.10) ist Galenit (◘ Abb. 2.15), der oft etwas Silber enthält und aufgrund seiner Häufigkeit zugleich das wichtigste Silbererz ist. Häufige sekundäre Bleiminerale sind Cerussit (◘ Abb. 2.16), Anglesit, Pyromorphit und Mimetesit.

Abb. 2.15 Galenit. Joplin (Missouri, USA). © F. Neukirchen / Mineralogische Sammlungen der TU Berlin.

Abb. 2.16 Cerussit. Tsumeb, Namibia. © Didier Descouens / Wikimedia.

Blei kommt in hydrothermalen Lagerstätten zusammen mit Zink vor. Am wichtigsten sind SEDEX (▶ Abschn. 4.17), mit etwa der Hälfte der weltweiten Ressourcen, sowie MVT (Mississippi-Valley-Typ, ▶ Abschn. 4.12) und VMS (▶ Abschn. 4.16). Weit verbreitet, aber heute von geringer ökonomischer Bedeutung sind auch Blei-Zink-Gänge (▶ Abschn. 4.1). Außerdem in Chimneys und Mantos (▶ Abschn. 4.8), Skarnen (▶ Abschn. 4.9) und als Imprägnation in Sandsteinen (▶ Abschn. 4.13). Minimale Erzgrade sind zwischen 3 und 10 % Blei plus Zink.

Tab. 2.10 Wichtige Bleiminerale und deren Metallgehalte.

Galenit (Bleiglanz) (◘ Abb. 2.15)	PbS (oft etwas Ag)	86 % Pb
Cerussit (Weißbleierz) (◘ Abb. 2.16)	$PbCO_3$	77 % Pb
Anglesit	$PbSO_4$	68 % Pb

2.2.3 Zink (Zn)

Zink als reines Metall war in Europa bis Mitte des 18. Jahrhunderts wegen des geringen Siedepunkts unbekannt, in Indien und China wurde es schon früher hergestellt. Heute steht es nach Eisen, Aluminium und Kupfer an vierter Stelle, was die produzierte Menge angeht. 2010 waren das weltweit zwölf Millionen Tonnen.

Zink ist spröde und hart, hat einen niedrigen Schmelzpunkt (420 °C) und Siedepunkt (907 °C), oxidiert leicht und reagiert leicht mit anderen Substanzen. Das klingt vielleicht nicht nach idealen Eigenschaften für ein Metall, aber es hat eine weitere Eigenschaft: An der Luft entsteht auf der Oberfläche eine dünne Schicht aus Zinkoxid und Zinkkarbonat (Patina), die tiefere Bereiche vor Korrosion schützt.

Die wichtigste Anwendung, die etwa die Hälfte der Zinkproduktion verbraucht, ist das Verzinken von Eisen- und Stahlteilen. Durch eine dünne Zinkschicht werden diese ebenfalls vor Korrosion (Rost) geschützt. Die Zinkschicht kann zum Beispiel elektrochemisch durch Galvanisieren oder durch Eintauchen des Werkstücks in eine Zinkschmelze (Feuerverzinken) geschehen. Geschmolzenes Zink kann auch mit Druckluft aufgesprüht werden.

Auch in Legierungen mit anderen Metallen wirkt Zink als Korrosionsschutz. Weit verbreitet ist Messing, eine Legierung aus Kupfer und Zink, die sich gut verarbeiten und formen lässt und beispielsweise für den Maschinenbau und bei Musikinstrumenten eingesetzt wird. Aus Legierungen von Zink mit Aluminium und Magnesium werden unter anderem Fahrzeugteile hergestellt. Zinkblech, typischerweise eine Legierung von Zink und etwas Titan, wird in Dächern und als Regenrinne verbaut. In vielen Batterien dient Zink als Anode. In der Chemie wird es zum Teil als Reduktionsmittel eingesetzt.

Ebenfalls wichtig ist die Produktion von Zinkoxid. Es wirkt antiseptisch und wird daher zum Beispiel als Zinksalbe bei der Behandlung von Wunden, Ausschlägen und Verbrennungen angewandt. Es schützt auch vor Sonnenbrand und ist daher in manchen Sonnencremes enthalten. Auch die Polymere von Kautschuk und Kunststoffen werden durch Zinkoxid vor UV-Strahlung geschützt. Bei der Produktion von synthetischem Kautschuk und beim Vulkanisieren dient es als Katalysator. Außerdem wird Zinkoxid als weißes Farbpigment verwendet (Zinkweiß).

In geringerer Menge werden auch andere Zinkverbindungen hergestellt. Zinkchlorid wirkt zum Beispiel als Brandhemmer und Holzschutzmittel. Kalzium-Zink-Verbindungen dienen in Kunststoffen als Stabilisator.

In der Ernährung ist Zink ein essenzielles Spurenelement, das zum Beispiel über Fleisch, Käse Linsen, Nüsse und Meeresfrüchte aufgenommen wird. Im Körper ist es Bestandteil vieler Enzyme und spielt eine wichtige Rolle im Stoffwechsel, beim Aufbau von Hormonen, beim Zellwachstum und für das Immunsystem.

Abb. 2.17 Sphalerit (dunkelgrau), mit Fluorit (Würfel) und Baryt (weiß). Grube Gottes Segen, Schnellingen (Schwarzwald). © F. Neukirchen, Sammlung Markl / Tübingen.

Der historische Begriff »Blende« (Zinkblende, Pechblende) wurde von Bergleuten für »trügerische« Minerale verwendet, die zwar nach Erzen aussahen, aus denen jedoch, zumindest mit damaligen Methoden, keine Metalle gewonnen werden konnten.

In hydrothermalen Lagerstätten treten Blei und Zink fast immer gemeinsam auf, oft zusammen mit Kupfer. Wichtigstes Erzmineral (◘ Tab. 2.11) ist Sphalerit (◘ Abb. 2.17), der oft auch wenige Prozent Kadmium enthält. Wurtzit hat dieselbe Zusammensetzung wie Sphalerit in einer anderen Struktur, beide sind Bestandteil der sogenannten Schalenblende (▶ Kasten 4.21). Häufige sekundäre Zinkminerale sind Smithsonit und Hemimorphit, die beide als Galmei bezeichnet werden.

Mehr als die Hälfte der Ressourcen fallen auf SEDEX-Lagerstätten (▶ Abschn. 4.17), der Rest befindet sich vor allem in MVT (▶ Abschn. 4.12) und VMS (▶ Abschn. 4.16). Weit verbreitet sind auch Blei-Zink-Gänge (▶ Abschn. 4.1), die jedoch im Vergleich zu den großen Vorkommen von massiven Erzen von geringer Bedeutung sind. Außerdem in Chimneys und Mantos (▶ Abschn. 4.8), Skarnen (▶ Abschn. 4.9) und als Imprägnation in Sandsteinen (▶ Abschn. 4.13). Minimale Erzgrade sind zwischen 3 und 10 % Blei plus Zink.

2.2.4 Kadmium (Cd)

Beschichtungen aus Kadmium dienen als Rostschutz bei Eisen, außerdem wird das Metall in Nickel-Kadmium-Batterien verwendet. Kadmiumgelb und Kadmiumrot sind Farbpigmente, die aus Kadmiumsulfid, Kadmiumselenid und anderen Verbindungen bestehen. Kadmium ist sehr giftig und reichert sich bei Aufnahme langfristig im Körper an.

Tab. 2.11 Wichtige Zinkminerale und deren Zinkgehalt.

Sphalerit (Zinkblende) (◘ Abb. 2.17)	ZnS (mit Fe, Mn, Cd, Ga, In, Ge, Tl, As, Se, Hg)	38–66 % Zn
Wurtzit	ZnS (mit Fe, Mn, Cd ...)	
Smithsonit (Zinkspat, edler Galmei)	$ZnCO_3$ (oft mit Cd)	52 %
Hemimorphit (Kieselzinkerz, Kieselgalmei)	$Zn_4(OH)_2Si_2O_7{\cdot}H_2O$	54 %

Es gibt zwar sehr seltene Kadmiumminerale wie Greenockit (CdS) und Otavit ($CdCO_3$), das Metall wird aber fast ausschließlich aus den Zinkerzen Sphalerit und Smithsonit gewonnen, die oft wenige Prozent Kadmium enthalten. Damit ist es ein Nebenprodukt des Zinkbergbaus.

2.2.5 Zinn (Sn)

Zinnpest ist eine Umwandlung des silberweißen β-Zinns (stabil zwischen 16 und 181 °C, tetragonal) zu grauschwarzem α-Zinn (kubisch). Das beginnt mit dunklen Flecken, die sich langsam ausbreiten. Wegen der Volumenzunahme zerfallen die befallenen Gegenstände zu Zinnpulver. Ausgelöst wird die Umwandlung bei extremer Kälte. Legierungen mit Antimon oder Bismut verhindern dies.

Zinn ist ein weiches korrosionsunanfälliges Metall mit sehr niedrigem Schmelzpunkt (232 °C). Zinnfiguren und Zinngeschirr bestehen daraus, es wird aber vor allem in Legierungen wie Bronze, Lagermetall (siehe Blei) und Lötzinn verwendet. Lötzinn ist eine Legierung mit sehr niedrigem Schmelzpunkt, zum Beispiel

Tab. 2.12 Wichtige Zinnminerale und deren Metallgehalt.

Kassiterit (Zinnstein)	SnO_2	78 % Sn
Stannit (Zinnkies)	Cu_2FeSnS_4	27 % Sn

Zinn-Blei mit eutektischer Zusammensetzung. Orgelpfeifen wurden aus einer Zinn-Blei-Legierung gefertigt. Wichtig ist außerdem das Verzinnen von anderen Metallen, insbesondere für Geschirr und Behälter für Lebensmittel. Weißblech ist verzinntes Eisenblech (es ist kein Zufall, dass im englischen »*tin*« sowohl »Zinn« als auch »Dose« bedeutet), es kann zu hauchdünnen Folien ausgewalzt werden (Stanniol), hat aber zugunsten von Aluminium an Bedeutung verloren. Zinnverbindungen werden als Fungizid, in der Zahnmedizin (Zinnfluorid, Amalgam), Kunststoffen, Holzschutzmitteln und vielen anderen Bereichen eingesetzt. Indium-Zinn-Oxid wird in Flachbildschirmen gebraucht.

Wichtigste Lagerstätten sind Zinnseifen (▶ Abschn. 5.9) und Greisen (▶ Abschn. 4.6), außerdem Pegmatite (▶ Abschn. 3.8), Skarne (▶ Abschn. 4.9), Zinnporphyre (▶ Abschn. 4.5), polymetallische Gänge (z. B. Erzgebirge, ▶ Abschn. 4.1.2, Cornwall, ▶ Kasten 4.19) und Zinngranite (▶ Abschn. 3.7.1). Wichtigstes Erzmineral (◘ Tab. 2.12) ist Kassiterit.

2.3 Edelmetalle

Edelmetalle im umgangssprachlichen Sinn sind besonders korrosionsbeständige Metalle, die zugleich selten und teuer sind, insbesondere Gold, Silber und die Platingruppenelemente. Für einen Chemiker sind es Elemente, die nicht leicht oxidiert werden: Sie haben ein positives Elektrodenpotenzial, was sich auf ihr relatives Verhalten zu einer Norm-Wasserstoff-Elektrode bezieht. Nebenbei folgt daraus, dass sie nicht von einfachen Säuren angegriffen werden. Neben den bereits genannten Elementen zählen nach dieser Definition auch Quecksilber und Kupfer zu den Edelmetallen.

2.3.1 Gold (Au)

Gold dient seit jeher als Schmuck und Statussymbol. Seine Bedeutung als Geld hat es hingegen weitgehend verloren, vor allem seit die Goldbindung des Dollars aufgehoben wurde. Trotzdem besitzen die Zentralbanken noch immer große Goldmengen. Die größten Goldvorräte liegen in der Federal Reserve Bank of New York, wo auch viele ausländische Banken ihre Barren (◘ Abb. 2.18) liegen haben, und in Fort Knox (Kentucky). Als Anlage ist Gold vor allem in Krisenzeiten beliebt, auch wenn es keine Zinsen abwirft und der Goldpreis durchaus auch fallen kann.

In der Technik wird Gold ebenfalls häufig eingesetzt, es hat eine gute elektrische Leitfähigkeit und vor allem korrodiert es nicht. Golddrähte und vergoldete Kontakte werden zum Beispiel bei Prozessoren von Computern verwendet. In der Optik kommen vergoldete Spiegel zum Einsatz, die insbesondere Infrarotlicht gut reflektieren. Zahnärzte verwenden Gold als Füllung oder Zahnersatz. Gold kann zu hauchdünnen Folien ausgehämmert werden (Blattgold), die man auf Dächern, Ikonen oder anderen Objekten aufbringen kann. Heute kommt beim Vergolden vor allem das galvanische Verfahren zum Einsatz.

Abb. 2.18 Zwei Goldbarren. © Apollo 2005 / Wikimedia.

Die gesamte Goldmenge, die Menschen bisher gefördert haben, wird auf 160 000 t geschätzt, was einem Würfel mit einer Kantenlänge von etwas mehr als 20 m entspricht. Etwa 80 % davon wurden nach 1900 produziert. Jährlich kommen mehr als 2500 t hinzu.

Die Reinheit des Goldes (der »Feingehalt«) wird in Karat angegeben: 24 Karat = 100 % Gold. Diese Einheit ist nicht mit der gleichnamigen Gewichtseinheit zu verwechseln, die bei Edelsteinen verwendet wird.

In der Natur tritt Gold vor allem als gediegen Gold als winzige Flitter oder größere Nuggets auf, das 2–20 % Silber und kleine Mengen anderer Metalle enthält. Eine natürliche Legierung mit höherem Silbergehalt heißt Elektrum. Relativ häufig ist das Gold als winzige Körnchen in Sulfiden wie Pyrit oder Arsenopyrit eingeschlossen. Auch sind Goldnuggets mit mehreren Prozent Palladium bekannt. Seltene Minerale sind Goldtelluride: Sylvanit, $(Au,Ag)Te_4$, Calaverit, $AuTe_2$, und Krennerit, $(Au,Ag)Te_2$.

Ein Drittel des Goldes stammt heute aus Seifenlagerstätten (▶ Abschn. 5.9), ein weiteres Drittel aus orogenen Goldadern (▶ Abschn. 4.2) – einschließlich »*intrusion related gold*« (▶ Abschn. 4.4.2), da die jeweilige Zuordnung nicht immer möglich ist. Rund 13 % kommen aus epithermalen Lagerstätten (▶ Abschn. 4.3), zusammen 10 % werden als Nebenprodukt aus Kupfer-(Gold-)Porphyren (▶ Abschn. 4.4) und Skarnen (▶ Abschn. 4.9) gewonnen, 8 % aus Carlin-Typ-Lagerstätten (▶ Abschn. 4.11) und jeweils nur 1–2 % aus VMS (▶ Abschn. 4.16), IOCG (▶ Abschn. 4.7) und verschiedenen magmatischen Lagerstätten (Frimmel 2008). Außerdem sind Au-Laterite zu nennen (▶ Abschn. 5.11.3). Historisch war der Anteil der Seifen größer, wobei allein der Witwatersrand (▶ Kasten 5.18) in Südafrika für etwa 40 % der gesamten jemals geförderten Menge verantwortlich ist.

Typische Erzgrade sind 1–10 g/t. Die Kombination von großen Tagebauen und Haufenlaugung kann sogar deutlich niedrigere Erzgrade wirtschaftlich machen. Gold aus Seifenlagerstätten

kann mechanisch mit einer Waschpfanne oder Waschrinne gewonnen werden. Bei den meisten Lagerstätten kommt das Amalgamverfahren oder die Laugung mit Cyaniden zum Einsatz, bei Kupferproduktion ist es im Anodenschlamm angereichert.

2.3.2 Silber (Ag)

Silber wird als Schmuck, Tafelsilber, in Kirchen in sakralem Gerät, für Querflöten und zum Teil noch als Münze verwendet. Es hat die höchste elektrische Leitfähigkeit aller Metalle, Silber und Silberlegierungen werden für spezielle Anwendung in der Elektronik und Optik verwendet. Da Silber relativ weich ist, wird selten reines Silber benutzt. Sterlingsilber (nach der britischen Münze) ist eine Legierung mit 92,5 % Silber. Silberhalogenide waren die Grundlage der analogen Fotografie. In der Medizin wird die antiseptische Wirkung genutzt, etwa durch Beschichtungen von Geräten, in Cremes und Wundauflagen. Eine ähnliche Funktion haben Silberpartikel und -beschichtungen in Wasserfiltern und Textilien. Außerdem wird es in bestimmten Katalysatoren verwendet.

Wichtigstes Silbererz ist der sehr häufige Galenit (PbS), der Silber im Prozentbereich enthält. Fahlerz ist relativ häufig und kann bis zu 18 % Silber enthalten (Freibergerit). Gediegen Silber kommt meist nur in kleiner Menge vor (◘ Abb. 2.19). Eine Besonderheit ist Kongsberg (Norwegen), wo in hydrothermalen Gängen große Mengen gediegen Silber vor allem in Form von Drähten vorkommen, die armdick sein können. Silberminerale treten meist nur in geringer Menge auf, in einzelnen Lagerstätten können sie wichtig sein (◘ Tab. 2.13).

Silber wird aus sehr unterschiedlichen hydrothermalen Lagerstätten gewonnen. Ganglagerstätten (▶ Abschn. 4.1) mit Silber sind Blei-Zink-Gänge wie beispielsweise im Schwarzwald und im Oberharz, verschiedene polymetallische Gänge wie etwa die Silber-Kobalt-Nickel-Arsen-Wismut-Uran-Gänge im Erzgebirge (▶ Abschn. 4.1.2) und Kongsberg, die Zinn-Silber-Wismut-Wolfram-Gänge von Potosi (▶ Kasten 4.17) und polymetallische Gänge vom Kordilleren-Typ (▶ Kasten 4.9). Es gibt epithermale Lagerstätten (▶ Abschn. 4.3) mit Gold und Silber oder überwiegend Silber. In Chimneys und Mantos (▶ Abschn. 4.8), VMS (▶ Abschn. 4.16) und SEDEX (▶ Abschn. 4.17) ist Silber in massiven Sulfiden enthalten. Außerdem fällt es als Nebenprodukt von Kupferporphyren (▶ Abschn. 4.4) und generell bei der Goldförderung an. Auch Kupferschiefer (▶ Abschn. 5.1) und Sandsteine (▶ Abschn. 4.13) können Silber enthalten. Da Silber üblicherweise zusammen mit Buntmetallen vorkommt, ist der minimale Erzgrad stark von deren Gehalten abhängig. Typische Erzgrade liegen zwischen 20 und 700 g/t.

2.3.3 Platingruppenelemente (PGE)

Platin ist teurer als Gold und wird immer beliebter als Schmuck. Das Edelmetall ist temperaturbeständig, nicht korrosionsanfällig und wird nur von wenigen Chemikalien angegriffen. Daher wird es häufig für Laborgeräte verwendet. Auch viele andere Geräte enthalten Platin oder platinhaltige Legierungen. Die wichtigste

Abb. 2.19 Gediegen Silber aus der Grube Sophia, Wittichen (Schwarzwald). © F. Neukirchen, Sammlung Markl / Tübingen.

Tab. 2.13 Ausgewählte Silberminerale und der jeweilige Silbergehalt.

gediegen Silber (◘ Abb. 2.19)	Ag (mit Au, Cu, Hg, As, Sb, Bi)	bis 100 % Ag
Akanthit (Silberglanz)	Ag_2S	87 % Ag
Proustit (lichtes Rotgültigerz)	Ag_3AsS_3	65 % Ag
Pyrargyrit (dunkles Rotgültigerz)	Ag_3SbS_3	60 % Ag
Stephanit	$Ag_5[S\|SbS_3]$	68 % Ag
Polybasit	$(Ag,Cu)_{16}Sb_2S_{11}$	bis 74 % Ag
Chlorargyrit	AgCl	75 % Ag
Tetraedrit (Freibergerit, Silberfahlerz)	$(Cu,Ag)_{12}(SbS_3)_4$ (mit Fe, Zn, Ag, Pb, Hg)	bis 18 % Ag

Anwendung von Platin und anderen Platingruppenelementen ist die Verwendung in Katalysatoren (▶ Kasten 2.3), beispielsweise im Dreiwegekat von Fahrzeugen.

Platin (Pt), Palladium (Pd), Rhodium (Rh), Iridium (Ir), Osmium (Os) und Ruthenium (Ru) haben sehr ähnliche Eigenschaften, was auch dazu führt, dass sie immer gemeinsam vorkommen. Platin und Palladium machen den größten Teil aus, wobei in der Regel Platin überwiegt. Platin kommt vor allem gediegen vor – meist mikroskopisch klein, auf Seifen manchmal auch als Nuggets – beziehungsweise als Legierung mit anderen Edelmetallen und als Spuren in Sulfiden oder Chromit. Es gibt auch eine Reihe exotischer Platinminerale (◘ Tab. 2.14).

Gewisse Ähnlichkeit mit den PGE hat Rhenium (Re), das für Superlegierungen und Katalysatoren verwendet wird. Gewonnen wird es fast ausschließlich aus Kupferporphyren (▶ Abschn. 4.4), wo es sich im Molybdänit befindet. In Spuren kommt es auch in einigen anderen Lagerstättentypen vor.

Neben Gold und Rhenium sind die PGE die seltensten stabilen Elemente der Erdkruste, am seltensten sind Iridium, Rhenium, Rhodium und Rhutenium (die genaue Reihenfolge wird in der Literatur unterschiedlich angegeben). Die Jahresproduktion von Platin und Palladium beträgt rund 200 t. Typische Erzgrade liegen zwischen 3 und 10 g/t, wenn gleichzeitig

Kasten 2.3 Katalysatoren

Ein Katalysator beschleunigt die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion, indem er einen energetisch günstigeren Reaktionsweg ermöglicht. Der Dreiwegekat von Autos zum Beispiel verwandelt gefährliche Bestandteile der Abgase – Kohlenmonoxid, Kohlenwasserstoffverbindungen und Stickoxide – zu ungefährlichem Kohlendioxid, Wasser und Distickstoff um. Aber auch in der chemischen Industrie werden Katalysatoren im großen Stil eingesetzt, sie ermöglichen die Synthese der unterschiedlichsten Substanzen, beispielsweise Ammoniak, Schwefelsäure, Salpetersäure und Methanol.
Jede Anwendung braucht ihren speziellen Katalysator. Es gibt solche, die sich zusammen mit den Edukten und Produkten der Reaktion in einer Lösung befinden. Häufiger sind Feststoffe, vor allem Metalle und Metalloxide, die Reaktionen in einer Lösung oder in Gasen antreiben. Dabei handelt es sich prinzipiell um Feststoffe, die nicht mit den beteiligten Edukten und Produkten reagieren – von der Oberfläche abgesehen. Denn während im Inneren die Valenzelektronen jedes Atoms an einer Bindung mit Nachbaratomen beteiligt sind, fehlt an der Oberfläche ein Nachbaratom und das entsprechende Valenzelektron kann sozusagen eine helfende Hand ausstrecken. Das macht es möglich, die Edukte zunächst zu Zwischenprodukten abzubauen, die sich an der Oberfläche des Katalysators anlagern. Anschließend setzen sich die verschiedenen Zwischenprodukte zu den Produkten der Reaktion zusammen.
Daher ist es wichtig, dass die Oberfläche des Katalysators möglichst groß ist. Die einfachste Variante ist ein Pulver, das anschließend aus der Lösung gefiltert wird. Häufiger werden Nanokugeln durch Sintern zu einem schwammartigen Gebilde verfestigt, das zum Beispiel als Beschichtung auf einer wabenförmigen Keramik sitzt. Auch manche Zeolithe (▶ Abschn. 7.15), durch chemische Reaktionen aktiviert, werden als Katalysatoren eingesetzt, bei ihnen findet die Reaktion innerhalb des weitmaschigen Kristallgitters statt. Beispielsweise wird für das Cracken von schwerem Rohöl ein Teil des Aluminiums in der Zeolithstruktur mit Lanthan und anderen Seltenerdelementen ersetzt.
Jeder Katalysator braucht geeignete Bedingungen (Temperatur, Druck und so weiter), um optimal zu funktionieren. Die aktive Substanz ist genau auf die jeweilige Reaktion abgestimmt. Bei Fahrzeugen werden die teuren Edelmetalle Platin, Rhodium und Palladium eingesetzt, außerdem Cer(IV)oxid. Die Platingruppenelemente dienen auch bei der Synthese von Salpetersäure im Oswaldverfahren als Katalysator. Bei der Ammoniaksynthese im Haber-Bosch-Verfahren besteht der Katalysator aus Magnetit (der dabei zu Eisen reduziert wird) zusammen mit K_2O, Al_2O_3 und SiO_2. Bei der Produktion von Methanol kommen Kupfer, Kupferoxid, Zinkoxid und Chromoxid zum Einsatz. Es gibt viele weitere Kombinationen, nennenswert sind noch sogenannte Lanthan-Perowskite wie $LaCoO_3$ und $LaMnO_3$.
Dass es sich oft um Kombinationen mehrerer Metalle und Metalloxide handelt, ist kein Zufall. Diese Phasen geben unterschiedlichen Zwischenprodukten ihre »helfende Hand«, die Reaktionen finden daher vor allem an den jeweiligen Phasengrenzen statt. Andere Bestandteile bewirken Fehler im Kristallgitter oder eine hauchdünne Beschichtung, die erst die aktive Oberfläche aufbaut. Nur selten weiß man, warum die jeweilige Mischung funktioniert und was genau bei der Reaktion passiert, die Katalysatoren werden vor allem durch Ausprobieren entwickelt.

Nickel gewonnen werden kann, auch tiefer. Die PGE werden fast ausschließlich aus LMI (▶ Abschn. 3.3) gewonnen. Allein der Bushveld-Komplex in Südafrika (▶ Abschn. 3.3.3) enthält 75 % der weltweiten Ressourcen an Platin, 54 % an Palladium und 82 % an Rhenium (Naldrett et al. 2008). Der Rest der bekannten Ressourcen entfällt bis auf wenige Prozent auf den Great Dyke in Simbabwe und auf Norilsk in Sibirien. Nennenswert sind noch Sudbury (Kanada) und Stillwater (USA).

Es gibt auch podiforme Chromlagerstätten (▶ Abschn. 3.2) mit relativ hohem Platingehalt. Kleine ultramafische Intrusionen (»Alaska-Ural-Typ«) enthalten Platin meist nur im subökonomischen Bereich. Seifenlagerstätten (▶ Abschn. 5.9) wie im Ural haben heute keine große Bedeutung, wobei PGE, insbesondere Osmium und Iridium, als Nebenprodukt bei der Goldgewinnung im Witwatersrand (▶ Kasten 5.18) anfallen. Hin und wieder gibt es Platinanreicherungen in Schwarzschiefern (▶ Abschn. 5.1).

Tab. 2.14 Ausgewählte Platinminerale und der jeweilige Platingehalt.

gediegen Platin	Pt	bis 100 % Pt
Cooperit	PtS	ca. 82 % Pt
Braggit	(Pt, Pd, Ni)S	ca. 59 % Pt, 20 % Pd
Sperrylith	$PtAs_2$	bis 54 % Pt
Moncheit	$(Pt,Pd)(Te_2,Bi)$	ca. 37 % PGE, ca. 40 % Te
Laurit	RuS_2	ca. 61 % Ru

2.4 Leichtmetalle

2.4.1 Aluminium (Al)

Aluminium und Aluminiumlegierungen werden überall eingesetzt, wo es auf ein geringes Gewicht ankommt, insbesondere im Flugzeug- und Fahrzeugbau. Auch ist es als Verpackungsmaterial (Alufolie, Tetrapak) verbreitet. Da Aluminium ein sehr guter elektrischer Leiter ist, wird es manchmal anstelle von Kupfer verwendet. Im Schienenbau nutzt man die stark exotherme Thermitreaktion zum Schweißen, dabei wird ein Pulver aus Fe_2O_3 mit Al vermischt und die beiden Bestandteile reagieren zu Al_2O_3 und geschmolzenem Eisen. Aluminiumstaub kann sich an

Luft sogar explosionsartig selbst entzünden. Auch in Feststoffraketen, Feuerwerkskörpern, als Spiegelbeschichtung und als Pigment wird das Metall verwendet.

Aluminium ist das am zweitmeisten verbrauchte Metall, 2010 wurden weltweit 41 Millionen Tonnen produziert. In der Erdkruste ist es nach Sauerstoff und Silizium das dritthäufigste Element, steckt aber weitgehend in Silikatmineralen. Das Erz Bauxit (▶ Abschn. 5.11.1) ist ein Gemenge aus unterschiedlichen Aluminiumhydroxiden. In unbedeutender Menge wird Nephelin aus Alkaligesteinen (▶ Abschn. 3.9) als Erz verwendet. Historisch wichtig war die Kryolithlagerstätte Ivigtut (▶ Abschn. 3.12).

2.4.2 Titan (Ti)

Titan ist leicht, fest, dehnbar, korrosions- und hitzebeständig. Was das Metall relativ teuer macht, ist nicht ein Mangel an Erz, sondern die aufwendige Verhüttung. Titan und Titanlegierungen werden in der Luft- und Raumfahrt, in hochwertigen Sportgeräten, als Gehäuse von Uhren und Laptops, in der Medizin als Implantate und für andere Spezialanwendungen gebraucht. Es ist ein auch wichtiger Stahlveredler. Titanoxid wird in großer Menge als weißes Pigment (Titanweiß) verwendet.

Wichtigste Erzminerale sind Rutil (◘ Abb. 2.20) und Ilmenit, auch Perowskit ist brauchbar (◘ Tab. 2.15). Der häufige Titanit ($CaTiOSiO_4$) wird hingegen nicht verwendet. Leukoxen ist ein Gemenge unterschiedlicher Titan- und Eisenoxide. Die wichtigsten Lagerstätten sind Titanseifen (▶ Abschn. 5.9), insbesondere Sandstrände mit Rutil oder Ilmenit, zusammen mit anderen Schwermineralen wie Zirkon, Granat, Monazit und Xenotim. Primäre Lagerstätten befinden sich insbesondere in Anorthositen (▶ Abschn. 3.5), in LMI (▶ Abschn. 3.3) und in ultrabasischen Kumulaten von Alkaligesteinskomplexen (▶ Abschn. 3.9).

2.4.3 Magnesium (Mg)

Das Leichtmetall Magnesium dient als Legierungsbestandteil im Flugzeug- und Fahrzeugbau. Reines Magnesium oxidiert sehr leicht, es wird in Brandsätzen, Leuchtspurmunition und als Reduktionsmittel verwendet. Es kann aus Meerwasser, Salzseen (▶ Abschn. 5.7.2) und Kalisalzen (▶ Abschn. 5.7, mit dem Mineral Carnallit, $KCl{\cdot}MgCl_2{\cdot}6H_2O$); aus ultrabasischen Gesteinen mit Mineralen wie Brucit ($Mg(OH)_2$), Magnesit ($MgCO_3$, ▶ Abschn. 7.10), Serpentin ($(Mg,Fe)_6Si_4O_{10}(OH)_8$); und sogar aus dem häufigen Dolomit ($CaMg(CO_3)_2$) und aus der Flugasche von Braunkohlekraftwerken hergestellt werden, was allerdings in jedem Fall sehr energieaufwendig ist.

2.5 Seltenerdelemente (SEE)

Lange Zeit führten die Seltenerdelemente (SEE, Seltenerdmetalle, Seltene Erden; englisch: *rare earth elements*, REE) ein Schattendasein am Rand des Periodensystems (▶ Kasten 2.4), seit Kurzem sind sie plötzlich in aller Munde. Dass sie in den letzten Jahrzehnten für immer mehr Hightech-Anwendungen benutzt wurden, ist allein schon deshalb nicht verwunderlich, weil es sich um immerhin 17 Elemente handelt, die früher kaum untersucht worden waren. Es geht um die sogenannten Lanthanoide, die im Periodensystem von Lanthan bis Lutetium reichen, und um die sehr ähnlichen Elemente Yttrium und Scandium. Diese Elemente verhalten sich so ähnlich, dass sie immer zusammen vorkommen und ihr Verhältnis bei Fraktionierungsprozessen nur leicht verändert wird. Folgerichtig können sie auch nur gemeinsam gefördert werden. Die Ähnlichkeit macht es zudem extrem aufwendig und teuer, diese Gruppe in die einzelnen Elemente aufzutrennen. Früher machte man das mit herkömmlichen Fällungsreaktionen, wozu aber Tausende Schritte nötig waren, weshalb nur winzige Mengen hergestellt werden konnten. Heute kommen Ionenaustauscher oder Solventextraktion zum Einsatz.

Abb. 2.20 Rutil aus dem Binntal (Wallis, Schweiz). © F. Neukirchen.

Tab. 2.15 Titanerzminerale und ihr Metallgehalt.

Rutil (◘ Abb. 2.20)	TiO_2	60 % Ti
Anatas	TiO_2	60 % Ti
Ilmenit	$FeTiO_3$	32 % Ti
Perowskit	$CaTiO_3$	35 % Ti

Als Metalle sind die Seltenerdelemente sehr reaktiv. Gehandelt werden sie als Oxide in unterschiedlichen Reinheitsgraden oder als Mischoxide. Für manche Anwendungen reicht es aus, statt eines reinen Seltenerdelements eine Mischung zu verwenden, die deutlich günstiger ist. Der Verbrauch der jeweiligen Elemente durch die Industrie entspricht natürlich nicht dem relativen Mengenverhältnis in den Erzmineralen. Daraus ergeben sich extreme Preisunterschiede. Derzeit wird insbesondere Europium in weitaus größerer Menge gebraucht, als es seiner relativen Häufigkeit entspricht. Neue technische Entwicklungen können zu einer schnellen Steigerung im Verbrauch eines bestimmten Elements und damit zu enormen Preisfluktuationen führen.

Cer, das häufigste Seltenerdelement, ist in der Erdkruste sogar in größerer Konzentration vorhanden als Kupfer. An zweiter Stelle steht Yttrium, etwa halb so häufig, dicht gefolgt von Lan-

Kasten 2.4 Entdeckung der Seltenerdelemente

Yttrium (Y), das erste Element der Seltenen Erden, entdeckte 1794 der finnische Chemiker Johan Gadolin in einem Mineral, das später nach ihm benannt wurde: Gadolinit. Dieses schwarze, schwere Mineral hatte sieben Jahre vorher Arrhenius, ein schwedischer Leutnant, in einem Steinbruch nahe des Dorfes Ytterby gefunden, das auf einer Insel nahe Stockholm liegt. Hier wurde ein Pegmatit auf Feldspat und Quarz für die Produktion von Keramik und Glas abgebaut. Nur knapp verpasste Gadolin die Entdeckung eines weiteren Elements: Das damals noch unbekannte Beryllium, ein Hauptbestandteil von Gadolinit, beachtete er nicht, da er es für Aluminium hielt. Trotzdem ging Ytterby als der Ort in die Geschichte ein, an dem mehr Elemente entdeckt wurden als an jedem anderen Ort. Einige sind nach diesem Dorf benannt: Yttrium, Ytterbium (Yb), Terbium (Tb) und Erbium (Er). Holmium (Ho) leitet sich von Stockholm ab, Scandium (Sc) und Thulium (Tm) von Skandinavien und dem mythischen Thule. Gadolin wurde mit dem Element Gadolinium (Gd) geehrt, das in winzigen Spuren auch im Gadolinit enthalten ist, aber erstmals in einer Probe Samarskit aus Amerika entdeckt wurde.

Immer wieder stellte sich heraus, dass ein »Element« doch nicht rein, sondern eine Mischung aus mehreren Elementen war. Genau genommen isolierte Gadolin nicht Yttrium, sondern unreines Yttriumoxid, »Yttererde«. Daher kommt die Bezeichnung »Seltene Erden«. Die Trennung der Seltenen Erden ist so schwierig, dass die Entdeckergeschichte mehr als ein Jahrhundert dauerte, wobei einige nur anhand ihrer Spektrallinie gefunden und lange Zeit nicht als Element isoliert wurden. Und hin und wieder wurden auch Elemente »entdeckt«, die es gar nicht gibt.

Zunächst kam aber ein weiteres Mineral von einem anderen Fundort ins Spiel, in dem Cer (Ce) als zweites Element der Seltenen Erden entdeckt wurde. Der Fundort liegt ebenfalls in Schweden: die Mine Bastnäs beim Dorf Riddarhyttan, etwa 150 km westlich von Stockholm. Hier wurden damals Eisen und Kupfer abgebaut, es handelt sich um unterschiedliche hydrothermale Lagerstätten, darunter auch Skarne. Das Mineral, das heute Cerit heißt, $(Ce,La,Ca)_9(Mg,Fe)[(OH)_3|(SiO_3)(OH)|(SiO_4)_6]$, war bereits 1750 im Skarn entdeckt worden. Man vermutete zunächst, dass es Wolfram enthält. Der Entdecker dieses Elements, Carl Wilhelm Scheele, konnte das aber nicht bestätigen, er nannte das Mineral daher »falscher Tungstein«. Er fand aber auch sonst nichts Auffälliges. Das bis dato unbekannte Cer entdeckten darin erst 1803 die Schweden Wilhelm von Hisinger und Jöns Jakob Berzelius sowie gleichzeitig der Deutsche Martin Heinrich Klaproth. Wenige Jahrzehnte später fand man in dieser Mine mit Bastnäsit ein weiteres Seltenerdmineral, das heute als Erz weitaus wichtiger ist. Während Gadolinit (◘ Abb. 2.21) ein Mineral der schweren SEE war, hatte man mit Cerit ein Mineral der leichten SEE.

Es dauerte rund 40 Jahre, bis der schwedische Chemiker Carl Gustav Mosander entdeckte, dass Cerit und Gadolinit weitere unbekannte Elemente enthielten. Aus dem Cerit isolierte er Lanthan (La) und, wie er glaubte, ein weiteres Element, das er »Didynium« nannte, das aber eine Mischung aus verschiedenen Seltenen Erden war. Anschließend trennte er das »Yttrium« des Gadolinits in Yttrium, Erbium und Terbium auf. Mosander war auch derjenige, der mit metallischem Cer erstmals ein elementares SEE produzierte.

Abb. 2.21 Gadolinit-(Ce) vom Steinbruch Tuftane, Frikstad, Norwegen. © Rob Lavinsky / iRocks.com.

▼

Es folgte eine Pause von etwa 35 Jahren, wobei inzwischen die Namen von Erbium und Terbium versehentlich vertauscht worden waren. Endlich folgten weitere Entdeckungen kurz aufeinander. Inzwischen kannte man weitere SEE-Minerale von weiteren Fundorten. 1878 trennte der Schweizer Marignac unreines Ytterbium vom unreinen Erbium ab, 1879 isolierte Lars Frederik Nilson Scandiumoxid aus Euxenit (ein erstmals in Norwegen entdecktes Mineral) und Gadolinit. Im selben Jahr fand der Schwede Per Teodor Cleve im Gadolinit auch Thulium und Holmium. Ein paar Jahre später folgten Gadolinium (durch Marignac in Samarskit) und Dysprosium (Dy, gefunden in unreinem Holmiumoxid durch den Franzosen Boisbaudran). Im selben Zeitraum entpuppte sich das »Didynium« als Mischung von Samarium (Sm, entdeckt durch Boisbaudran, es war das erste Element, dass nach einer Person benannt wurde, und zwar nach Samarski, einem relativ unbekannten russischen Bergbauingenieur), Praseodym (Pr) und Neodym (Nd, beide durch von Welsbach) und Gadolinium – das ebenfalls enthaltene Europium (Eu) folgte erst 1901 (durch Damarçai). Als letztes stabiles Seltenerdelement wurde erst 1906 das Lutetium (Lu) entdeckt, gleichzeitig und unabhängig durch den Franzosen Georges Urbain, den Österreicher Carl Auer von Welsbach und den Amerikaner Georges Urbain im unreinen Ytterbium. Nun fehlte lediglich noch das radioaktive Promethium (Pm). Es hat eine Halbwertszeit von wenigen Jahren und kommt nur als Spaltprodukt von Uran vor, in der Natur in kaum messbaren Spuren in Pechblende, künstlich in verbrauchten Brennstäben von Atomkraftwerken. Nachgewiesen wurde es erst 1945 von amerikanischen Atomforschern, womit die letzte Lücke im Periodensystem geschlossen war. Zu diesem Zeitpunkt waren die Seltenen Erden noch immer exotische Elemente mit geringer wirtschaftlicher Bedeutung. Erst 1947 wurde mit Ionenaustauschern eine effektive Trennung der SEE möglich, wenig später auch durch Solventextraktion. Und ab 1964 stieg der Bedarf schnell an – Europium war für die rote Farbe im Farbfernseher zuständig und mit der Zeit kamen immer mehr Anwendungen hinzu.

than und Neodym. Die Konzentration von Europium entspricht nur einem Sechzigstel der Konzentration von Cer und die der seltensten SEE, Thulium und Lutetium, nicht einmal einem Hundertstel – sie sind aber noch immer deutlich häufiger als etwa Antimon oder Kadmium und etwa hundertmal häufiger als Gold. Nicht berücksichtigt ist dabei das instabile Promethium, das quasi überhaupt nicht vorhanden ist: Es kann zwar natürlich bei der Spaltung von Uran entstehen, aber selbst sein stabilstes Isotop hat eine Halbwertszeit von nur wenigen Tagen.

In der Natur treten die Seltenerdelemente immer als dreiwertige Kationen auf. Die einzigen Ausnahmen bilden Europium und Cer, die auch als Eu^{2+} und als Ce^{4+} auftreten können. Die Ionenradien der SEE^{3+} sind sehr ähnlich, wobei der Radius von La^{3+} bis Lu^{3+} kontinuierlich abnimmt, was als »Lanthanoidenkontraktion« bezeichnet wird. Das chemische Verhalten ist zwar bei allen sehr ähnlich, verändert sich aber dennoch leicht in der Reihe von Lanthan bis Lutetium, entsprechend der Änderung von Masse und Radius. Im Periodensystem benachbarte Lanthanoide sind sich also besonders ähnlich, während sich die beiden Enden der Reihe, Lanthan und Lutetium, doch unterscheiden. Yttrium kann seinem Ionenradius entsprechend zwischen Dysprosium und Holmium eingeordnet werden. Das sehr leichte Scandium fällt etwas aus der Reihe. Entlang der Reihe Lanthan bis Lutetium ändern sich auch die Verteilungskoeffizienten von Fraktionierungsprozessen. In magmatischen Systemen ist, wenn keine besonderen Minerale zu berücksichtigen sind, Lanthan sehr inkompatibel (▶ Kasten 3.4), während das kleinere Lutetium nur leicht inkompatibel ist. Die Verteilungskoeffizienten der anderen liegen auf einer einfachen Kurve dazwischen. Entsprechend kommt es leicht zu einer starken Anreicherung der leichten SEE, während die schweren SEE kaum angereichert werden. Die Grenze zwischen beiden Gruppen wird zwischen Gadolinium und Terbium gezogen, auch wenn der Übergang eher kontinuierlich ist. In hydrothermalen Systemen sind leichte SEE mobiler, weil die Stabilität ihrer SEE-Fluorokomplexe und SEE-Chlorokomplexe höher ist (Migdisov et al. 2009).

Viele SEE-Minerale (◘ Abb. 2.22, ◘ Tab. 2.16) bevorzugen, je nach der Größe ihrer Gitterplätze, entweder die leichten SEE (Monazit, Bastnäsit, Allanit, Loparit, Parisit usw.) oder die schweren (Xenotim, Gadolinit, Samarskit, Fergusonit usw.). Ganz ähnlich gilt das auch für Minerale, die SEE nur in Spuren enthalten, was sich natürlich bei der Fraktionierung bemerkbar macht. Wenn etwa beim Aufschmelzen im Gestein Granat vorhanden ist, der bevorzugt schwere SEE enthält, bleiben diese zurück. Kristallisiert aus einem Magma Monazit, werden die leichten SEE schneller aus dem Magma entfernt. Kristallisiert Zirkon, werden die schweren SEE entfernt. Wichtig bei der Fraktionierung sind Zirkon, Titanit, Apatit, Rutil, Xenotim, Monazit (◘ Abb. 2.23) und Allanit, sie alle sind relativ häufige akzessorische Minerale, die zwar meist nur winzige Kristalle bilden und weniger als 1% des Gesteins ausmachen, deren Kristallisation aber das SEE-Budget der Schmelze deutlich verändert.

Bei Fraktionierungsprozessen kann das ursprüngliche Verteilungsmuster der Lanthanoide sozusagen nur nach oben oder unten verbogen werden – mit Ausnahme von Cer und Europium, die in anderer Wertigkeit vorkommen können. Da basaltische Systeme eher reduziert sind und Eu^{2+} gut in Plagioklas eingebaut werden kann, wird Europium bei diesen relativ zu den anderen SEE in der Schmelze abgereichert (negative Europiumanomalie). Unter oxidierten Bedingungen kann sich stattdessen eine Ceranomalie ausbilden. Beispielsweise wird Ce^{4+} wesentlich stärker von Tonmineralen absorbiert als die SEE^{3+}.

Bei SEE-Mineralen wird üblicherweise das molar dominierende SEE in Klammern angegeben, zum Beispiel Monazit-(Ce), Monazit-(La) oder Monazit-(Nd). Die jeweiligen Endglieder der Mischungsreihen werden sogar als eigenständige Minerale gewertet, wobei natürlich in Wirklichkeit die anderen SEE ebenfalls vorhanden sind und eventuell die Konzentration des zweithäufigsten SEE fast genauso hoch ist.

Viele SEE-Minerale enthalten als Nebenelemente auch Thorium und Uran. Das gilt insbesondere für Monazit, der häufig einen sehr hohen Thoriumgehalt hat und den man in Indien

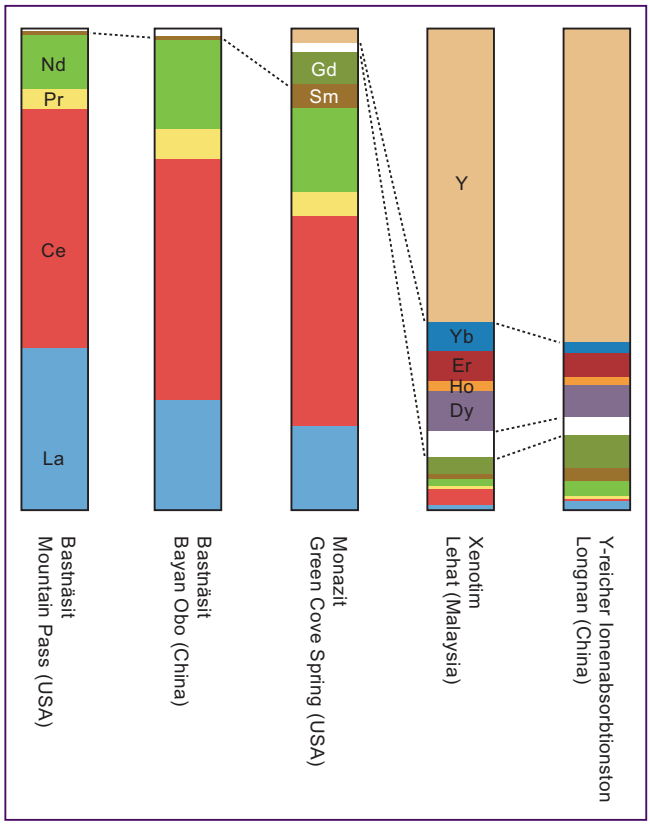


Abb. 2.22 Prozentuale Anteile der jeweiligen Seltenen Erden (weiß der jeweilige Rest an weiteren SEE) in verschiedenen Erzen. Nach Daten aus Long et al. 2010.

Tab. 2.16 Auswahl wichtiger SEE-Minerale. Derzeit sind Monazit und Bastnäsit die wichtigsten Erzminerale, außerdem Xenotim für schwere SEE.

Monazit ◘ Abb. 2.23	$(La,Ce,Nd,Sm,Th)PO_4$	bis 65 % SEE_2O_3
Xenotim	$(Y,Yb)PO_4$	61 % SEE_2O_3
Bastnäsit	$(Ce,La,Y,Nd)CO_3F$	bis 75 %
Parisit	$Ca(Ce,Nd,La)(CO_3)_2F_2$	
Synchisit	$Ca(Y,Ce,Nd)(CO_3)_2F$	
Gadolinit	$(Ce,Y)_2FeBe_2O_2(SiO_4)_2$	
Fergusonit	$(Y,Ce)NbO_4$	
Allanit (Epidotgruppe)	$Ca(Ce,La,Y)(Al_2Fe)[O\|OH\|(Si_3O_{11})]$	
Euxenit	$(Y,Ca,Ce,U,Th)(Nb,Ta,Ti)_2O_6$	
Samarskit	$YFe^{3+}U^{4+}(Nb,Ta)O_4$	
Loparit	$(Ce,Na,Ca)(Ti,Nb)O_3$	33 %
Steenstrupin	$Na_{14}Ce_6Mn_2Fe_2(Zr,Th)(Si_6O_{18})_2(PO_4)_7{\cdot}3H_2O$	
Eudialith	$Na_{15}Ca_6Fe_3Zr_3Si_{26}O_{72}(OH)_4Cl$	bis 10 %

Abb. 2.23 Monazit. Roade Moss, Norwegen. © F. Neukirchen / Mineralogische Sammlungen der TU Berlin.

sogar als Thoriumerz für die Energiegewinnung nutzt, indem daraus kerntechnisch Uran »gebrütet« wird. Die Strahlung ist bei der Förderung und Aufbereitung der SEE und bei der Entsorgung der Tailings problematisch. In Malaysia musste eine Anlage, die aus den Zinnseifen geförderten Monazit verarbeitete, 1992 geschlossen werden, unter anderem, weil in der Umgebung verstärkt Fälle von Leukämie auftraten. Erhebliche Umweltprobleme gibt es durch die lockere Gesetzgebung bei den SEE-Minen in China. Ironischerweise sind Seltene Erden gerade für »grüne Technologien« wie Windräder, Elektroautos und Energiesparlampen unverzichtbar.

Das Besondere an den Lanthanoiden ist ihre Elektronenkonfiguration, die sich daraus ergibt, dass die 6s-, 4f- und 5d-Orbitale (nach steigender Energie sortiert) sehr ähnliche Energieniveaus haben. Im elementaren Zustand befinden sich bei ihnen immer zwei Elektronen in den s-Orbitalen der sechsten Schale und funktionieren als Leitungsband. Im Gegensatz zu den Elementen mit kleinerer Ordnungszahl, bei denen Schale für Schale nur die s-, p- und d-Orbitale gefüllt werden, kommen nun die f-Orbitale der vierten Schale ins Spiel. Es gibt sieben 4f-Orbitale, die demnach zusammen 14 Elektronen aufnehmen können. Diese Orbitale werden ausgehend von Lanthan (leer) aufgefüllt. Die Reihe ist etwas durcheinander, da sich manchmal ein Elektron außerplanmäßig im energetisch geringfügig höheren 5d-Orbital befindet. Das liegt unter anderem daran, dass eine leere, halb oder ganz gefüllte 4f-Schale stabiler ist. Da die 4f-Orbitale nicht zu den äußeren Schalen gehören, macht sich das Auffüllen mit Elektronen kaum durch unterschiedliche Eigenschaften bemerkbar. Und als SEE^{3+}-Ionen haben alle die sehr stabile Elektronenkonfiguration $[Xe]4f^n$ mit n = 0–14. Die unvollständige Abschirmung der 4f-Unterschale von der Kernladung bewirkt die Lanthanoidenkontraktion. Die spezielle und im Gegensatz zum Leitungsband strikt lokalisierte Anordnung der 4f-Orbitale und deren unterschiedliche Besetzung ist hingegen für die speziellen optischen und magnetischen Eigenschaften verantwortlich, in denen sich die SEE weitaus mehr unterscheiden als in ihrem chemischen Verhalten. Viele SEE-Ionen zeigen Phosphoreszenz, das heißt, sie leuchten, nachdem sie mit

Licht beziehungsweise UV bestrahlt wurden. Dabei wird ein Elektron durch ein Photon auf ein höheres Energieniveau gehoben, nach einiger Zeit fällt es zurück und gibt ein Photon mit genau definierter Energie ab. Einige Anwendungen der SEE beruhen auf diesem Effekt.

Der Verbrauch der jeweiligen SEE verändert sich schnell mit der weiteren technischen Entwicklung. Jeweils rund ein Fünftel wird derzeit von der Glasindustrie (Dotierung, Politur), für Katalysatoren, für Magnete, für Legierungen (einschließlich Akkus) und für andere Zwecke (u. a. Leuchtmittel, Bildschirme, Keramik) verwendet (Goonan 2011).

Die historisch erste kommerzielle Anwendung war ab 1884 eine Imprägnierung der Glühstrümpfe von Gaslampen mit Seltenerd- und Thoriumoxid. Während diese heute kaum noch verwendet werden, ist die zweite Anwendung, die 1904 ebenfalls von Carl Auer von Welsbach patentiert wurde, noch heute Teil unseres Alltags: Zündsteine aus »Auermetall« in Feuerzeugen. Dabei handelt es sich um eine Legierung aus einer SEE-Mischung (etwa 70 %) und Eisen (etwa 30 %). Der Hauptbestandteil ist Cer. Früher wurde einfach die natürliche SEE-Mischung verwendet, heute werden die teuersten Seltenen Erden vorher abgetrennt. Eine Legierung, die fast nur aus einer SEE-Mischung besteht, wird Mischmetall genannt, sie dient vor allem als Rohstoff für Auermetall, für die Stahlerzeugung (als Reduktionsmittel und Legierungsbestandteil, was z. B. die Bearbeitbarkeit und Temperaturbeständigkeit verbessert) und für spezielle Aluminiumlegierungen. Außerdem gibt es Superlegierungen, wie etwa die besonders temperaturbeständige Nickel-Yttrium-Legierung, die als Elektrode in Zündkerzen verwendet wird.

Nickel-Metallhydrid-Akkus (NiMH-Akkus) verwenden als negative Elektrode eine Speziallegierung, die Wasserstoffionen absorbiert. Dabei handelt es sich meist um eine Legierung aus SEE (Lanthan, Cer oder Mischmetall) mit Nickel und Kobalt. Diese Akkus werden heute häufig in Elektroautos verwendet, da sie günstiger als die leistungsfähigeren Lithium-Ionen-Akkus sind. Im Gegensatz zu Letzteren können sie auch als Ersatz für klassische Alkalibatterien dienen.

Eine weitere wichtige Anwendung sind farbige Leuchtstoffe (sogenannte Phosphore) für Bildschirme und Fernseher. Den Anfang machte Eu^{3+}, das bei Anregung rotes Licht abgibt. Das machte seit 1964 den Farbfernseher erst möglich, da man vorher nur in anderen Farben leuchtende Phosphore kannte, zur additiven Farbdarstellung aber die Kombination rot-grün-blau gebraucht wird. Eingesetzt wird eine Eu^{3+}-Dotierung in einer anderen Verbindung, im klassischen Fernseher oder Computermonitor mit Kathodenstrahlröhre ist das Yttriumoxid, Yttriumoxidsulfid oder Yttriumvanadat. Außerdem können mit Eu^{2+} blaue, mit Tb^{3+} grüne Pixel erzeugt werden. Die Kombination der drei (»Tri-Phosphor«) ergibt weißes Licht. Das wird zum Beispiel in Energiesparlampen und anderen Gasentladungslampen ausgenutzt, denn die Gasentladung im Quecksilberdampf erzeugt viel UV-Strahlung, die durch eine entsprechende Beschichtung der Glasinnenseite zu sichtbarem Licht umgewandelt wird. Auch die Hintergrundbeleuchtung von LCD-Flachbildschirmen funktioniert so, ebenso die roten, grünen und blauen Pixel von Plasmafernsehern. Die grünen, lange nachleuchtenden Radarschirme verwenden Gadolinium. Auch andere SEE werden als Leuchtstoffe verwendet. Damit ist es auch möglich, die Farbe von Leuchtdioden oder die Farbtemperatur von Lampen zu verändern.

In diesem Zusammenhang ist auch der Yttrium-Aluminium-Granat (YAG) zu nennen, ein synthetischer Edelstein mit der Zusammensetzung $Y_3Al_5O_{12}$. Mit Cer dotiert gibt er gelbes Licht ab, wenn er mit blauem Licht, UV-, Gamma-, Röntgen- oder Betastrahlung angeregt wird. Daher wird er zur Farbänderung in Dioden und Lampen und in verschiedenen Detektoren verwendet, zum Beispiel in der Medizin in PET-Scannern. Noch wichtiger ist Neodym-dotierter YAG, der wichtigste Festkörperlaser. Er ist sehr leistungsfähig und findet in der Industrie zum Schneiden und Bohren, in der Medizin für Operationen und für viele andere Zwecke Verwendung. Yttrium-Eisen-Granat (YIG) wird in der Mikrowellentechnik verwendet.

Neodym-Eisen-Bohr-Magnete haben die Zusammensetzung $Nd_2Fe_{14}B$ in einer tetragonalen Struktur. Üblicherweise werden weitere SEE zulegiert, um bestimmte Eigenschaften zu verbessern, insbesondere Praseodym und etwas Dysprosium, Gadolinium und Terbium. Es handelt sich um die mit Abstand stärksten Dauermagnete, die wir kennen, sie werden überall eingesetzt, wo starke Magnete mit einem geringen Gewicht oder geringen Volumen gewünscht sind: in Elektromotoren (Motoren von Elektroautos, Servolenkung, Fensterantrieb, Bohrmaschinen, Computerfestplatten usw.), Generatoren (insbesondere in Windturbinen, die typischerweise 1 t Nd pro installierte Megawattleistung enthalten, und in den stromproduzierenden Bremsen von Hybridautos), in Kopfhörern und Boxen, magnetischen Verschlüssen, Magnetlagern, Lenksystemen von Raketen und so weiter. Die zulegierten SEE machen die Magnete beispielsweise weniger hitzeempfindlich, was etwa in Windturbinen den direkten Einsatz ohne Getriebe möglich macht. Ein weiterer sehr starker und hitzeunempfindlicher Magnet ist der Samarium-Kobalt-Magnet.

Beim Cracken von schwerem Rohöl werden Zeolithe als Katalysatoren verwendet, in denen ein Teil des Aluminiums durch Lanthan, kleinere Mengen Cer und Spuren Praseodym und Neodym ersetzt wurde. Der Verbrauch ist hoch, da der Katalysator immer wieder nachdotiert werden muss. In Fahrzeugkatalysatoren wird Cer(IV)oxid mit kleinen Mengen Lanthan und Neodym verwendet. In Zukunft könnten Lanthan-Perowskite als Katalysatoren wichtig werden, sie werden bereits bei der Elektrolyse von Wasser und in Brennstoffzellen eingesetzt.

In Glas kann eine Dotierung mit SEE beziehungsweise SEE-Verbindungen die Eigenschaften verändern, beispielsweise um bestimmte Wellenlängen zu absorbieren (UV-Filter, Infrarotfilter, Autoscheiben) oder bestimmte Wellenlängen zu verstärken (Glasfaser, Lasertechnik), den Brechungsindex zu verändern (Linsen), die Festigkeit zu verbessern (Trägerscheiben von Computerfestplatten) sowie zum Färben und Entfärben. Genutzt werden dazu in großer Menge Lanthan und Cer, aber auch Praseodym, Neodym, Yttrium, Erbium und diverse andere SEE. Aber nicht nur als Dotierung, sondern in einer ähnlichen Menge auch zum Polieren von Glas und Halbleiterwafern finden sie Verwendung. Im Gegensatz zu herkömmlichen Poliermitteln wirken sie nicht nur mechanisch, sondern auch chemisch auf die Ober-

fläche ein, lösen das Glas und ermöglichen damit eine perfekte Politur. Dazu wird vor allem Ceroxid verwendet, plus Lanthan, Praseodym.

Bei Keramiken werden SEE zur Färbung von Glasuren und als Dotierung in technischen Keramiken verwendet. In Zirkoniumoxid sorgt eine Dotierung mit Yttrium zur Stabilisierung im kubischen Kristallgitter (Zirkonia). Lanthan-dotiertes Bariumtitanat ($BaTiO_3$) ist ein Kaltleiter (der elektrische Widerstand ist temperaturabhängig). Es gibt auch SEE-haltige Keramikkondensatoren.

In vielen wichtigen Hochtemperatursupraleitern sind SEE ein Hauptbestandteil, beispielsweise in $YBa_2Cu_3O_7$, $LaSrCuO_4$ und $LaBaCuO_4$. Sie werden zur Erzeugung der starken Magnetfelder in Teilchenbeschleunigern, (experimentellen) Fusionsreaktoren und in der Medizin bei der Magnetresonanztomografie (MRT) gebraucht. Als Kontrastmittel werden Patienten vor Untersuchungen mit Magnetresonanztomografie zudem Gadoliniumverbindungen gespritzt. Es gibt viele weitere Anwendungen, etwa in Medikamenten. Zusätze von SEE in Tierfutter sollen die Milchproduktion von Kühen und die Eierproduktion von Hennen erhöhen. Auch in der Rüstung werden SEE in großer Menge verwendet, etwa in Nachtsichtgeräten, bei der Beschichtung von Tarnkappenbombern, Lenksystemen von Raketen, Radarsystemen und Lasern für Lenkwaffen (Tab. 2.17).

Was die Versorgungslage angeht, sind vor allem mittlere und schwere SEE kritisch, etwa Europium, Terbium und Dysprosium. Thulium und Lutetium sind so selten, dass sie kaum kommerziell genutzt werden. Zum einen sind die schweren SEE sowieso wesentlich seltener als die leichten (ausgenommen Y, das wegen seines chemischen Verhaltens zu den schweren SEE gezählt wird), es kommt jedoch hinzu, dass bei magmatischen Fraktionierungsprozessen die schweren in weitaus geringerem Maß angereichert werden als die leichten SEE. Bei vielen Lagerstätten machen die schweren zusammen weniger als 1 % der SEE aus. Daher können sich Vorkommen mit vergleichsweise hohem Gehalt an schweren SEE schon bei geringerem Erzgrad und geringerer Konzentration lohnen.

Die wichtigsten Lagerstätten von Seltenerdelementen sind direkt oder indirekt durch alkalinen Magmatismus entstanden: Karbonatite (▶ Abschn. 3.10) und Agpaite (▶ Abschn. 3.11) und damit assoziierte hydrothermale Bildungen (Gänge, Skarne, metasomatische Verdrängungen). Auch lateritische Verwitterungsprodukte der Karbonatite (▶ Abschn. 5.11) sind bedeutsam. Die wichtigsten SEE-Minerale der Karbonatite sind Monazit, Bastnäsit, Parisit und Synchisit. Die leichten SEE sind sehr stark angereichert, schwere SEE kommen nur in Spuren vor. Agpaite wurden bisher mit der Ausnahme von Lovozero nicht abgebaut, sie dürften aber in naher Zukunft wichtig werden. Sie enthalten viele verschiedene SEE-haltige Minerale.

Tab. 2.17 Überblick über wichtigste Anwendungen der Seltenen Erden, sortiert nach der Ordnungszahl (Z). Kommerzielle Anwendungen der schwersten SEE sind durch ihre Seltenheit eingeschränkt.

Z	Element	Verwendung
21	Scandium (Sc)	ultraleichte Legierungen, Zusatz in Quecksilberdampflampen
39	Yttrium (Y)	Nd:YAG-Laser, Fernseher: Trägersubstanz für rote Pixel, YIG-Mikrowellenfilter, Y-stabilisiertes Zirkonia, Hochtemperatursupraleiter, weiße LED, Energiesparlampen
57	Lanthan (La)	Katalysatoren, Glas mit hoher Lichtbrechung, Polituren, NiMH-Akkus, Dotierung von Stahl, Zündsteine, Kaltleiter
58	Cer (Ce)	Färbung von Glas, Polituren, Katalysatoren, Oxidationsmittel, Legierungen, Zündsteine, NiMH-Akkus
59	Praseodym (Pr)	Magnete, NiMH-Akkus, Legierungen, Keramik, Glas
60	Neodym (Nd)	Magnete, Nd:YAG-Laser, Legierungen, Keramik, Glas
61	Promethium (Pm)	(kein stabiles Isotop)
62	Samarium (Sm)	NiMH-Akkus, Sm-Co-Magnet
63	Europium (Eu)	rote und blaue Leuchtmittel (Fernseher, Bildschirme, Lampen)
64	Gadolinium (Gd)	Magnete, Leuchtmittel (Radar)
65	Terbium (Tb)	grüne Leuchtmittel, Magnete
66	Dysprosium (Dy)	Magnete
67	Holmium (Ho)	Glas, Dotierung für Mikrowellenlaser
68	Erbium (Er)	Dotierung für Laser, Glasfaser
69	Thulium (Th)	tragbare Röntgengeräte
79	Ytterbium (Yb)	Dotierung für Laser, Glasfaser
71	Lutetium (Lu)	Dotierung

Kasten 2.5 Seltene Erden – auch in der Kiesgrube nebenan!

In Missachtung ihres Namens sind die Metalle der sogenannten Seltenen Erden nicht so selten, wie man vielleicht annehmen möchte. So sind beispielsweise Cer, Lanthan und Neodym deutlich häufiger in der Erdkruste vertreten als Blei und sogar der seltenste stabile Vertreter der Seltenen Erden, Thulium, ist hundertmal häufiger als Gold (Taylor 1964). Doch während jeder die Form kennt, in der Gold gefunden wird, und während vielen Galenit (Bleiglanz) ein Begriff ist, fallen selbst Geowissenschaftlern zu Seltenen Erden oft nur die fernen Vorkommen in China und den USA ein.

Von eiszeitlichen Gletschern wurde immerhin so viel Gold transportiert, dass in hiesigen Kiesgruben die Goldsuche als Hobby betrieben werden kann (Kühne 1976, 1983, Lierl & Jans 1990). Dass man in einer normalen Kiesgrube auch Gesteine finden kann, die bedeutende Gehalte von Seltenen Erden aufweisen, zeigt dieser Fund: Auf einer Exkursion anlässlich der Jahrestagung der Gesellschaft für Geschiebekunde 1999 wurde in einer Kiesgrube am Offlumer See bei Münster ein recht ungewöhnliches und auffälliges Gestein gefunden. Es war weiß, mit eckigen bis elongierten schwarzgrauen Nestern eines dunklen Minerals. Doch erst unter dem Mikroskop offenbarte sich das ganze Geheimnis dieses Gesteins. Die dunklen Nester entpuppten sich als ein Mineral der Epidotgruppe, das durchaus auch Seltene Erden einbauen kann. Es war Allanit (■ Abb. 2.24), $(CaSEE)(Al_2Fe^{2+})(Si_3O_{11})O(OH)$.

Eine Analyse mit der Mikrosonde ergab Gehalte von Cer mit bis zu 18 % und Lanthan mit rund 11 %. Daneben kommen auch Neodym mit rund 4,5 % und seltener Praseodym mit rund 1,5 % vor. Es handelt sich also um einen Cer-Allanit (Ries 2005). Die weiße Grundmasse des Gesteins wird hauptsächlich durch Quarz und Ca-Mg-Silikate gestellt. Mit großer Wahrscheinlichkeit handelt es sich um einen Skarn (▶ Abschn. 4.9).

Natürlich ist ein Einzelfund noch keine Lagerstätte. Dieses Gestein ist ja nicht am Fundort entstanden, sondern es wurde während der Eiszeit von Gletschern dorthin transportiert. Dort, wo es entstanden ist, gab es sicher noch mehr davon. Was würde also ein prospektierender Geologe hier tun? Er müsste schlicht den Weg des Gletschers zurückverfolgen, um den Ort zu finden, an dem dieser die Lagerstätte überfahren und das Gestein entführt hat. Auf diese Weise könnte man quasi rückwärts aus den Hinterlassenschaften von eiszeitlichen Gletschern neue Lagerstätten erkunden, denn schließlich haben die Gletscher oft ein sehr viel größeres Gebiet »beprobt«, als es ein Geologe zu Fuß könnte (sie hatten ja auch sehr viel länger Zeit). Und tatsächlich sind auf diese Art bereits neue Lagerstätten gefunden worden. Vergleichbares gilt auch für Gerölle aus Flüssen und so weiter. Allerdings ist diese Methode weniger erfolgversprechend, wenn der Transport über solche enormen Distanzen hinweg erfolgte (Meyer 1990).

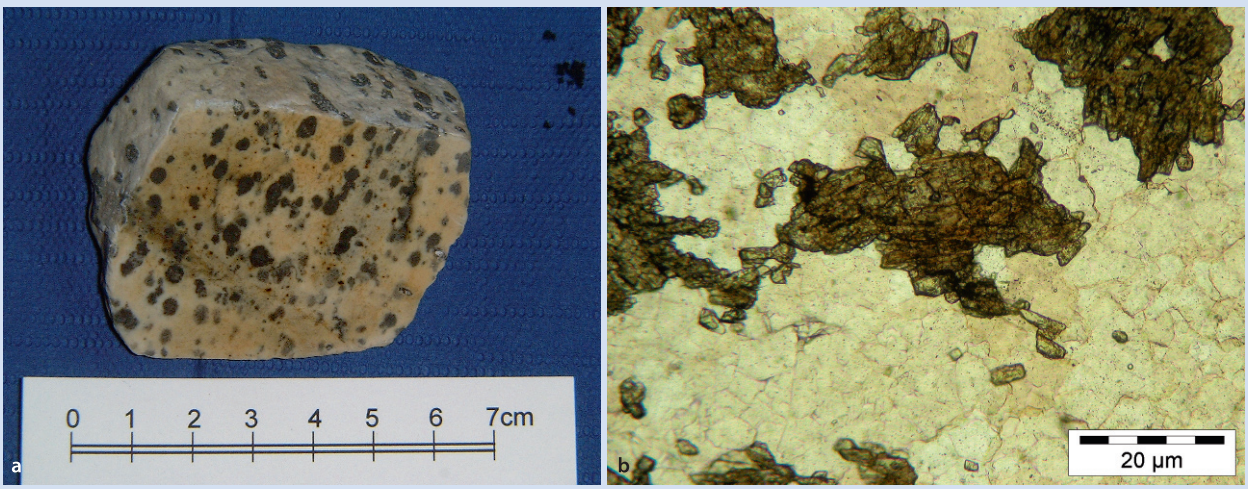


Abb. 2.24 Dieses auffällige Gestein, ein SEE-reicher Skarn, wurde in einer Kiesgrube am Offlumer See bei Münster gefunden: a) Handstück, b) Dünnschliff unter dem Mikroskop. Das dunkle Mineral ist Cer-Allanit. © G. Ries.

Wichtig sind Loparit (in Lovozero), Steenstrupin (in »hyperagpaitischen Lujavriten«) und Eudialith (der nur wenige Prozent SEE enthält, aber ein Hauptmineral der meisten agpaitischen Gesteine ist und leicht in Salzsäure gelöst werden kann). Leichte SEE dominieren in Agpaiten, aber auch schwere SEE können angereichert sein.

Ionenabsorbtionstone (▶ Abschn. 5.11.4) sind ein weiterer wichtiger Lagerstättentyp, sie sind leicht abzubauen und haben manchmal auch sehr hohe Gehalte an schweren SEE – in Ausnahmefällen überwiegen die schweren SEE sogar. Die Metalle sind an der Oberfläche der Tonminerale absorbiert.

Schließlich können die sehr widerstandsfähigen Minerale Monazit und der seltenere, für schwere SEE wichtige Xenotim auf Seifen (▶ Abschn. 5.9) angereichert werden. Beide Minerale kommen in vielen magmatischen (z. B. Granit) und metamorphen (z. B. Gneis) Gesteinen als akzessorische Minerale vor. Vereinzelt

werden Monazitseifen abgebaut, außerdem werden beide als Nebenprodukte beispielsweise aus Zinnseifen gewonnen.

Pegmatite (▶ Abschn. 3.8) haben manchmal sehr hohe Gehalte an Seltenerdelementen. Allerdings sind diese Vorkommen meist so klein, dass ihre ökonomische Bedeutung gering ist. Es gibt Pegmatite, in denen die schweren SEE überwiegen. Als SEE-Minerale können Gadolinit, Fergusonit, Allanit, Monazit, Xenotim, Euxenit, Samarskit und andere vorkommen.

Weiter zu nennen sind manche Skarne (▶ Abschn. 4.9) und IOCG (▶ Abschn. 4.7) wie Olympic Dam. Auch Uraninit (Pechblende) enthält etwas SEE, die manchmal als Nebenprodukt der Uranförderung abgetrennt werden können. Scandium wird heute überwiegend aus Uranerzen gewonnen. Potenzial hätten auch Zirkon (schwere SEE) von Seifen und Apatit (mittlere SEE) von Phosphoriten (▶ Abschn. 5.8), Phoscoriten (▶ Abschn. 3.10.1) und Kiruna-Typ Eisen-Apatit-Erz (▶ Abschn. 3.6), beide Minerale enthalten manchmal mehrere Prozent SEE_2O_3 und sie werden sowieso gefördert. Erhöhte, aber derzeit nicht ökonomisch gewinnbare Gehalte weisen auch Bauxite auf. Siehe auch ▶ Kasten 2.5.

2.6 Weitere Metalle und Halbmetalle

2.6.1 Lithium (Li)

Das Alkalimetall Lithium wird nur selten in elementarer Form, sondern vor allem in Verbindungen verwendet, die direkt aus Lithiummineralen oder dem Zwischenprodukt Lithiumkarbonat hergestellt werden. Am wichtigsten sind Lithium-Ionen-Akkus, die eine sehr hohe Energiedichte haben und keinen Memory-Effekt aufweisen. Sie werden daher zum Beispiel in Handys, Kameras und Elektroautos eingesetzt. In diesen besteht die positive Elektrode aus $LiCoO_2$ oder einer ähnlichen Verbindung, die negative meist aus Grafit. Dazwischen befindet sich eine Elektrolytlösung mit Lithiumsalzen und anderen Ionen. Beim Laden gehen Lithiumionen der Elektrode im Elektrolyt in Lösung, positive Ionen lagern sich am Grafit an. Beim Entladen passiert das Gegenteil. Da Elektroautos in Zukunft wichtiger werden dürften, ist von einem schnell steigenden Bedarf an Lithium auszugehen.

Falls einmal die Energiegewinnung durch Kernfusion funktionieren sollte, wird der Bedarf nochmals steigen. Dabei wird nämlich nicht »normaler« Wasserstoff (^1H) zu Helium (^4He) fusioniert, sondern die schwereren Wasserstoffisotope Deuterium (^2H) und Tritium (^3H). Während man Deuterium relativ leicht aus Wasser gewinnen kann (das einen gewissen Anteil an schwerem Wasser hat), ist das bei Tritium nicht der Fall. Etwas Tritium entsteht in Schwerwasserreaktoren (einem nicht sehr weit verbreitetem AKW-Typ) durch den Einfang eines Neutrons. Eine andere Möglichkeit der Herstellung ist der Beschuss von ^6Li (dem zweithäufigsten Lithiumisotop) mit Neutronen, was Helium und Tritium erzeugt.

Gewonnen wird Lithiumkarbonat vor allem durch eine Fällungsreaktion aus Salzlaugen von Salzseen und Salaren (▶ Abschn. 5.7.2). Aus Lithiumpegmatiten (▶ Abschn. 3.8) werden Lithiumminerale wie Spodumen ($LiAlSi_2O_6$, als Edelstein unter den Namen Kunzit und Hiddenit bekannt), Petalit ($LiAlSi_4O_{10}$), Amblygonit ($(Li,Na)Al[(F,OH)|PO_4]$), Lepidolith ($K_2Li_4Al_2[(F,OH)2|Si_4O_{10}]_2$) und Zinnwaldit ($K(Li,Fe,Al)_3(F,OH)_2(AlSi_3O_{10})$) gewonnen. Meist sind das aber nur Nebenprodukte, während Zinn- und Tantalminerale ökonomisch wichtiger sind. Auch hydrothermale Zinnlagerstätten können Lithiumminerale wie Zinnwaldit enthalten.

Lepidolith und Zinnwaldit sind die wichtigsten Erze für Rubidium, das sie in Spuren enthalten. Außerdem kommt in Lithiumpegmatiten das Cäsiumerz Pollucit ($CsAlSi_2O_6{\cdot}H_2O$) vor.

2.6.2 Bor (B)

Das Halbmetall Bor wird seltener in elementarer Form verwendet. In großer Menge werden Perborate produziert, die in Waschmitteln als Bleichmittel dienen. Borverbindungen werden auch zur Herstellung von temperatur- und chemikalienbeständigem Glas verwendet. In Kernkraftwerken dient Bor als Neutronenabsorber. Kubisches Bornitrid (BN) ist nach Diamant der zweithärteste Werkstoff und wird oft als Schleifmittel genutzt.

Die wichtigsten Borminerale sind Borax ($Na_2B_4O_5(OH)_4{\cdot}8H_2O$; ◘ Abb. 2.25), Ulexit ($NaCaB_5O_6(OH)_6{\cdot}5H_2O$), Kernit ($Na_2B_4O_6(OH)_2{\cdot}3H_2O$) und Colemanit ($CaB_3O_4(OH)_3{\cdot}H2O$). Sie werden in Salzseen (▶ Abschn. 5.7.2) abgelagert, insbesondere in aktiven Vulkangebieten. Außerdem ist der Skarn Dalnegorsk bei Wladiwostok (Russland) zu nennen.

2.6.3 Beryllium (Be)

Das Erdalkalimetall Beryllium wird vor allem in speziellen Legierungen für die Luft- und Raumfahrt verwendet, die leicht, hart, robust und sehr hitzebeständig sind. Am wichtigsten ist Berylliumkupfer, das auch in elektrischen Schaltern, Kontakten und anderen Bauteilen Verwendung findet, insbesondere, wenn Funkenbildung vermieden werden muss. In manchen Kernkraftwerken dient Beryllium als Moderator. Berylliumfolie wird als Fenster für Röntgenstrahlung eingesetzt.

Erzminerale sind Beryll (◘ Abb. 2.26), $Al_2Be_3Si_6O_{10}$, der in Edelsteinqualität unter den Namen Aquamarin, Smaragd, Helio-

Abb. 2.25 Borax aus Tibet. © F. Neukirchen / Mineralogische Sammlungen der TU Berlin.

Abb. 2.26 Beryll (Smaragd). © F. Neukirchen / Museum Reich der Kristalle München.

dor und Morganit bekannt ist, und Bertrandit, $Be_4(OH)_2Si_2O_7$. Wichtigste Lagerstätten sind Pegmatite (▶ Abschn. 3.8), in deren Umgebung auch hydrothermale und metasomatische Vorkommen entstehen können. Beryll bildet sich selten durch hydrothermale Prozesse innerhalb von Schwarzschiefer, was bei den berühmten Smaragden aus Kolumbien der Fall ist.

2.6.4 Germanium (Ge)

Das Halbmetall Germanium ist ein Halbleiter mit guten Eigenschaften, dessen Anwendung durch den hohen Preis eingeschränkt wird. Verwendet wird er in der Hochfrequenztechnik und als Röntgendetektor. Weitaus mehr Germanium wird in Glasfaserkabeln verwendet: Eine Anreicherung von Germaniumoxid im Kern des Kabels sorgt für einen höheren Brechungsindex, was die Führung des Lichts gewährleistet. Germaniumoxid ist auch in Katalysatoren für die Produktion von PET-Kunststoff enthalten. Germanium und Verbindungen von Germanium mit Arsen, Antimon und Selen (»Chalkogenidgläser«) werden zu Fenstern und Linsen für die Infrarotoptik (Nachtsichtgeräte, Wärmebildkameras) verarbeitet.

Germanium ist nur in sehr geringer Menge in der Erdkruste enthalten. Außerdem ist das geochemische Verhalten ähnlich wie das von Silizium, mit der Folge, dass es kaum zu einer nennenswerten Anreicherung kommt. Manchmal ist es in Sphalerit, in geringerer Menge auch in anderen Buntmetallerzen enthalten, außerdem in der Flugasche aus der Kohleverbrennung.

2.6.5 Indium (In)

Indium-Zinn-Oxid (90 % In_2O_3, 10 % SnO_2) ist ein transparenter Halbleiter, der in Flachbildschirmen, Touchscreens und Dünnschichtsolarzellen eingesetzt wird. Indiumhaltige Legierungen werden in Speichermedien wie CD-RW, in Thermostaten von Sprinkleranlagen und in Hochtemperaturthermometern benutzt. Indiumphosphid ist ein Halbleiter, der zum Beispiel für Laserdioden verwendet werden kann.

Indium ist ein seltenes Metall, das fast nie nennenswert angereichert vorkommt. In geringer Konzentration ist es manchmal in Sphalerit (ZnS) enthalten (bis zu 0,1 %), in geringerer Menge manchmal auch in anderen Erzmineralen wie Chalkopyrit ($CuFeS_2$), Digenit (Cu_9S_5), Stannit (Cu_2FeSnS_4) und Kassiterit (SnO_2). Es wird vor allem aus entsprechenden Erzkonzentraten in spezialisierten Hüttenwerken gewonnen.

2.6.6 Gallium (Ga)

Gallium hat einen so geringen Schmelzpunkt (30 °C), dass es in der Hand schmilzt. Galliumlegierungen werden in Thermometern anstelle von Quecksilber verwendet. In manchen Computern führen galliumhaltige Wärmeleitpasten die Hitze von Mikrochips ab. Galliumarsenid ist ein Halbleiter, der in manchen Eigenschaften Silizium deutlich überlegen ist. Damit werden Laserdioden, Leuchtdioden und Bauteile für die Hochfrequenztechnik gebaut. Solarzellen aus Galliumarsenid werden in der Raumfahrt verwendet. Galliumnitrid wird in blauen, weißen und grünen, Galiumphosphid in grünen und roten Leuchtdioden verwendet. Der Halbleiter Galliumantimonid findet in Laserdioden und Fotodetektoren Verwendung.

Mit durchschnittlich 15 ppm ist Gallium in der Erdkruste immerhin so häufig wie Blei, aber es gibt keine Fraktionierungsprozesse, die zu einer nennenswerten Anreicherung führen. Es hat einen ähnlichen Ionenradius wie Aluminium und wird in Spuren in aluminiumhaltige Minerale eingebaut, einschließlich entsprechender Silikate. Die höchsten Gehalte weist Bauxit auf (30–80 ppm), bei der Aluminiumgewinnung kann es im Bayer-Verfahren (▶ Abschn. 1.16) abgetrennt werden, was fast die gesamte Weltproduktion ausmacht. Auch Sphalerit enthält manchmal etwas Gallium, das als Nebenprodukt des Zinkbergbaus gewonnen werden kann. Manche Kohlen- und Erdölaschen haben erhöhte Galliumgehalte, ebenso manchmal Spodumen und Lepidolith aus Pegmatiten. Recycling von Gallium-, Zink- und Aluminiumschrott macht einen großen Teil der Produktion aus.

2.6.7 Selen (Se) und Tellur (Te)

Die Belichtungstrommeln von Fotokopierern und Laserdruckern sind mit Selen oder As_2Se_3 (oder anderen Halbleitern) beschichtet. Diese Schicht ist bei Dunkelheit ein Isolator, bei Lichteinfall wird sie elektrisch leitend. Der Toner bleibt nur an geladenen Flächen haften. Selenhalbleiter werden auch in Fotodioden und Fotoelementen verwendet, etwa in Belichtungsmessern und Lichtschranken. In Glas und Keramik dient es zur Färbung. Selen wird Tierfutter zugesetzt, da es ein wichtiges Spurenelement für Menschen und Tiere ist, in höherer Konzentration ist es hochtoxisch. Selenverbindungen werden in Vulka-

nisationsmitteln, Katalysatoren, als Schmiermittel, als selektives Oxidationsmittel und in Medikamenten verwendet.

Das Halbmetall Tellur findet vor allem als Zusatz in Spezialstählen Verwendung. Speichermedien wie CD-RW enthalten Legierungen wie Silber-Indium-Antimon-Tellur. Zum Teil werden Halbleiter wie CdTe als Fotodioden eingesetzt, Bismuttellurid sorgt in thermoelektrischen Elementen für Kühlung. Telluroxidgläser haben eine sehr hohe Lichtbrechung. Auch manche Katalysatoren enthalten Tellur.

Gewonnen werden beide fast ausschließlich aus dem Anodenschlamm der Kupfergewinnung, zum Teil auch aus dem Flugstaub aus der Buntmetallverhüttung. Tellur ist ungefähr so selten wie Gold und sehr teuer, Selen ist nicht ganz so selten. In Spuren sind beide in vielen Buntmetall- und Goldlagerstätten enthalten, Selen auch in manchen Uranlagerstätten. Sie befinden sich vor allem als Spurenelemente in Sulfiden. In winzigen Mengen können Selenide wie Clausthalit (PbSe) und Naumannit (Ag_2Se) sowie Telluride wie Calaverit und Krennerit ($AuTe_2$), Petzit (Ag_3AuTe_2), Sylvanit ($AgAuTe_4$) und Melonit ($NiTe_2$) vorkommen. Auch gediegen Selen und gediegen Tellur sind bekannt. Gehalte von 50 g/t Se gelten schon als viel, extrem waren mit 1000 g/t Se Erze der VMS-Lagerstätte Boliden (Schweden).

2.6.8 Thallium (Tl)

Das hochgiftige Metall wird in speziellen elektrischen Bauteilen wie Infrarotsensoren und Supraleitern verwendet, als Dotierung in Glas und in der Medizin in der Diagnostik. Es ist ein Nebenprodukt mancher Buntmetall- oder Goldlagerstätten.

2.6.9 Quecksilber (Hg)

Das einzige unter Normbedingungen flüssige Metall ist sehr giftig (insbesondere Quecksilberdampf) und wurde daher in vielen Anwendungsbereichen ersetzt. Es hat eine sehr hohe Oberflächenspannung, und da es andere Stoffe nicht benetzt, rollt es in Form kleiner Kügelchen über den Boden.

Amalgam ist eine Legierung von Quecksilber mit Gold oder Silber. Bei hohem Quecksilbergehalt ist es flüssig. Quecksilber löst Gold sehr effektiv auf. Beim Erhitzen verdampft das Quecksilber, was man sich bei der Goldgewinnung und zum Vergolden (Feuervergolden) zunutze machen kann.

Quecksilberthermometer und Quecksilberschalter werden immer seltener verwendet. Eine immer wichtigere Anwendung sind Energiesparlampen, in denen es zu einer Gasentladung in Quecksilberdampf kommt. In der Chlorproduktion dient Quecksilber bei der Elektrolyse von NaCl als Kathode. Große Mengen wurden für die Gold- und Silbergewinnung im Amalgamverfahren gebraucht, was heute weitgehend auf den Kleinbergbau beschränkt ist. Amalgam wird in der Zahnmedizin als Füllung verwendet.

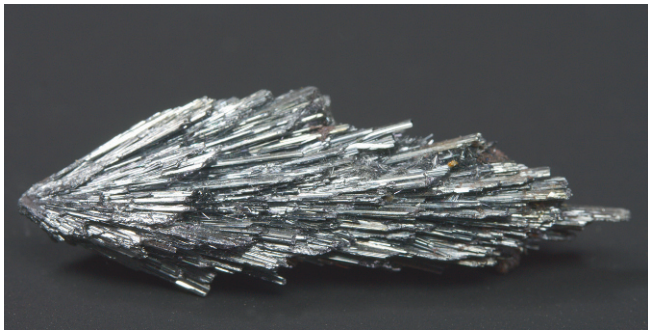


Abb. 2.27 Stibnit (Antimonit, Antimonglanz), Sb_2S_3, aus der Pb-Zn-Cu-Ganglagerstätte Herja (Rumänien). © F. Neukirchen.

Wichtigstes Quecksilbermineral ist Cinnabarit (Zinnober, HgS). Es gibt auch gediegen Quecksilber in Form kleiner Tröpfchen, außerdem können manche Sulfosalze Quecksilber enthalten. Lagerstätten können in den kühlsten Zonen von hydrothermalen Systemen entstehen, insbesondere als Imprägnation von Sandsteinen (▶ Kasten 4.10). Auch Lagerstätten vom Carlin-Typ (▶ Abschn. 4.11) sind wichtig.

2.6.10 Antimon (Sb)

Das Halbmetall Antimon wird als Legierungsmetall zur Härtung von Blei verwendet (Autobatterien, Munition, Gleitlager, früher in Bleirohren und Bleilettern). Eine Imprägnation mit Antimonoxid dient als Flammschutz von Textilien. Aus Antimonsulfid werden Bremsbeläge hergestellt. Außerdem wird es in Keramik, Glas, als Dotierung in Halbleitern und in Feuerwerkskörpern verwendet. Wichtigstes Erzmineral ist Stibnit (Antimonit, Antimonglanz, Sb_2S_3; ◘ Abb. 2.27). Das Mineral wurde schon von den alten Ägyptern als Kajal verwendet. Antimon ist auch in vielen Sulfosalzen wie Tetraedrit (Antimonfahlerz, $Cu_{12}[S|Sb_4S_{12}]$) enthalten. Antimonocker ist ein Gemenge unterschiedlicher Antimonoxide. Es gibt auch gediegen Antimon (Sb).

Der minimale Erzgrad liegt bei 3%. Häufig tritt Stibnit zusammen mit Gold oder Quecksilber auf. Wichtige Lagerstättentypen sind hydrothermale Gänge (orogene Quarzgänge, ▶ Abschn. 4.2, und epithermale Systeme, ▶ Abschn. 4.3), manche SEDEX-Lagerstätten (▶ Abschn. 4.17, insbesondere Woxi und Xikuanshan in China) sowie metasomatische Verdrängungen in Kalksteinen – ein Spektrum, das Skarne, ▶ Abschn. 4.9, epithermale Systeme, Carlin-Typ-Gold, ▶ Abschn. 4.11, und ähnliche Systeme umfasst; in Zajača (Serbien), gibt es Verdrängungen mit massivem Erz aus Stibnit und verschiedenen Pb-Cu-Zn-As-Sb-Mineralen. Viele Sulfidlagerstätten enthalten auch Antimon- und Arsenminerale, die Halbmetalle fallen als Nebenprodukte an.

Als **Sulfosalze** werden komplexe Sulfide mit $[AsS_3]^{3-}$, $[SbS_3]^{3-}$ oder $[BiS_3]^{3-}$ bezeichnet, zum Beispiel Fahlerze, Enargit, Stannit, Pyrargyrit, Proustit, Bournonit, Boulangerit, Berthierit und viele weitere.

2.6.11 Arsen (As)

Das hochgiftige Halbmetall Arsen ist relativ häufig in Sulfiderzen vorhanden. Beim Rösten der entsprechenden Buntmetall-, Silber- und Golderze verdampft As_2O_3, das sich beim Abkühlen des »Hüttenrauchs« als weißes Pulver niederschlägt. Auf diese Weise wird deutlich mehr Arsen erzeugt, als verbraucht wird, der Rest ist Sondermüll. Allein die VMS-Lagerstätte Boliden (Schweden) hat 566 000 t Arsen produziert, das ist etwa fünfmal mehr als die dort geförderten Metalle (Kupfer, Gold, Silber).

Wichtig ist es für die Herstellung von Galliumarsenid (siehe Gallium, ▶ Abschn. 2.6.6). Arsen wird auch in Pflanzenschutzmitteln (in Deutschland verboten), Holzschutzmitteln, Medikamenten und als Rattengift verwendet. Es erhöht die Härte von Blei- und Kupferlegierungen (Arsenbronze).

Arsenopyrit (Arsenkies, FeAsS) ist sehr häufig (◘ Abb. 2.28). Weitere Arsenminerale sind Löllingit ($FeAs_2$), gediegen Arsen (Scherbenkobalt, As), Realgar (AsS), Auripigment (As_2S_3), Nickelin (NiAs), Rammelsbergit ($NiAs_2$), außerdem Sulfosalze wie Enargit (Cu_3AsS_4), Tennantit (Arsenfahlerz, $Cu_{12}SAs_4S_{12}$) und so weiter. In der Oxidationszone entstehen Arsenate wie Skorodit ($FeAsO_4{\cdot}2H_2O$), Erythrin ($Co_3(AsO_4)_2{\cdot}8H_2O$) und Annabergit ($Ni_3(AsO_4)_2{\cdot}8H_2O$), die bunt gefärbt sind und bei der Exploration als Pfadfinder helfen können.

Abb. 2.28 Arsenopyrit (Arsenkies). Freiberg (Erzgebirge). © F. Neukirchen / Mineralogische Sammlungen der TU Berlin.

2.6.12 Bismut (Bi)

Das Metall Bismut (»Wismut«) hat zwar kein stabiles Isotop, aber die Halbwertszeit ist so hoch, dass man den radioaktiven Zerfall vernachlässigen kann. Bismutlegierungen werden als ungiftiger Ersatz für Blei in bestimmten Stahlsorten und als »Lötzinn« verwendet. Bismutverbindungen finden sich in Medikamenten und Kosmetika (BiOCl als Perlglanzpigment).

Wichtige Bismutminerale sind gediegen Bismut (Bi) und Bismuthinit (Wismutglanz, Bi_2S_3). In der Oxidationszone bilden sich Bismutit ($(BiO)_2CO_3$) und Bismit (Wismutocker, Bi_2O_3). Auch einige Sulfosalze enthalten Bismut. Es ist ein häufiger Nebenbestandteil in Pegmatiten (▶ Abschn. 3.8), Skarnen (▶ Abschn. 4.9), polymetallischen hydrothermalen Gängen (▶ Abschn. 4.1) sowie in manchen W-Mo-Porphyren und SEDEX. Es wird überwiegend als Nebenprodukt des Kupfer- und Bleibergbaus gewonnen, zum Teil im Bergbau auf Zink, Zinn, Molybdän, Wolfram, Kobalt, Gold oder Silber. Es gibt auch vereinzelt Lagerstätten, bei denen Bismut zu den Hauptprodukten zählt.

In der DDR baute die SDAG Wismut zwar auch Gänge ab, die Bismut enthielten, das Metall diente aber in erster Linie als Tarnname für den Uranbergbau.

2.6.13 Uran (U) und Thorium (Th)

Die Kernspaltung des Uranisotops ^{235}U setzt eine enorme Energie frei, was in Kernkraftwerken und Atomwaffen genutzt wird. Ein Problem sind die nicht unerheblichen Risiken, die eine Freisetzung von radioaktiven Stoffen in die Biosphäre birgt. Dabei geht es nicht nur um die Strahlung von uranhaltigen Partikeln: Bei der Kernspaltung entstehen auch radioaktive Nuklide wie Jod-131, Cäsium-137 und Cäsium-134, die von Organismen aufgenommen und in den Körper eingebaut werden, was das Krebsrisiko erheblich erhöht. Schon mehrfach kam es in Kernkraftwerken zu einer unkontrollierbaren Kettenreaktion wie in Three Miles Island (1979), Tschernobyl (1986) und Fukushima (2011), von der langen Liste kleinerer Störfälle im Normalbetrieb abgesehen. Weitere schwere Unfälle gab es in Wiederaufbereitungsanlagen, insbesondere Kyschtym (1957) und Tōkai-mura (1999). Das vielleicht größere Problem ist allerdings der anfallende Atommüll, der aufgrund der langen Halbwertszeit über geologische Zeiträume hinweg sicher gelagert werden muss, wobei es durchaus fraglich ist, ob das technisch möglich ist.

Das spaltbare ^{235}U macht nur 0,7 % des Urans aus, während es sich bei 99,3 % um das unspaltbare ^{238}U handelt. Das ^{235}U muss erst auf 3–5 % (zur Energiegewinnung) oder 80 % (für Atomwaffen) angereichert werden. Das dabei anfallende »abgereicherte« Uran wird manchmal aufgrund seiner hohen Dichte in panzerbrechender Munition eingesetzt, was natürlich problematisch ist, weil es auch nach dem Krieg noch strahlt. Durch Beschuss mit schnellen Neutronen wandelt sich ^{238}U in ebenfalls spaltbares Plutonium um.

Thorium kann potenziell auch zur Energiegewinnung in Kernkraftwerken genutzt werden, da ^{232}Th bei Beschuss mit Neutronen (es reichen thermische Neutronen) zu ^{235}U umgewandelt wird. Früher waren die Glühstrümpfe, die eine Glasflamme zu einer hellen Lichtquelle machen, mit Thoriumoxid und Seltenerdoxiden imprägniert.

Uran und Thorium verhalten sich in magmatischen Systemen sehr ähnlich und treten dort gemeinsam auf, allerdings in

Abb. 2.29 Pechblende von Niederschlema-Alberoda bei Schneeberg (Erzgebirge). © Geomartin / Wikimedia.

Abb. 2.30 Torbernit. Lachaux, Frankreich. © F. Neukirchen / Mineralogische Sammlungen der TU Berlin.

variablem Verhältnis. Granite haben vergleichsweise hohe Uran- und Thoriumgehalte, die allerdings in akzessorischen Mineralen wie Zirkon und Monazit stecken. In alkalinen Magmen sind die Gehalte oft noch höher. Häufige Begleiter von Thorium sind die Seltenerdelemente. In hydrothermalen Systemen verhalten sich beide Elemente unterschiedlich. Komplexe mit U^{6+} sind relativ gut in Wasser löslich, während U^{4+} unlöslich ist. Thorium kann zwar in magmatisch-hydrothermalen Systemen als Fluorokomplex gelöst und zusammen mit Uran transportiert werden, ist aber im Normalfall unlöslich.

Das wichtigste Uranerz ist Uraninit (Pechblende, ungefähr UO_2; ◘ Abb. 2.29). Es gibt kubische Kristalle, aber häufiger sind nierige Aggregate beziehungsweise Krusten. Oft ist Pechblende mehr oder weniger amorph, weil das Kristallgitter durch die Strahlung zerstört wurde. Je älter Pechblende ist, desto höher ist der durch Zerfall gebildete Gehalt an Blei. Weitere primäre Uranminerale sind Coffinit ($USiO_4$) und Carnotit ($K(UO_2)_2(VO_4)_2{\cdot}3H_2O$). Der Letztgenannte ist zugleich ein wichtiges Vanadiumerz.

Durch Verwitterung entsteht eine Vielzahl an Sekundärmineralen (sogenannte Uranglimmer), die intensiv gefärbt sind und im 19. Jahrhundert zur Herstellung von Uranfarben genutzt wurden. Da einige Sekundärminerale aus UO_2^{2+} zusammen mit passenden Komplexbildnern bestehen, sind sie vergleichsweise wasserlöslich. Häufig sind Torbernit, $Cu[UO_2|PO_4]_2{\cdot}10–12H_2O$ (◘ Abb. 2.30), Uranocircit, $Ba[UO_2|PO_4]_2{\cdot}10–12H_2O$, Zeunerit, $Cu[UO_2|AsO_4]_2{\cdot}10–12H_2O$, und Autunit, $Ca[UO_2|PO_4]_2{\cdot}10H_2O$. Wichtigste Thoriumerze sind Monazit, (SEE,Th)$[PO_4]$, Thorit, (Th,U)$[SiO_4]$ und Thorianit, $(Th,U)O_2$.

Die wichtigsten Uranlagerstätten sind Diskordanzlagerstätten (▶ Abschn. 4.14), sandsteingebundene Lagerstätten (▶ Abschn. 4.14) und IOCG (▶ Abschn. 4.7), außerdem Calcretelagerstätten (▶ Abschn. 5.12), hydrothermale Gänge (▶ Abschn. 4.1), Pegmatite (▶ Abschn. 3.8) und Agpaite (▶ Abschn. 3.11), Konglomerate des Witwatersrand (▶ Kasten 5.18) sowie der Zentralafrikanische Kupfergürtel (▶ Abschn. 5.1.1). Thorium ist zusammen mit Uran vor allem in magmatischen Lagerstätten angereichert: in Pegmatiten, Karbonatiten (▶ Abschn. 3.10) und manchen Alkaligesteinen, auch magmatisch-hydrothermal in deren Umgebung. Monazit findet sich in Seifenlagerstätten (▶ Abschn. 5.9).

2.6.14 Zirkonium (Zr) und Hafnium (Hf)

Zirkonium ist der Hauptbestandteil der Legierung Zircaloy (auch Zirkalloy), aus der die Hüllen der Uranbrennelemente in Kernkraftwerken gefertigt werden. Die Legierung ist korrosionsbeständig und fängt thermische Neutronen, die zur Kernspaltung des Urans führen, kaum ab. Auch in manchen Stahlsorten wird Zirkonium zulegiert, in manchen Feuerwerkskörpern und Signallichtern wird Zirkonium verbrannt.

Bekannter ist Zirkonia, kubisch stabilisiertes Zirkoniumoxid: Spuren von Yttriumoxid oder Kalziumoxid sorgen dafür, dass die Hochtemperaturphase von ZrO_2 auch bei niedriger Temperatur stabil bleibt. Zirkonia wird in großer Menge als günstiger synthetischer Diamantersatz und als Spezialglas hergestellt. Zirkoniumoxid wird für die Herstellung von feuerfester Keramik verwendet.

Die Gewinnung von Hafnium ist sehr aufwendig, was die Anwendung einschränkt. Es wird in Steuerstäben von Kernkraftwerken verwendet.

Zirkonium und Hafnium haben so ähnliche chemische Eigenschaften, dass sie immer zusammen vorkommen. Die wichtigsten Erzminerale für beide Elemente sind Zirkon ($ZrSiO_4$) und Baddeleyit (ZrO_2). Zirkon ist ein typisches akzessorisches Mineral in Graniten und kommt in Pegmatiten auch in großen Kristallen vor (◘ Abb. 2.31). Baddeleyit kann in magmatischen Gesteinen mit geringerem SiO_2-Gehalt vorkommen, etwa in Karbonatit, Kimberlit, Syenit, LMI und Anorthosit. Die primären Vorkommen haben aber bis auf wenige Ausnahmen (Kovdor, ▶ Abschn. 3.10.1, Phalaborwa, ▶ Kasten 3.15) keine ökonomische Bedeutung, gewonnen werden beide Minerale vor allem aus Seifenlagerstätten (▶ Abschn. 5.9) zusammen mit anderen Schwermineralen. Potenzial für die Gewinnung als Nebenprodukt haben Agpaite (▶ Abschn. 3.11) mit Mineralen wie Eudialith.

Abb. 2.31 Zirkon aus einem Syenit-Pegmatit. Seiland, Norwegen. © F. Neukirchen / Mineralogische Sammlungen der TU Berlin.

2.6.15 Silizium (Si)

Silizium ist ein sehr guter Halbleiter (▶ Kasten 2.6) und zugleich relativ günstig. Daher bestehen nahezu alle Mikrochips und Solarzellen aus Silizium. Eine Aluminium-Silizium-Legierung mit eutektischer Zusammensetzung wird für den Aluminiumguss verwendet, da sie eine geringe thermische Kontraktion aufweist. Auch in Gusseisen und für elektrische Zwecke optimierten Stahlsorten wird Silizium zulegiert. Das sehr harte Siliziumkarbid (SiC) wird als Schleifmittel und in besonders festen Keramiken verwendet. Silikone sind Polymere mit Silizium, Sauerstoff und Wasserstoff.

Nebenbei ist Silizium nach Sauerstoff der zweithäufigste Bestandteil der Erdkruste und Quarz (SiO_2), das Siliziumerz, kommt in großer Menge vor. Quarz kann im Lichtbogen mit Kohlenstoff zu elementarem Silizium reduziert werden. Dieses Rohsilizium ist für Legierungen ausreichend, für die Halbleitertechnik muss es zu hochreinem Silizium raffiniert werden. Die

Kasten 2.6 Halbleiter

Halbleiter sind Stoffe mit bestimmten elektrischen Eigenschaften, die sich sowohl von elektrischen Leitern als auch von elektrischen Isolatoren unterscheiden. Abgesehen von der Diffusion von Ionen, die im Kristallgitter vernachlässigt werden kann, sind Elektronenbewegungen für die elektrische Leitung verantwortlich. Die Wechselwirkungen der Elektronen mit dem Atomkern und mit benachbarten Atomen sind kompliziert.
Die Quantenmechanik beschreibt die Position von Elektronen in den Orbitalen eines einzelnen Atoms nur mit Wahrscheinlichkeiten anhand von Wellengleichungen. In einem Kristallgitter kommt hinzu, dass sich die äußeren Orbitale benachbarter Atome überlappen.
Das Bändermodell ermöglicht eine vereinfachte Betrachtungsweise. Im Gegensatz zum einzelnen Atom, in dem sich vereinfacht gesagt je zwei Elektronen in einer Schale mit genau definiertem Energieniveau befinden, führt die Wechselwirkung mit Nachbaratomen dazu, dass die Schalen zu breiteren Bändern mit erlaubten Energiezuständen aufgeweitet werden. Das äußerste mit Elektronen besetzte Band, das Valenzband, ist wegen der starken Wechselwirkung mit den Nachbaratomen besonders breit. Die Elektronen im Valenzband sind auch für die chemische Bindung verantwortlich, in kovalenten Bindungen können sie nicht einmal eindeutig einem Atom zugeordnet werden. Das nächsthöhere Band wird Leitungsband genannt. Die äußersten Elektronen können von einem Atom zum nächsten bewegt werden, wenn das entsprechende Band nur teilweise gefüllt ist.
In Metallen überlappen sich Valenzband und Leitungsband zum Teil, daher ist das Leitungsband teilweise gefüllt. In Alkalimetallen ist schon das Valenzband nur teilweise gefüllt (Valenz- und Leitungsband sind quasi identisch). Bei Isolatoren befindet sich hingegen zwischen Valenzband und dem nächsthöheren erlaubten Energieniveau eine breite »verbotene Zone«, eine Bandlücke, die nicht überwunden werden kann. Damit sind alle erreichbaren Energieniveaus bereits besetzt. Ähnlich wie Isolatoren haben Halbleiter ein voll besetztes Valenzband und eine Bandlücke zwischen Valenz- und Leitungsband. Allerdings ist die Bandlücke so schmal (zwischen 0,1 und 4 eV), dass sie durch Energiezufuhr (Wärme, Licht) überwunden werden kann. Sobald Elektronen in das Leitungsband gehoben wurden, sind sie dort frei beweglich (n-Leitung). Das Atom hat nun ein »Elektronenloch«, das von Elektronen aus dem Valenzband benachbarter Atome aufgefüllt werden kann – was bei diesen ein »Elektronenloch« hinterlässt. Diese Wanderbewegung der »Elektronenlöcher« entspricht der Bewegung einer positiven Ladung (p-Leitung), auch wenn sie durch die Bewegung von negativ geladenen Elektronen in die entgegengesetzte Richtung ausgelöst wird. Die Leitfähigkeit ist temperaturabhängig und steigt mit zunehmender Temperatur (bei Metallen ist es umgekehrt).
Durch Dotierung – das gezielte »Verunreinigen« des Stoffes mit Fremdatomen von anderer Wertigkeit – kann der Halbleiter zusätzlich mit Ladungsträgern ausgestattet werden. Am Fremdatom entstehen zusätzliche Energieniveaus, mit deren Hilfe die Bandlücke überwunden werden kann. Ein Halbleiter mit n-Dotierung enthält Atome eines Elements mit einem zusätzlichen Elektron im Valenzband (z. B. Silizium mit Phosphordotierung), das Fremdatom dient als Elektronendonator. Ein Halbleiter mit p-Dotierung enthält Atome eines Elements, das ein Elektron weniger im Valenzband hat (z. B. Silizium mit Bordotierung), das Fremdatom dient als Elektronenakzeptor. Undotierte Halbleiter werden intrinsisch (i-Halbleiter) genannt. Durch Kombinationen von n-, p- und i-Bereichen lassen sich Dioden (dazu reicht bereits der Übergang zwischen einer p- und einer n-Schicht), Transistoren und andere Teile bauen, die innerhalb eines Halbleiterkristalls zu komplexen integrier-

▼

ten Schaltkreisen zusammengesetzt werden können. Solarzellen (Abb. 2.32) können aus Licht elektrischen Strom erzeugen, andersherum strahlen Leuchtdioden und Laserdioden Licht ab.

Eine Reihe von Elementen sind Halbleiter, insbesondere Elemente mit vier Valenzelektronen (Silizium, Germanium), die in der Diamantstruktur kristallisiert sind. Verbindungshalbleiter sind insbesondere Verbindungen in der sehr ähnlichen Zinkblendestruktur (Abb. 2.33), wobei ebenfalls durchschnittlich vier Valenzelektronen vorhanden sind: Verbindungen aus Elementen der III. und IV. Hauptgruppe des Periodensystems (III-V-Halbleiter) wie GaAs, GaSb, GaP, GaN, InAs, InSb; aus der II. und VI. Hauptgruppe (II-VI-Halbleiter) wie ZnS, ZnSe, ZnTe, CdS, CdTe; oder IV-IV-Halbleiter wie SiC, SiGe. Es gibt auch Halbleiter in anderen Strukturen (z. B. in der Wurtzitstruktur, der hexagonalen Variante von ZnS) und in Kombinationen wie GaSe, InSe (III-VI-Halbleiter) oder $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ (I-III-VI-Halbleiter). Selbst eine Reihe von organischen Verbindungen hat Halbleitereigenschaften.

All diese Halbleiter unterscheiden sich in der Größe ihrer Bandlücke, in der temperaturabhängigen Leitfähigkeit (undotiert) und in vielen weiteren Eigenschaften, entsprechend sind sie für unterschiedliche Anwendungen geeignet.

Abb. 2.32 Polykristallines Silizium, das in Solarzellen verwendet werden kann. © Achim Kübelbeck / Wikimedia.

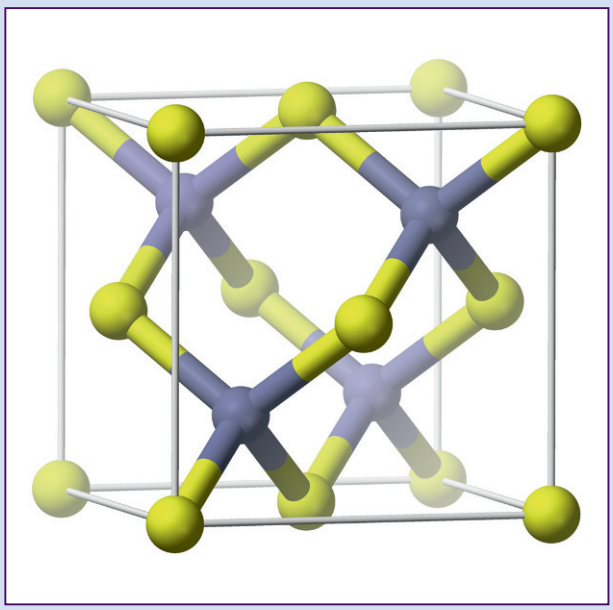


Abb. 2.33 Verbindungshalbleiter liegen meist in der Zinkblendestruktur vor. Das Bild zeigt eine Elementarzelle des Kristallgitters von Sphalerit (Zinkblende), übrigens auch ein Halbleiter, in dem Zink (grau) und Schwefel (gelb) in einem kubisch-flächenzentrierten Gitter angeordnet sind. Die Diamantstruktur ist identisch, nur sind beide Gitterplätze mit Atomen desselben Elements besetzt. © Benjah-bmm27 / Wikimedia.

Standardmethode ist die Umwandlung zu Trichlorsilan durch eine Reaktion von Siliziumpulver mit HCl bei hoher Temperatur. Dieses kann destilliert werden, danach scheidet sich Reinstsilizium an beheizten Siliziumstäben ab.

Literatur

Boland, M. A., 2012. Beryllium – Important for National Defense: U.S. Geological Survey Fact Sheet 2012–3056.

Boland, M. A., 2012. Nickel – Makes stainless steel strong: U.S. Geological Survey Fact Sheet 2012–3024.

Boland, M. A. und S. J. Kropschot, 2011. Cobalt – For strength and color: U.S. Geological Survey Fact Sheet 2011–3081.

Burt, R. 2010. Tantalum – a rare metal in abundance? T.I.C. Bulletin 141, 2–7.

Claasen, D., 2007. Spekulationsgewinne: Nickelpreis bricht Rekorde. http://www.handelsblatt.com/finanzen/rohstoffe-devisen/rohstoffe/spekulationsgewinne-nickelpreis-bricht-rekorde/2793404.html (accessed 3.27.13).

Dill, H. G., 2010. The »chessboard« classification scheme of mineral deposits: Mineralogy and geology from aluminum to zirconium. Earth-Science Reviews 100, 1–420.

Doebrich, J., 2009. Copper – A Metal for the Ages: U.S. Geological Survey Fact Sheet 2009–3031.

Elsner, H., F. Melcher, U. Schwarz-Schampera und P. Buchholz, 2010. Elektronikmetalle – zukünftig steigender Bedarf bei unzureichender Versorgungslage? BGR Commodity Top News 33.

Frimmel, H. E., 2008. Earth's continental crustal gold endowment. Earth and Planetary Science Letters 267, 45–55.
Goonan, T. G., 2011. Rare Earth Elements – End use and recyclability. USGS Scientific Investigations Report 2011–5094.
Kropschot, S. J., 2010. Molybdenum – A key component of metal alloys: U.S. Geological Survey Fact Sheet 2009–3106.
Kropschot, S. J. und J. L. Doebrich, 2010. Chromium – Makes stainless steel stainless: U.S. Geological Survey Fact Sheet 2010–3089.
Kropschot, S. J. und J. L. Doebrich, 2011. Lead – Soft and easy to cast: U.S. Geological Survey Fact Sheet 2011–3045.
Kropschot, S. J. und J. L. Doebrich, 2011. Zinc – The key to preventing corrosion: U.S. Geological Survey Fact Sheet 2011–3016.
Kühne, W. G., 1976. Goldtransport durch Inlandeis; dem Andenken von Egon Erwin Kisch (1885–1948) gewidmet. Der Aufschluss 27, 165–169.
Kühne, W. G., 1983. Gold für uns aus der Kiesgrube. Der Aufschluss 34, 215–218.
Liedtke, M. und H. Elsner, 2009. Seltene Erden. BGR Commodity Top News 31.
Lierl, H.-J., und W. Jans. 1990. Geschiebegold aus Schleswig-Holstein. Geschiebekunde Aktuell 6, 47–57.
Long, K. R., B. S. Van Gosen, N. K. Foley und D. Cordier, 2010. The principal rare earth elements deposits of the United States – A Summary of domestic deposits and a global perspective. USGS Scientific Investigations Report 2010–5220
Meyer, K.-D. 1990. Geschiebetransport im kanadischen und europäischen Inlandeis – ein Vergleich. Eiszeitalter und Gegenwart 40, 126–138.
Migdisov, A. A., A. E. Williams-Jones und T. Wagner, 2009. An experimental study of the solubility and speciation of the rare earth elements (III) in fluoride- and chloride-bearing aqueous solutions at temperatures up to 300 °C. 71, 3056–3096.
Naldrett, A. J., J. Kinnaird, A. Wilson und G. Chunnett, 2008. Concentration of PGE in the Earth's crust with special reference to the Bushveld complex. Earth Science Frontiers 15, 264–297.
Ries, G. 2005. Ein Cer-Orthit-haltiger Quarzit als Geschiebe. Geschiebekunde Aktuell 21, 29–30.
Taylor, S. R., 1964. Abundance of Chemical Elements in the Continental Crust: a New Table. Geochimica et Cosmochimica Acta 28, 1273–1285.
USGS. Minerals Yearbooks. http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/myb/

3 Magmatische Lagerstätten

Ein zähflüssiger Lavastrom mit hohem SiO_2-Gehalt fließt über ein Jahr alte Ascheablagungen. Vulkan Puyehue (Chile). © F. Neukirchen.

Magma ist eine Gesteinsschmelze, einschließlich der darin gelösten Gase und der darin treibenden Kristalle. Ein Magma kann in der Tiefe zu einem großen Gesteinskörper, einem Pluton, erstarren oder an einem Vulkan als Lava oder fein fragmentiert als Aschewolke austreten. Die entsprechenden Gesteine, Plutonite und Vulkanite (◘ Abb. 3.1, ◘ Abb. 3.2, ◘ Abb. 3.3), haben jeweils unterschiedliche Namen, auch wenn sie dieselbe Zusammensetzung haben.

Bereits beim Aufschmelzen eines Gesteins gehen bestimmte Elemente bevorzugt in die Schmelze, während andere zurückbleiben. Sobald sich beim Abkühlen Kristalle bilden, verändert sich die Zusammensetzung der verbliebenen Schmelze (► Abschn. 3.1.1), was sich im Verlauf der weiteren Kristallisation immer weiter fortsetzt. Werden die Kristalle von der Schmelze getrennt (fraktionierte Kristallisation), erhalten wir ein Gestein mit völlig anderer Zusammensetzung. Manchmal kommt es außerdem zur flüssigen Entmischung (► Abschn. 3.1.2), zur Auf-

Orthomagmatische Lagerstätten (auch liquidmagmatische oder intramagmatische Lagerstätten genannt) sind direkt durch magmatische Prozesse aus der Gesteinsschmelze entstanden. Damit unterscheiden sie sich von in ► Kap. 4 besprochenen magmatisch-hydrothermalen Lagerstätten (Kupferporphyr, Greisen, hochsulfidierte epithermale Adern usw.), deren Erze aus einer hydrothermalen Lösung ausgefällt wurden, die vom Magma freigesetzt worden ist. Die in diesem Kapitel besprochenen magmatischen Prozesse sind auch für hydrothermale Systeme relevant, weil sie sich auf die Zusammensetzung der hydrothermalen Lösungen auswirken.

F. Neukirchen, G. Ries, *Die Welt der Rohstoffe*,
DOI 10.1007/978-3-662-48242-1_3, © Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2016

Abb. 3.1 Ein herausgewitterter magmatischer Gang an der Caldera de Taburiente (La Palma, Spanien). Solche Gänge waren Spalten, durch die das Magma aufsteigen konnte. © F. Neukirchen.

Abb. 3.2 Kissenlaven entstehen bei untermeerischen Vulkaneruptionen. Diese hier, in der Caldera de Taburiente auf La Palma (Spanien), bildeten sich an einem Tiefseeberg, bevor der Vulkan als Insel aus dem Wasser wuchs. Die Grünfärbung geht auf eine leichte Metamorphose zurück. © F. Neukirchen / Blickwinkel.

trennung eines Magmas in zwei unterschiedlich zusammengesetzte Schmelzen. All diese Prozesse führen zu einer effektiven Fraktionierung, die bestimmte Elemente so stark anreichern kann, dass eine Lagerstätte entsteht (◘ Abb. 3.4). Auch viele hydrothermale Lagerstätten gehen auf eine erste Anreicherung durch magmatische Prozesse zurück.

> Die Begriffe »sauer« und »basisch« beziehen sich bei magmatischen Gesteinen auf den SiO_2-Gehalt. Diese etwas unglücklich gewählten Begriffe haben hier nichts mit dem pH-Wert zu tun, sie spielen auf den altmodischen Begriff »Kieselsäure« an. Als **sauer** werden Magmen mit > 66 % SiO_2 bezeichnet, als **intermediär** mit 52–66 %, als **basisch** mit 45–52 % und als **ultrabasisch** mit < 45 %.

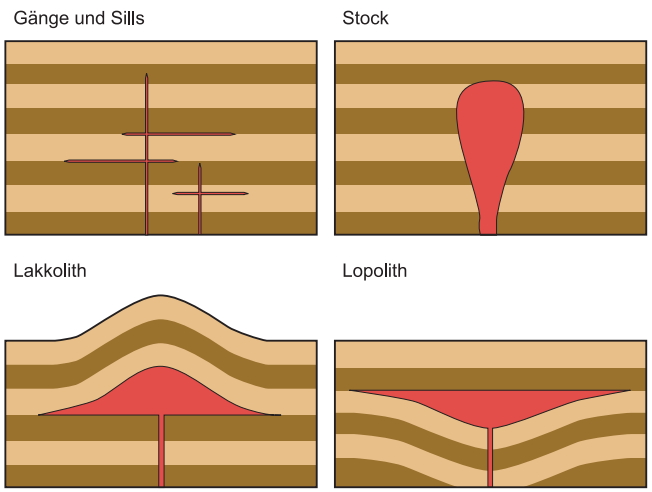


Abb. 3.3 Plutone können unterschiedliche Formen haben, je nachdem, wie sie sich Platz schaffen. Stock, Lakkolith und Lopolith sind Idealtypen. In der Regel sind die Formen unregelmäßiger und nicht symmetrisch. Gänge (senkrecht) und Sills (waagrecht) entstehen beim Eindringen von kleineren Magmamengen, auch im Zusammenhang mit Plutonen oder Vulkanen.

Wir können die magmatischen Lagerstätten grob in drei Gruppen einteilen. Die erste Gruppe umfasst solche im Zusammenhang mit »primitiven« Magmen, die direkt aus dem Erdmantel stammen, wie zum Beispiel Basalt. Diese basischen und ultrabasischen Magmen können Lagerstätten mit Chrom, Nickel, Platin, Eisen, Titan und Vanadium bilden. Zu dieser Gruppe gehören die riesigen Layered Mafic Intrusions (LMI, ▶ Abschn. 3.3) wie Bushveld (Südafrika), Great Dyke (Simbabwe) und Sudbury (Kanada), die zu den bedeutendsten Lagerstätten überhaupt zählen. Zu dieser Gruppe zählen außerdem Komatiite (▶ Abschn. 3.4), Anorthosite (▶ Abschn. 3.5) und Kiruna-Typ-Lagerstätten (▶ Abschn. 3.6).

Die zweite Gruppe steht im Zusammenhang mit Graniten, also sauren Schmelzen. Diese können sowohl durch eine starke Fraktionierung aus einer primitiven Mantelschmelze entstehen als auch durch Schmelzbildung in der Kruste. Ökonomisch interessant sind die spätmagmatischen Restschmelzen, in denen unter Umständen hohe Gehalte an seltenen Elementen wie Lithium, Beryllium, Seltenerdelemente (SEE), Niob, Tantal, Uran und Thorium enthalten sind. Dabei dreht es sich vor allem um unterschiedliche Pegmatite: granitähnliche Gesteine mit besonders großen Kristallen und manchmal exotischen Mineralen. Granite haben einen hohen Wassergehalt, der beim Aufstieg des Magmas und bei der Kristallisation freigesetzt wird. Daher sind Granite für viele hydrothermale Lagerstätten verantwortlich, die wir aber erst in ▶ Kap. 4 besprechen.

Die dritte Gruppe umfasst alkalireiche Magmen, die an kontinentalen Gräben und Hotspots vorkommen (▶ Abschn. 3.9). Diese Magmen können unter speziellen Bedingungen im Erdmantel entstehen. Durch eine Fraktionierung entwickeln sie sich zu ganz besonderen, ebenfalls alkalireichen Gesteinen. Zum Teil haben diese sehr hohe Gehalte an seltenen Elementen wie Seltenerdelementen, Niob, Zirkonium, Uran und so weiter. Eine besonders extreme Anreicherung haben die sogenannten Agpaite (▶ Abschn. 3.11). Neben Silikatmagmen (Nephelinit, Pho-

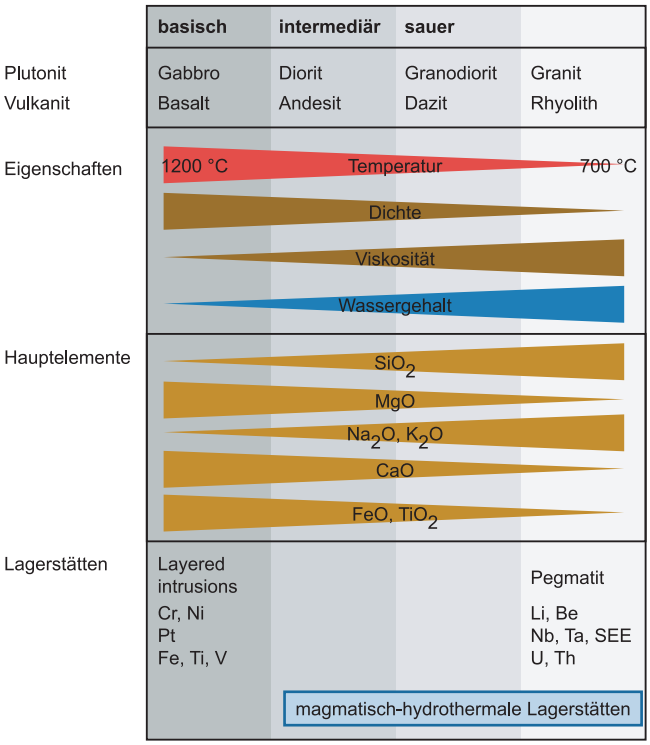


Abb. 3.4 Bei der Fraktionierung von basischen Magmen (Basalt) zu sauren Magmen verändert sich die Zusammensetzung der Schmelze und zugleich verändern sich ihre physikalischen Eigenschaften. Zwei wichtige magmatische Lagerstättentypen finden sich an den jeweiligen Enden dieses Spektrums, Layered Mafic Intrusions und Pegmatite. Aus diesem eindimensionalen Schema fallen die alkalinen Magmatite, die ebenfalls bedeutende Lagerstätten bilden können, und diverse exotische Zusammensetzungen heraus.

nolith beziehungsweise Nephelinsyenit und viele andere) spielen auch Karbonatite (▶ Abschn. 3.10), also Karbonatmagmen, eine Rolle: Sie sind für die wichtigsten Seltenerdelement- und Nioblagerstätten verantwortlich. Außerdem werden auch Phosphat, Kupfer, Eisen, Zirkonium und andere Stoffe aus Karbonatiten gewonnen.

Bevor wir einen genaueren Blick auf diese Lagerstätten werfen, werden wir uns in den folgenden beiden Abschnitten erst einmal die notwendigen Grundlagen aneignen, die wir für das Verständnis der jeweiligen Fraktionierungsprozesse benötigen. Siehe auch ▶ Kasten 3.1 und ▶ Kasten 3.2.

3.1 Fraktionierung in Magmen (Einführung)

3.1.1 Schmelzbildung und Fraktionierung

Gesteine schmelzen nicht bei einer bestimmten Temperatur vollständig auf (Schmelzpunkt), sondern kontinuierlich über ein Temperaturintervall hinweg, das zwischen Solidus und Liquidus liegt. Solidus und Liquidus sind abhängig von der jeweiligen Zusammensetzung und vom Druck.
Solidus: Temperatur, bei der beim Aufheizen eines Gesteins die erste Schmelze entsteht (bzw. beim Abkühlen eines Magmas die letzten Schmelzreste erstarren).
Liquidus: Temperatur, bei der beim Aufheizen die letzten Kristalle verschwinden und damit das Gestein vollkommen geschmolzen ist (bzw. beim Abkühlen des Magmas sich die ersten Kristalle bilden).

Die im Erdmantel herrschenden Temperaturen liegen im Normalfall unterhalb des Solidus von Peridotit (◘ Abb. 3.8), somit ist der Mantel nicht geschmolzen. Eine Schmelze bildet sich, wenn entweder die Temperatur ungewöhnlich hoch ist oder wenn die Schmelztemperatur durch die Anwesenheit von Wasser herabgedrückt wird. Ersteres ist unter den Mittelozeanischen Rücken und den sogenannten Hotspots der Fall, unter denen heißes Mantelmaterial aufsteigt. Letzteres passiert an den Subduktionszonen, deren Magmen folglich von vornherein einen erhöhten Wassergehalt haben. Der Mantel wird jedoch nur teilweise aufgeschmolzen, es bildet sich etwas Schmelze (maximal 10–25 %) zwischen den Mineralkörnern. Die Schmelze hat die Zusammensetzung von Basalt, was der eutektischen Zusammensetzung (▶ Kasten 3.3) des Peridotits entspricht. Sie enthält deutlich mehr CaO, Al_2O_3 und SiO_2 als der Peridotit und weniger MgO. Der Peridotit verarmt dabei an der Basaltkomponente, was vor allem auf Kosten von Diopsid und der jeweiligen Aluminiumphase

Kasten 3.1 SiO_2-Sättigung

Das Konzept der SiO_2-Sättigung (Quarzsättigung) ist grundlegend für das Verständnis magmatischer Gesteine. Dabei geht es um den SiO_2-Gehalt im Verhältnis zu anderen Elementen wie Mg, Ca, Na, K. Diese Elemente werden in Silikatminerale wie Olivin, Pyroxen, Glimmer und Feldspat (Plagioklas und Kalifeldspat) eingebaut. Enthält das Magma mehr SiO_2, als für die Bildung dieser Minerale notwendig ist, kristallisiert auch Quarz, das Gestein ist quarzübersättigt (das obere Dreieck in ◘ Abb. 3.5). Enthält das Magma weniger SiO_2 beziehungsweise viel Na, K und so weiter, bildet sich kein Quarz und das Gestein ist quarzuntersättigt (unteres Dreieck in ◘ Abb. 3.5).

Der SiO_2-Mangel muss zum Teil durch die Bildung von besonders SiO_2-armen Mineralen ausgeglichen werden. Das sind vor allem die Foide (»Feldspatvertreter«) wie Nephelin, Leucit und Sodalith. Diese Minerale haben eine ähnliche Zusammensetzung wie Feldspat, nur mit weniger SiO_2. Foide kommen daher niemals in quarzhaltigen Gesteinen vor. Auch Olivin kommt nur in quarzuntersättigten Gesteinen vor, in SiO_2-reicheren Magmen bildet sich stattdessen Orthopyroxen (Enstatit), dessen Zusammensetzung zwischen Olivin und Quarz liegt. Gesteine mit Feldspat, die weder Foid oder Quarz enthalten, sind quarzgesättigt.

Kasten 3.2 Klassifizierung magmatischer Gesteine

Eine erste Einteilung magmatischer Gesteine ergibt sich dadurch, dass ein Magma in der Tiefe als sogenannter Pluton erstarren kann oder an einem Vulkan als Lava oder bei einer explosiven Eruption als fein fragmentierte Asche (Tuff, ▶ Abschn. 7.3) austreten kann. Plutonite, also magmatische Tiefengesteine, kühlen langsam, daher sind sie grobkörnig. Das liegt nicht nur am Kristallwachstum aus der Schmelze, sondern auch an der anschließenden Rekristallisation im festen Zustand. Vulkanite enthalten oft vereinzelte größere Kristalle, die sogenannten Einsprenglinge, in einer feinkörnigen oder gar glasigen Grundmasse. Zu jedem Vulkanit gibt es einen entsprechenden Plutonit mit identischer Zusammensetzung. Vor allem in Plutonen kann es zu einer starken Anreicherung bestimmter Kristalle durch Absinken oder Aufschwimmen der Kristalle kommen. Auf diese Weise entstandene Gesteine (Kumulate) haben eine Zusammensetzung, die möglicherweise weit von der Schmelzzusammensetzung entfernt ist. Die weitere Klassifizierung erfolgt anhand des Mineralbestands. Man ermittelt die Mengenanteile der hellen, sogenannten felsischen Minerale Quarz, Alkalifeldspat, Plagioklas und Foide (Nephelin, Sodalith, Leucit und so weiter) und ermittelt den Namen aus dem Streckeisen-Diagramm (◘ Abb. 3.5). Die anderen, sogenannten mafischen Minerale (meist dunkle Minerale wie Olivin, Pyroxen, Amphibol, Glimmer) werden dabei ignoriert. Lediglich bei den sogenannten ultramafischen Gesteinen, bei denen die mafischen Minerale mehr als 90 % des Gesteins ausmachen, wird ein anderes Diagramm verwendet (◘ Abb. 3.6). Die Plagioklas-Ecke des Streckeisen-Diagramms wird je nach Zusammensetzung des Plagioklas (Anorthit-Albit) und dem Verhältnis von

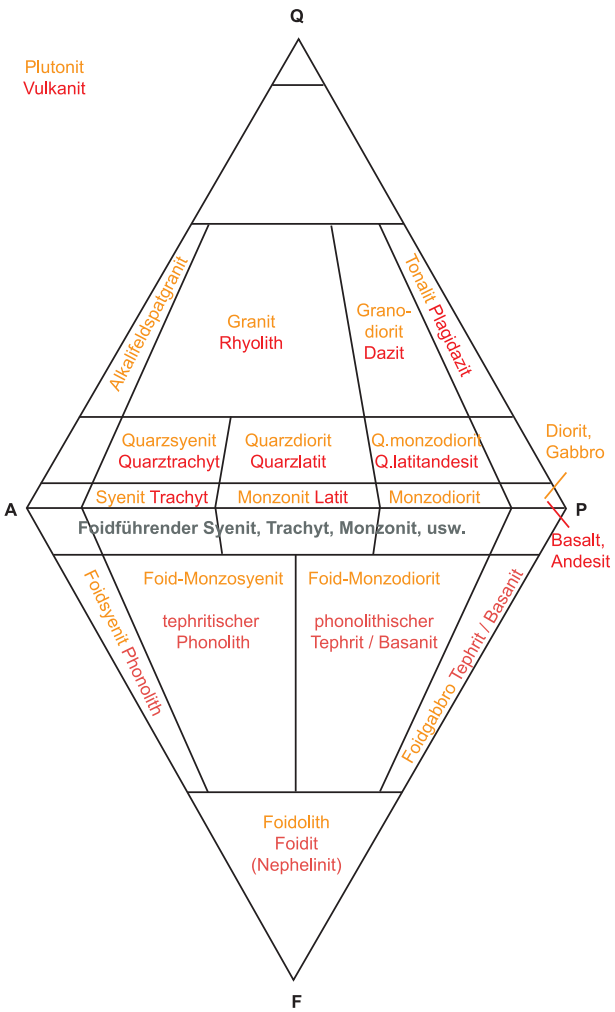


Abb. 3.5 Streckeisen-Diagramm (»QAPF-Diagramm«) zur Klassifikation magmatischer Gesteine. Die Klassifikation erfolgt anhand der Anteile der sogenannten felsischen Minerale Quarz, Alkalifeldspat, Plagioklas und der Foide (Nephelin, Leucit und so weiter).

▼

Plagioklas, Olivin, Orthopyroxen und Klinopyroxen weiter unterteilt in Diorit (Andesit), Gabbro (Basalt), Norit, Troktolith und Anorthosit.

Bei magmatischen Gesteinen spielt das Konzept der Quarzsättigung (▶ Kasten 3.1) eine wichtige Rolle. Quarzhaltige Gesteine (die obere Hälfte des Streckeisen-Diagramms) sind quarzübersättigt, während Gesteine, die Foide enthalten (die sogenannten Alkaligesteine in der unteren Hälfte des Diagramms), quarzuntersättigt sind.

Eine im Erdmantel gebildete Schmelze, Basaltmagma, erstarrt in der Tiefe zu einem Gabbro oder fließt an einem Vulkan als Basaltlava aus. Das Gestein besteht überwiegend aus Plagioklas (und Olivin, Pyroxen), wir befinden uns an der rechten Ecke des Diagramms. Mit leichter Fraktionierung verändert sich nur die Zusammensetzung des Plagioklas, daher befindet sich Diorit im Diagramm im selben Feld. Die weitere Fraktionierung führt in Richtung Granit. Dieser enthält ungefähr je ein Drittel Quarz, Alkalifeldspat und Plagioklas. Die Gesteine der umliegenden Felder werden oft vereinfacht ebenfalls als Granite (im weiteren Sinn) bezeichnet. Wichtig ist auch Syenit, ein Plutonit, der überwiegend aus Alkalifeldspat besteht.

Bei Vulkaniten ist aufgrund der feinkörnigen oder glasigen Grundmasse die Verwendung des Streckeisen-Diagramms oft nicht möglich. Stattdessen wird die Einteilung dann anhand der chemischen Zusammensetzung im TAS-Diagramm (◘ Abb. 3.7) vorgenommen. In diesem ist der SiO_2-Gehalt gegen den Gehalt an Alkalien ($Na_2O + K_2O$) aufgetragen. Der SiO_2-Gehalt dient auch zur Einteilung magmatischer Gesteine in »saure«, SiO_2-reiche Magmatite, intermediäre Magmatite und »basische«, SiO_2-arme Magmatite. Natürlich entsprechen die Grenzlinien im TAS nur in etwa den Grenzlinien des Streckeisen-Diagramms. Die Grenze zwischen quarzunter- und quarzübersättigten Gesteinen kann im TAS-Diagramm nur ungefähr eingezeichnet werden.

Granite (und ähnliche Plutonite) werden oft zusätzlich nach ihrer Entstehungsgeschichte eingeteilt. I-Typ-Granite (von engl. *igneous*) sind entweder durch Fraktionierung aus einem Basaltmagma entstanden oder durch erneutes Aufschmelzen eines Gabbros. Sie sind typisch für den Magmatismus an Subduktionszonen. S-Typ-Granite sind aufgeschmolzene Sedimente, sie entstehen in Gebirgen mit sehr dicker Kruste. A-Typ-Granite (anorogen) entstehen bei Dehnung der kontinentalen Kruste, dabei spielen sowohl Schmelzen aus einem zuvor angereicherten Mantel als auch Krustenschmelzen eine Rolle.

Zur Einteilung in peralumisch, metalumisch und peralkalisch siehe ▶ Kasten 3.13.

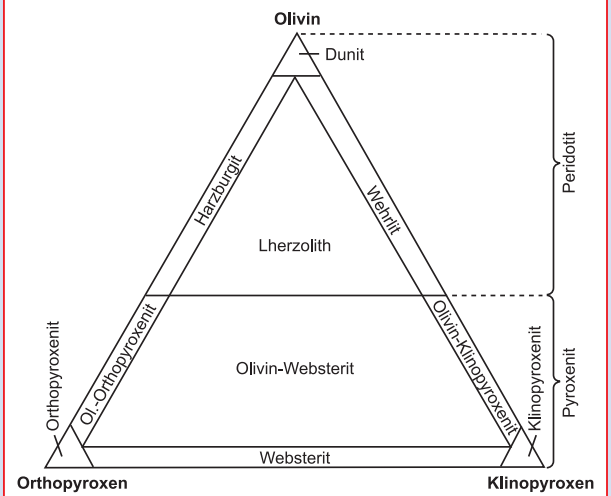


Abb. 3.6 Klassifikation ultramafischer Gesteine (Anteil felsischer Minerale < 10 %). Dabei handelt es sich zum einen um die Gesteine des Erdmantels (Peridotit, typischerweise Lherzolith), zum anderen können sowohl Peridotite als auch Pyroxenite als Kumulate aus basischen Magmen entstehen.

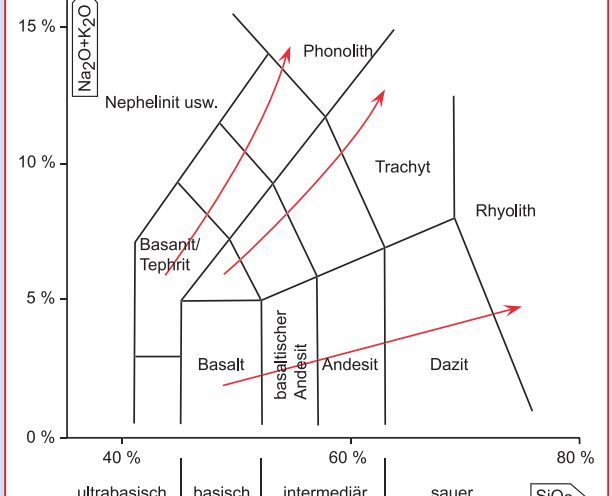


Abb. 3.7 Das Total-Alkali-Silika-Diagramm (TAS) wird zur Klassifikation vulkanischer Gesteine verwendet (hier nur mit den wichtigsten Gesteinsnamen). Schematisch sind typische Fraktionierungstrends eingezeichnet.

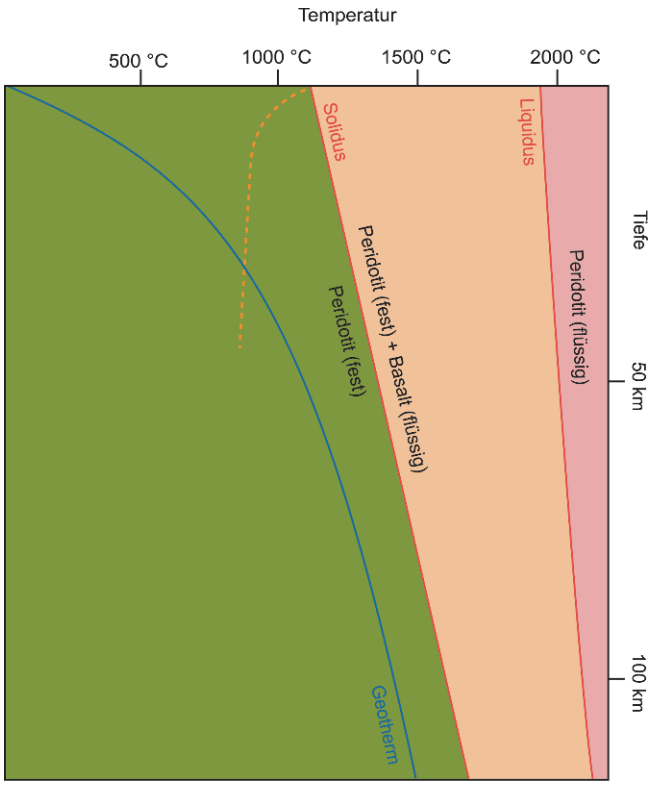


Abb. 3.8 Im Erdinneren nimmt die Temperatur zu (entlang des Geotherms), sie bleibt aber niedriger als der Solidus, an dem es im Erdmantel zu einem ersten Aufschmelzen (Basaltmagma) kommen würde. Eine einfache Temperaturerhöhung ist in diesem Fall nicht möglich. Stattdessen kann heißes Material aus der Tiefe ohne nennenswerte Abkühlung aufsteigen (im Diagramm von der blauen Kurve aus senkrecht nach oben) und den Solidus erreichen. Einen besonderen Effekt hat die Zugabe von Wasser, da es den Solidus stark herabdrückt (orange), was ebenfalls eine Schmelzbildung auslösen kann.

(Plagioklas, Spinell oder Granat) geht. Diese Fraktionierung betrifft nicht nur die Hauptelemente. Für jedes Element lässt sich ein Verteilungskoeffizient angeben, wobei die meisten entweder bevorzugt in die Schmelze gehen oder bevorzugt im Peridotit verbleiben. Als kompatibel bezeichnen wir die Elemente, die eher im Gestein bleiben, wie Chrom und Nickel. Die Elemente, die in der Schmelze angereichert werden, nennen wir inkompatibel (▶ Kasten 3.4).

Die Basaltschmelze hat eine deutlich geringere Dichte als der Mantel und steigt daher auf. Beim Abkühlen beginnt die Kristallisation, bei der es erneut zu einer Fraktionierung zwischen Schmelze und den gebildeten Kristallen kommt. Wieder gehen die kompatiblen Elemente bevorzugt in die früh kristallisierten Kristalle und werden in der Schmelze stark abgereichert, während die inkompatiblen Elemente in der Schmelze immer weiter angereichert werden. Das wirkt sich vor allem dann aus, wenn die Kristalle von der Schmelze getrennt werden, entweder, weil sie auf den Boden einer Magmakammer absinken, oder weil die Schmelze aus der Magmakammer herausgedrückt wird und die Kristalle wie in einem Kaffeefilter zurückbleiben. Diese Entwicklung wird fraktionierte Kristallisation genannt. Durch ozeanische Kruste kann Basaltmagma relativ ungestört aufsteigen, es kommt dort daher nur zu einer geringen Fraktionierung. Trifft das Magma hingegen auf leichte kontinentale Kruste, kann es regelrecht stecken bleiben und fraktionieren, bis seine Dichte so gering ist, dass es weiter aufsteigt. An Subduktionszonen, die unter einen Kontinent abtauchen, kommt das gesamte Spektrum mehr oder weniger stark fraktionierter Schmelzen vor. Prinzipiell können wir Lagerstätten mit kompatiblen Elementen im Zusammenhang mit primitiven, direkt aus dem Mantel stammenden basischen Magmen erwarten, während Lagerstätten von inkompatiblen Elementen im Zusammenhang mit stark fraktionierten sauren Schmelzen entstehen können.

Wasser wird bei der Fraktionierung ebenfalls in der Schmelze angereichert, wobei hinzukommt, dass saure Schmelzen auch mehr Wasser gelöst haben können. Stark fraktionierte saure Schmelzen haben also typischerweise einen hohen Wassergehalt, der irgendwann während der Kristallisation entmischt wird. Im Fall der Vulkane an den Subduktionszonen ist das dabei ausgelöste Aufschäumen des Magmas der Grund für die explosiven Vulkanausbrüche. Das entmischte Wasser kann aber auch hydrothermale Lagerstätten (▶ Kap. 4) entstehen lassen. Eine wasserreiche Restschmelze eines nahezu erstarrten Granits kann auch Pegmatite (▶ Abschn. 3.8) und andere ungewöhnliche Gesteine bilden, die ebenfalls wichtige Lagerstätten sind.

Die Kristallisation eines Magmas beginnt mit einer einzigen Mineralphase (z. B. Olivin), zu der beim weiteren Abkühlen weitere Mineralphasen dazukommen (▶ Kasten 3.3). Die genaue Reihenfolge ist abhängig von der genauen Zusammensetzung des Basalts und von Faktoren wie dem Sauerstoffgehalt (▶ Kasten 3.5, siehe auch ▶ Kasten 3.6) und dem Druck. Es kristallisiert also nicht zwangsläufig das Mineral mit dem höchsten Schmelzpunkt als Erstes. Entsprechend gibt es unterschiedliche Fraktionierungstrends. Der in ◘ Abb. 3.4 gezeigte sogenannte kalkalkaline Trend von Basalt zu Rhyolith (bzw. bei den Plutoniten: Gabbro zu Granit) ist typisch für Subduktionszonen. Dabei kommt es zu einer kontinuierlichen Anreicherung von SiO_2 und Alkalien.

Die Basalte der Mittelozeanischen Rücken folgen stattdessen der Tholeiitserie, in der es zunächst nur zu einer starken Anreicherung von Eisen und Titan kommt, während sich SiO_2 und Alkalien kaum ändern: Aus einem Basalt wird ein eisenreicher Basalt. Erst später, nachdem die Kristallisation von Magnetit eingesetzt hat, werden SiO_2 und Alkalien angereichert. Der tholeiitische Trend setzt eine geringe Sauerstofffugazität (▶ Kasten 3.5) voraus, was die Oxidation des Eisens und damit die Kristallisation von Magnetit verzögert.

Alkalibasalte und andere alkaline Schmelzen, die typisch für Hotspot-Vulkane wie Hawaii und für kontinentale Grabensysteme sind, folgen einem dritten Trend. Bei ihnen werden SiO_2 und Alkalien kontinuierlich angereichert, aber sie sind und bleiben quarzuntersättigt (▶ Kasten 3.1). Die Fraktionierung führt zu Trachyt oder Phonolith (Vulkanite) beziehungsweise Syenit oder Nephelinsyenit (Plutonite).

Wie gesagt hat eine im Mantel gebildete Schmelze fast immer die Zusammensetzung von Basalt. Die genaue Zusammensetzung, ob es sich um Alkaliolivinbasalt, Olivintholeiit, Tholeiit oder Quartztholeiit handelt, hängt vom Schmelzgrad, dem Druck und von der Zusammensetzung des Erdmantels ab.

Kasten 3.3 Schmelzdiagramme

Bei einem Gestein gibt es keinen Schmelzpunkt, stattdessen schmilzt es über ein größeres Temperaturintervall hinweg auf, wobei Schmelze und Gestein ihre Zusammensetzung ändern. Die dafür notwendigen Temperaturen liegen deutlich unter dem jeweiligen Schmelzpunkt der im Gestein vorhandenen Minerale. Was beim Aufschmelzen und umgekehrt bei der Kristallisation aus einem Magma genau passiert, können wir uns am besten anhand von Phasendiagrammen vor Augen führen, auch wenn diese im ersten Moment nicht leicht zu verstehen sind (◘ Abb. 3.9).

Ein wichtiger Effekt tritt bei den sogenannten Mischungsreihen auf, also bei Mineralen, deren Zusammensetzung variabel zwischen zwei theoretischen Endgliedern liegt. Plagioklas zum Beispiel ist eine Mischungsreihe zwischen Albit (Na-Feldspat) und Anorthit (Ca-Feldspat). Im Schmelzdiagramm von Plagioklas gibt es drei Felder. Zwischen dem Feld für festen Plagioklas und dem für flüssige Schmelze liegt ein Zweiphasenfeld, in dem Plagioklas und Schmelze koexistieren. Die Linien, die dieses Feld begrenzen, heißen Solidus und Liquidus. Wenn wir eine Schmelze mit einer Temperatur und Zusammensetzung von Punkt A haben und diese abkühlen lassen, setzt die Kristallisation ein, sobald wir bei Punkt B den Liquidus erreichen. Die ersten Kristalle, die bei dieser Temperatur entstehen, haben die Zusammensetzung P1, entsprechend dem Solidus unserer Temperatur. Beim Abkühlen durch das Zweiphasen-Feld nimmt der Anteil an Kristallen ständig zu. Gleichzeitig verändert sich die Zusammensetzung sowohl der Kristalle als auch der Schmelze, beide folgen der jeweiligen Linie abwärts in Richtung Albit. Schließlich entspricht der Solidus und damit der Plagioklas unserer Ausgangszusammensetzung (P2), die letzten Schmelztröpfchen (mit der Zusammensetzung C) verschwinden. Früh und heiß kristallisierter Plagioklas ist also anorthitreich, später Plagioklas albitreich. Wir sehen auch, dass die Schmelze bei der Kristallisation Kalzium verliert und natriumreicher wird. Extremer ist dies, wenn die gebildeten Kristalle kontinuierlich von der Schmelze getrennt werden und nicht mehr mit ihr reagieren können. In diesem Fall geht die Veränderung der Schmelzzusammensetzung weit über Punkt C hinaus. Da sich Liquidus und Solidus bei reinem Albit und bei reinem Anorthit treffen, gibt es bei diesen tatsächlich einen Schmelzpunkt.

Sehr ähnlich sieht das Schmelzdiagramm für Olivin aus, der eine Mischungsreihe von Mg-Olivin zu Fe-Olivin ist. Olivin wird bei der Fraktionierung immer eisenreicher. Das Aufschmelzen von Plagioklas oder Olivin folgt natürlich denselben Pfeilen, nur in die entgegengesetzte Richtung.

Betrachten wir nun das System Anorthit (Plagioklas) – Diopsid (Klinopyroxen) als ein Beispiel mit zwei Mineralen, zwischen denen es keine Mischungsreihe gibt (◘ Abb. 3.10). Bei niedriger Temperatur haben wir ein festes Gestein mit zwei Phasen (Anorthit und Diopsid), das zwar in der Natur so nicht vor-

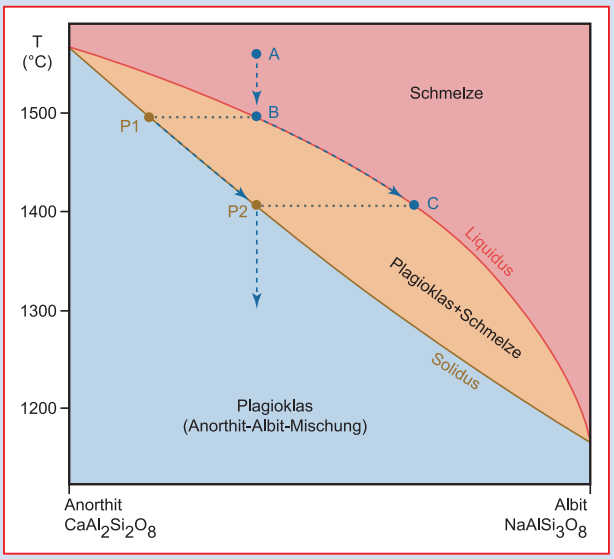


Abb. 3.9 Schmelzdiagramm für Plagioklas (x-Achse ist die Zusammensetzung von Plagioklas) bei 0,1 MPa (dem Druck der Atmosphäre an der Erdoberfläche). Zwischen den Stabilitätsfeldern von Schmelze und festem Plagioklas liegt ein Feld, in dem Plagioklas und Schmelze koexistieren. Die Punkte und Pfeile stellen die Kristallisation einer Schmelze einer bestimmten Zusammensetzung dar (siehe Text).

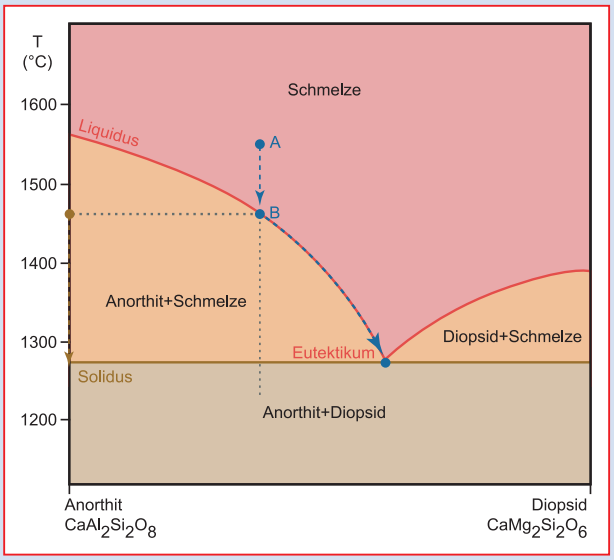


Abb. 3.10 Schmelzdiagramm für das System Anorthit – Diopsid bei 0,1 MPa. Die seitlichen Ränder des Diagramms entsprechen der Zusammensetzung der Kristalle.

▼

kommt, aber eine grobe Näherung für einen Basalt ist. Die Zusammensetzung der Kristalle entspricht jeweils dem Rand des Diagramms, die Gesamtzusammensetzung des Gesteins liegt irgendwo dazwischen. Auch diesmal haben wir einen Liquidus und einen Solidus. Die Temperatur, bei der der Liquidus auf die Seitenränder des Diagramms trifft, entspricht dem jeweiligen Schmelzpunkt des Minerals (genau genommen springt der Solidus an den Rändern des Diagramms ebenfalls zum jeweiligen Schmelzpunkt). Auffällig ist der sogenannte eutektische Punkt (Eutektikum): der niedrigste Punkt des Liquidus und zugleich der Schnittpunkt von Liquidus und Solidus.

Wenn wir eine Schmelze der Temperatur und Zusammensetzung A abkühlen lassen, beginnt die Kristallisation auch diesmal, sobald wir den Liquidus erreichen (Punkt B). Da wir in das Zweiphasenfeld Anorthit + Schmelze kommen, kristallisiert nun Anorthit (dessen Zusammensetzung am linken Rand liegt). Welches Mineral als Erstes kristallisiert, hängt nicht vom Schmelzpunkt des Minerals ab, sondern von der Zusammensetzung der Schmelze! Beim weiteren Abkühlen kristallisiert immer mehr Anorthit, während sich die Zusammensetzung der Schmelze entlang der Liquiduslinie verändert. Schließlich erreichen wir das Eutektikum bei der »eutektischen Temperatur« und mit einer verbliebenen Schmelze mit der »eutektischen Zusammensetzung«. Je weiter die Gesamtzusammensetzung (A) von der eutektischen Zusammensetzung entfernt ist, desto mehr Restschmelze ist in diesem Moment noch vorhanden. Diese kristallisiert bei der eutektischen Temperatur vollständig zu Anorthit und Diopsid aus, sodass wir ein Gestein entsprechend der ursprünglichen Gesamtzusammensetzung erhalten.

Diesmal endet eine fraktionierte Kristallisation zwangsläufig beim eutektischen Punkt. Umgekehrt entsteht beim Aufschmelzen immer (sobald der Solidus erreicht ist) zunächst eine Schmelze der eutektischen Zusammensetzung. Erst bei höheren Temperaturen nähert sie sich der Ausgangszusammensetzung an. Ein Sonderfall ist, wenn unser System bereits die eutektische Zusammensetzung hat, diesmal wird bei der eutektischen Temperatur das gesamte Gestein aufgeschmolzen.

Ein Eutektikum gibt es auch, wenn wir ein Gestein mit mehr als zwei Mineralen haben. Abb. 3.11 zeigt ein System mit drei Mineralen, womit wir schon nahe an natürliche Gesteine kommen. Dabei sind drei dem vorhergehenden Beispiel entsprechende eutektische Systeme zu einem Dreieck kombiniert. Der Liquidus ist jetzt eine gewölbte Fläche mit drei Gipfeln, dazwischen liegenden Tälern und einem an der tiefsten Stelle liegenden ternären Eutektikum. Beim Abkühlen einer Schmelze vom blauen Punkt kristallisiert als erstes Mineral A, die Schmelze entwickelt sich »hangabwärts«, genau von Mineral A weg. Mit Erreichen des »Talbodens« an der sogenannten kotektischen Linie setzt die zusätzliche Kristallisation von Mineral B ein. Das Mengenverhältnis der gleichzeitig kristallisierenden Minerale ist von der Ausgangszusammensetzung abhängig. Die Schmelze entwickelt sich nun »talabwärts« bis zum ternären Eutektikum, an dem alle drei Minerale gleichzeitig kristallisieren. Umgekehrt entsteht beim Aufschmelzen eines Ge-

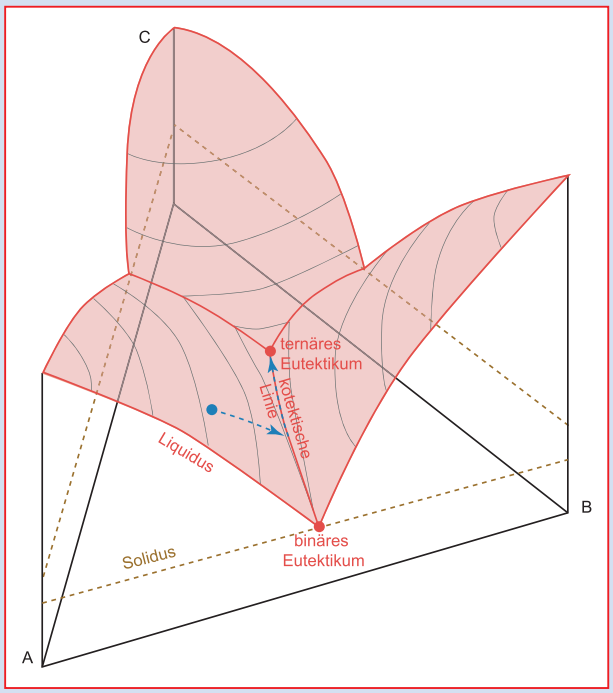


Abb. 3.11 Schematisch: eutektisches System mit drei Phasen A, B, C.

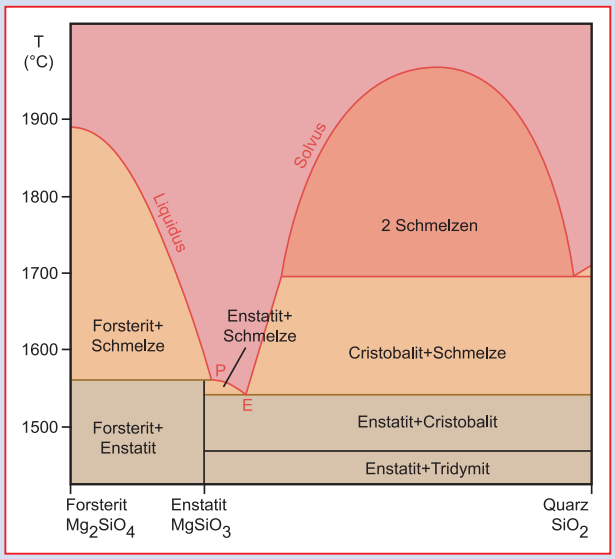


Abb. 3.12 Phasendiagramm Forsterit (Mg-Olivin) – Quarz bei geringem Druck (0,1 MPa). Enstatit (Orthopyroxen) hat eine Zusammensetzung zwischen beiden Mineralen. Neben einem Eutektikum (E) gibt es in diesem System ein Peritektikum (P), an dem Forsterit mit der Schmelze zu Enstatit reagiert. Auf der rechten Seite des Diagramms gibt es ein Feld mit zwei nicht mischbaren Schmelzen. Tridymit und Cristobalit sind Hochtemperaturphasen von SiO_2.

steins, das aus den drei Mineralen besteht, immer erst einmal eine Schmelze mit der eutektischen Zusammensetzung. Wenn wir weitere Minerale dazugeben, können wir das System nur noch als Projektion darstellen, aber das Prinzip bleibt dasselbe.
Es gibt in der Natur drei eutektische Systeme, die bei Magmen von besonderer Bedeutung sind. Bei der Schmelzbildung im Erdmantel werden Temperaturen erreicht, die nur wenig über dem Solidus von Peridotit liegen. Daher haben aus dem Erdmantel stammende Schmelzen fast immer die Zusammensetzung von Basalt, was der eutektischen Zusammensetzung von Peridotit entspricht. Im Detail gibt es kleine Unterschiede. Temperatur und Zusammensetzung des Eutektikums sind vom Druck, vom CO_2-Gehalt, von diversen Spurenelementen und anderen Faktoren abhängig und der Schmelzgrad wirkt sich ebenfalls aus. Daher gibt es verschiedene Basalte wie Alkaliolivinbasalt und Quarztholeiit. Beide haben eine sehr ähnliche chemische Zusammensetzung, sind aber gerade quarzunter- beziehungsweise quarzübersättigt (▶ Kasten 3.1). Im Extremfall können sich alkalireiche Magmen wie Nephelinite bilden.
Ein zweites Eutektikum betrifft alle Gesteine, die überwiegend aus Quarz, Alkalifeldspat und Plagioklas bestehen – und damit die meisten Gesteine der Erdkruste. In diesem Fall entsteht bei der Schmelzbildung ein Magma mit der Zusammensetzung von Granit. Wieder sind die genaue Temperatur und Zusammensetzung von weiteren Faktoren abhängig, zum Beispiel wirken sich der Wassergehalt und selbst geringe Gehalte von Fluor, Bor und Brom stark aus. Das Granit-Eutektikum ist auch der Endpunkt bei der Fraktionierung von quarzübersättigtem Basalt.
Bei quarzuntersättigten und alkalireichen Magmen führt die Fraktionierung hingegen zu einem anderen Eutektikum, das typischerweise einem Nephelinsyenit beziehungsweise Phonolith entspricht. Die beiden Systeme werden durch eine »thermische Schwelle« getrennt, von der aus die Fraktionierung »hangabwärts« je nach Ausgangszusammensetzung entweder in die eine oder in die andere Richtung führt. Da Basalte ungefähr auf dieser Schwelle liegen, können sich sehr ähnlich zusammengesetzte Magmen durch fraktionierte Kristallisation entlang sehr unterschiedlicher Trends entwickeln.
Eine thermische Schwelle kann auch in einem binären System auftreten, wenn es ein drittes Mineral gibt, dessen Zusammensetzung genau zwischen zwei Mineralen liegt. Ein solcher Fall ist Orthopyroxen (Enstatit), der zwischen Olivin (Forsterit) und Quarz liegt. Entsprechend ist eine Reaktion möglich:

$$Mg_2SiO_4 + SiO_2 = 2\ MgSiO_3$$

1 Forsterit (Olivin) + 1 Quarz = 2 Enstatit (Orthopyroxen)

Bei einem hohen Druck besteht das Phasendiagramm Forsterit – Quarz aus zwei nebeneinander gestellten »normalen« eutektischen Systemen, mit Enstatit als »thermischer Schwelle« dazwischen. Bei geringem Druck ist das System etwas komplizierter (◘ Abb. 3.12). Bleiben wir erst einmal auf der linken Hälfte des Diagramms. Wir sehen nur ein Eutektikum (E), dafür aber einen Punkt, den wir noch nicht kennen und der als peritektischer Punkt (P) bezeichnet wird. Eine Schmelze, die sich durch Kristallisation von Forsterit entlang der Liquiduslinie entwickelt, trifft zwangsläufig auf diesen Punkt. Entsprechend der genannten Reaktion reagiert an dieser Stelle die Schmelze mit dem Forsterit und wandelt ihn zumindest teilweise in Enstatit um. Diese Reaktion läuft bei der Kristallisation von tholeiitischen Basalten ab.

In der rechten Hälfte des Diagramms fällt der Solvus auf, unter dem ein Feld mit zwei nicht mischbaren Schmelzen liegt. Dieser Fall wird in ▶ Abschn. 3.1.1 erklärt. Da sich Quarz bei hoher Temperatur in Hochquarz, Tridymit und schließlich Cristobalit (alle SiO_2) umwandelt, gibt es im Diagramm weitere Phasengrenzen.

Der Mantel kann durch frühere Schmelzbildung bereits abgereichert sein (er enthält dann weniger Diopsid und weniger Spinell). Er kann aber auch im Zusammenhang mit Subduktion oder Manteldiapiren durch Schmelzen und Fluide angereichert werden. Der Mantel enthält dann möglicherweise auch Minerale wie Amphibol, Glimmer und Karbonat.

Abgesehen von Basalt können vor allem bei kontinentalen Grabensystemen auch exotische Schmelzen entstehen, die sich durch einen deutlich höheren Alkaliengehalt auszeichnen, zum Beispiel Nephelinit oder Olivinmelilithit. Für deren Entstehung spielen mehrere Faktoren eine Rolle, wie extrem geringe Schmelzgrade in sehr großer Tiefe, ein hoher Gehalt an CO_2 und nicht zuletzt ein stark angereicherter Mantel. Im Zusammenhang mit diesen alkalinen Magmen (▶ Abschn. 3.9) sind die wichtigsten Lagerstätten von Seltenerdelementen und Niob entstanden.

Im Archaikum, als die Erde noch deutlich heißer war, konnte der Mantel hingegen stärker aufgeschmolzen werden. Dabei entstanden Magmen, die so wenig SiO_2 enthalten, dass sie als ultrabasisch bezeichnet werden – insbesondere Komatiit (▶ Abschn. 3.4).

Die Schmelzbildung in der Erdkruste folgt prinzipiell derselben Logik wie das Aufschmelzen im Mantel, nur dass wir es mit einem anderen eutektischen System zu tun haben. Wasser spielt auch hier eine wichtige Rolle, indem es den Solidus stark absenkt. Die meisten Gesteine der Kruste bestehen aus Quarz, Kalifeldspat und Plagioklas zusammen mit anderen Mineralen wie Glimmer oder Pyroxen. Die daraus gebildete eutektische Schmelze hat die Zusammensetzung von Granit, wobei in wassergesättigten Gesteinen bereits eine Temperatur von weniger als 700 °C ausreicht. Da Basaltmagma deutlich heißer ist, können größere Mengen davon zu einer Schmelzbildung in der Kruste führen. Das Ergebnis ist ein sogenannter bimodaler Magmatismus mit basischen und sauren Magmen, oft ohne dazwischenliegende Zusammensetzungen. Natürlich können sich beide Schmelzen auch miteinander vermischen, die sogenannte Assimilation der Kruste kommt zur Fraktionierung des Basaltmagmas hinzu. Granite können in unterschiedlichen tektonischen Situationen entstehen und unterschiedliche Zusammensetzungen haben, mehr dazu erfahren wir in ▶ Abschn. 3.7.

Kasten 3.4 Kompatible und inkompatible Spurenelemente

Diejenigen Elemente, die nicht so recht in das Kristallgitter von Olivin, Pyroxen und so weiter hineinpassen (wir beziehen uns hier vor allem auf das Peridotit-Basalt-System), werden sowohl beim Aufschmelzen als auch bei der Kristallisation in der Schmelze angereichert. Wir nennen sie inkompatibel, diese Elemente finden wir vor allem in der Erdkruste. Kompatible Elemente passen hingegen gut in das Kristallgitter von mindestens einem der beteiligten Minerale. Beim Aufschmelzen bleiben sie weitgehend im festen Gestein zurück und bei der Kristallisation werden sie schnell aus der Schmelze entfernt. Kompatible Elemente befinden sich vor allem im Erdmantel und in primitiven, also unfraktionierten Magmen. Für jedes Spurenelement lässt sich ein Verteilungskoeffizient angeben, der als Verhältnis der Konzentration in einem Mineral zur Konzentration in der Schmelze definiert ist. Ist dieser Koeffizient kleiner als 1, ist das Element inkompatibel und wird in der Schmelze angereichert, ist er größer als 1, ist es kompatibel und wird bevorzugt in das Mineral eingebaut. Bei einem Verteilungskoeffizienten von 1 kommt es zu keiner Fraktionierung, was näherungsweise bei den Platingruppenelementen der Fall ist.

Es gibt zwei Eigenschaften, die ein Element inkompatibel machen können (Abb. 3.13). Zum einen können Ionen mit einem großen Radius (*large ion lithophile*, LIL) nicht in das Kristallgitter von Olivin, Pyroxen und so weiter eingebaut werden, da diese Minerale relativ dicht gepackt sind – sonst wären sie unter dem hohen Druck des Erdmantels nicht stabil. Zu dieser Gruppe zählen Kalium, Barium und Lithium. Manche dieser Elemente verhalten sich in einem Granitmagma etwas kompatibler.

Die zweite Gruppe inkompatibler Elemente hat ein hohes Ionenpotenzial (*high field strength elements*, HFSE), was bedeutet, dass sie zwar einen kleinen Radius, aber zugleich eine hohe Ladung haben. Ihrer Ladung entsprechend müssten diese Kationen im Kristallgitter von entsprechend vielen Anionen umgeben sein, was in den relativ dicht gepackten Mineralen nicht möglich ist. Zu diesen Elementen gehören Zirkonium, Titan, Niob, Uran und die Seltenerdelemente.

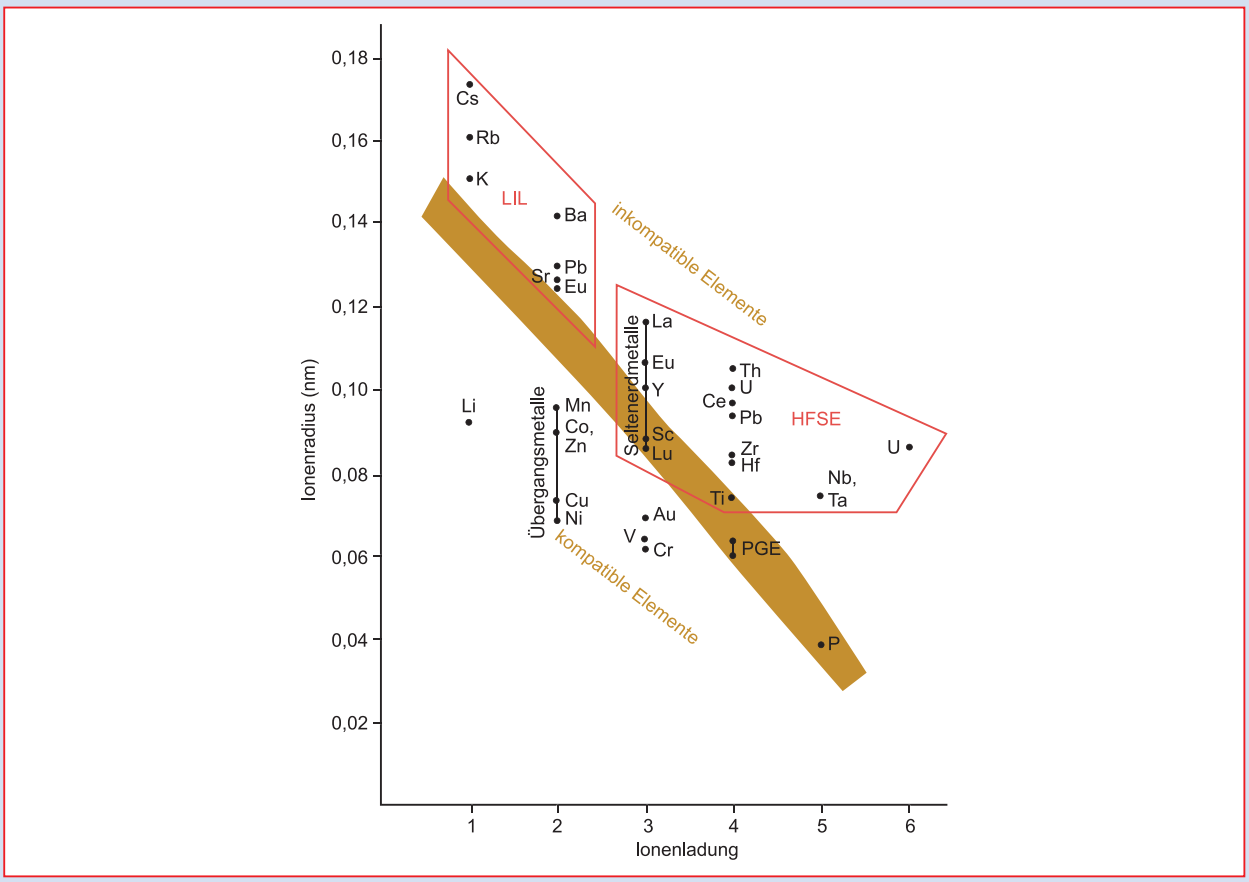


Abb. 3.13 Beim Aufschmelzen und bei der fraktionierten Kristallisation werden inkompatible Elemente in der Schmelze angereichert, kompatible Elemente abgereichert. Ob ein Element in das Kristallgitter der anwesenden Minerale eingebaut werden kann, also kompatibel ist, hängt in erster Linie vom Ionenradius und der Ionenladung ab. Inkompatibel sind vor allem große Ionen (*large ion lithophile*, LIL) und solche mit großer Feldstärke (*high field strength elements*, HFSE). Der braune Streifen markiert etwa die Grenze zwischen kompatibel und inkompatibel. Nach Okrusch & Matthes 2009.

Kasten 3.5 Redoxzustand, Redoxpotenzial und die Sauerstofffugazität

Viele Elemente kommen in mehreren Oxidationsstufen vor und die entsprechenden Ionen verhalten sich sehr unterschiedlich. Daher spielt der Redoxzustand eines Systems eine wichtige Rolle bei der Fraktionierung, nicht nur bei magmatischen, sondern auch in hydrothermalen Systemen. Generell ist ein System im Kontakt mit der Atmosphäre eher oxidiert, während das tiefe Innere der Erde eher reduziert ist. In einem Magma kann zum Beispiel Magnetit nur dann kristallisieren, wenn ein Teil des Fe^{2+} zu Fe^{3+} oxidiert wurde. Bei magmatischen und hydrothermalen Sulfidlagerstätten ist auch die Oxidationsstufe von Schwefel wichtig.
Während Sauerstoff in der Atmosphäre als gasförmiges O_2 enthalten ist, haben wir es im Inneren der Erde nicht mit freiem Sauerstoff zu tun. Fast alle Minerale, wie Oxide, Silikate, Karbonate und so weiter, enthalten Sauerstoff, ebenso Magma, Wasser, CO_2 und andere Fluide. Statt der Sauerstoffkonzentration (Sauerstoffpartialdruck) ist bei den dort herrschenden Bedingungen die Sauerstofffugazität fO_2 zu verwenden, eine Art thermodynamisch korrigierte Version der Konzentration, bei der die freie Energie der verschiedenen Phasen berücksichtigt ist.
Die Sauerstofffugazität eines Systems kann sich zum Beispiel durch metamorphe Reaktionen oder durch den Aufstieg eines Magmas in andere Gesteine verändern. Sobald eine Redoxreaktion abläuft, ist die Sauerstofffugazität auf einen festen Wert (in Abhängigkeit von der Temperatur) gepuffert, bis die Reaktion vollständig abgelaufen ist. In magmatischen und metamorphen Systemen besonders wichtig ist der Fayalit-Magnetit-Quarz-Puffer (FMQ), wobei Fayalit eine Komponente in Olivin ist.

$$Fe^{2+}{}_2SiO_4 + O_2 \leftrightarrow 2\ Fe^{2+}Fe^{3+}{}_2O_4 + 3\ SiO_2$$

Die Sauerstofffugazität magmatischer Systeme wird häufig als Differenz relativ zu dieser Reaktion als ΔfO_2(FMQ) angegeben. Einerseits wirkt sich die Sauerstofffugazität darauf aus, welche Minerale aus einem Magma kristallisieren, umgekehrt verändert die Kristallisation mancher Minerale auch die Sauerstofffugazität in der verbliebenen Schmelze (Markl et al. 2010).
Für den Redoxzustand von hydrothermalen Lösungen wird stattdessen meist das Redoxpotenzial Eh verwendet. Die Angabe bezieht sich auf die elektrochemische Reduktion beziehungsweise Oxidation relativ zur Standard-Wasserstoffelektrode. In wässrigen Lösungen können Metallionen durch Aufnahme oder Abgabe von Elektronen reduziert oder oxidiert werden und dadurch verschiedene Minerale ausgefällt oder aufgelöst werden. Aber auch das Wasser selbst kann als Quelle von Sauerstoff unter Freisetzung von H^+ dienen, was wiederum den pH-Wert verändert.

3.1.2 Entmischung von Magmen

Unter Umständen kann sich ein Magma in zwei unterschiedliche Schmelzen aufteilen, die nicht miteinander mischbar sind – vergleichbar mit Wasser und Öl. Das Phänomen der flüssigen Entmischung tritt sogar relativ häufig auf. Die glasig erstarrte Grundmasse von tholeiitischen Basalten besteht zum Beispiel oft aus zwei unterschiedlich gefärbten Komponenten: Tröpfchen aus dunklem Glas in einem hellen Glas. Das helle Glas hat die Zusammensetzung eines Granits, das dunkle Glas die eines eisenreichen Pyroxenits (Philpotts 1982).

Eine Mischungslücke zwischen zwei unmischbaren Schmelzen ist im Phasendiagramm in ◘ Abb. 3.15 dargestellt. Wenn das Magma eine bestimmte Zusammensetzung hat, trifft es bei der Abkühlung auf den sogenannten Solvus, an dem es zur Entmischung kommt. Zum selben Ergebnis führt die Vermischung zweier Magmen, die sich auf beiden Seiten der Mischungslücke befinden. Durch die Entmischung entsteht eine Emulsion aus zwei unterschiedlich zusammengesetzten Schmelzen. Die emulgierten Schmelztröpfchen haben eine andere Dichte als die übrige Schmelze und können sich entsprechend auf dem Boden oder unter dem Dach einer Magmakammer ansammeln. Oft blieb die entmischte Schmelze jedoch in Emulsion, bis der Pluton erstarrt war. In diesem Fall weisen lediglich Einschlüsse in Kristallen auf die Entmischung hin.

Die Entmischung von Magmen spielt bei der Entstehung von Lagerstätten eine große Rolle, weil es dabei zu einer sehr effektiven Fraktionierung bestimmter Elemente kommt. Neben einigen exotischen Beispielen, die uns hier nicht weiter interessieren, gibt es in natürlichen Magmen drei wichtige Mischungslücken:

1) Silikat – Eisenoxid,
2) Silikat – Sulfid,
3) Silikat – Karbonatit.

Die erste Mischungslücke betrifft Basaltmagmen, die dem tholeiitischen Fraktionierungstrend folgen, bei dem es in der Schmelze zu einer starken Anreicherung von Eisen kommt. Die Größe der Mischungslücke und damit die Zusammensetzung der beiden Schmelzen hängt vom Sauerstoffgehalt und dem Gehalt an Phosphor, Titan und Eisen ab. Aus Experimenten wissen wir, dass sich im Extremfall eine Schmelze entmischt, die zu Magnetit und Apatit erstarrt, während der Rest etwa die Zusammensetzung eines Diorits hat. Ein weiteres Beispiel ist die bereits genannte Entmischung in der Grundmasse tholeiitischer Basalte, wo die eisenreiche Schmelze immerhin einen nennenswerten Silikatgehalt hat. Auch in der Skaergaard-Intrusion (▶ Abschn. 3.3) kam es zur Entmischung einer eisenreichen Schmelze, die jedoch in Emulsion blieb und daher nur in Einschlüssen in den Kristallen nachgewiesen werden kann. Möglicherweise spielt diese Entmischung bei der Entstehung von Kiruna-Typ-Eisenlagerstätten (▶ Abschn. 3.6) eine Rolle. In alkalinen Magmen könnte eine ähnliche Entmischung zur Bildung von Phoscorit (▶ Abschn. 3.10.1) führen.

Kasten 3.6 Gediegen Eisen in Basalten

Selbst Eisen, das bekanntlich leicht rostet, kommt in seltenen Fällen auf der Erde in elementarer Form vor. Am bekanntesten ist gediegen Eisen (◘ Abb. 3.14) in Basalten von der Diskoinsel (Grönland), wo metergroße Eisenblöcke mit bis zu 22 t Gewicht gefunden wurden. Millimetergroße Eisenkügelchen – erstarrte Schmelztropfen – sind in den dortigen Laven relativ häufig, die größeren Gebilde sind Akkumulationen von abgesunkenen Tropfen. Genau genommen handelt es sich um natürlichen Stahl mit hohem Kohlenstoffgehalt, der winzige Einschlüsse weiterer stark reduzierter Minerale wie Fayalit (Fe_2SiO_4) und Wüstit (FeO) enthält.

Die Zusammensetzung der Basalte wird als ursprünglich tholeiitisches Magma erklärt, das 15–40 % kohlenstoffreichen Tonstein assimiliert hat (Ulff-Møller 1990). Das passierte wohl in einer Magmakammer, von deren Boden sich Tonsteinbruchstücke lösten, die im Magma auftrieben und sehr schnell aufgeheizt wurden. Dabei gaben sie erst H_2O und CO_2, bei zunehmender Hitze CH_4, H_2 und CO ab. Flüssigkeitseinschlüsse in Olivin haben gezeigt, dass CH_4 und H_2 das Fluid des Basalts dominierten (Solovova et al. 2002). Dieses Fluid konnte einen Teil des im Magma enthaltenen Fe^{2+} zu elementarem Eisen reduzieren.

In der Nähe von Kassel wurden im Steinbruch Bühl bei Weimar mehrere Kilogramm schwere Eisenklumpen im Basalt gefunden. Hier ist ein Braunkohleflöz für die Reduktion des Eisens verantwortlich.

Abb. 3.14 Gediegen Eisen in Basalt. Bühl bei Kassel. © F. Neukirchen / Mineralogische Sammlungen der TU Berlin.

Von größerer Bedeutung ist für uns die Entmischung zwischen Silikat- und Sulfidschmelze. Bei basischen Magmen passiert das häufig, bereits ein Schwefelgehalt von 0,1 % kann ausreichen, um die Zusammensetzung während der fraktionierten Kristallisation an den Solvus der Mischungslücke zu bringen. Die Sulfidschmelze hat grob die Zusammensetzung FeS und erstarrt daher überwiegend zu Pyrrhotin. Bei der Entmischung fraktionieren – soweit sie in der Schmelze vorhanden sind – Elemente wie Kupfer, Nickel, Kobalt, Gold und Platin (bzw. chalkophile und siderophile Elemente, ▶ Abschn. 1.20) effektiv in die Sulfidschmelze. Dies ist der bedeutendste Prozess für die Entstehung von Nickel- und Platinlagerstätten (▶ Abschn. 3.3.2), außerdem sorgt er bei manchen magmatisch-hydrothermalen Lagerstätten zu einer ersten Anreicherung (▶ Abschn. 4.4).

Für Elemente wie Platin, die nur in geringer Menge im Magma vorhanden sind, aber stark in die entmischte Schmelze fraktionieren, spielt neben dem Verteilungskoeffizienten ein weiterer Faktor eine Rolle: der »R-Faktor«. Er beschreibt das Mengenverhältnis zwischen Silikatmagma und damit im Gleichgewicht stehendem Sulfidmagma. Wenn wenig Sulfidmagma mit viel Silikatmagma austauschen konnte, werden Elemente wie Platin in der Sulfidschmelze zu besonders hohen Konzentrationen angereichert.

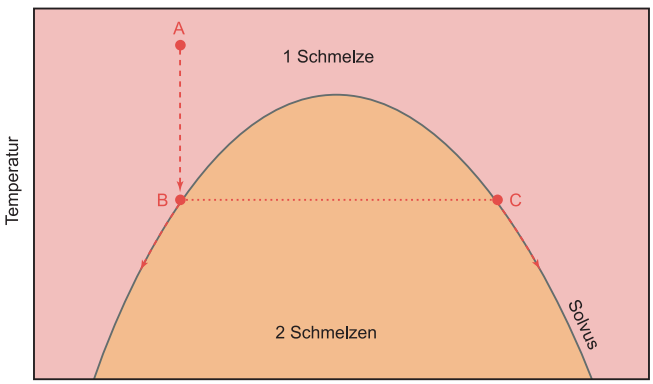


Abb. 3.15 Schematische Darstellung einer Mischungslücke zwischen zwei unmischbaren Schmelzen in Abhängigkeit von der Temperatur. Ein Magma der Zusammensetzung A trifft beim Abkühlen auf den sogenannten Solvus der Mischungslücke (B). Hier entmischen Schmelztröpfchen der Zusammensetzung C. Da die Mischungslücke bei abnehmender Temperatur größer wird, kommt es beim weiteren Abkühlen zu einer kontinuierlichen Fraktionierung zwischen den beiden unmischbaren Schmelzen. Ihre jeweilige Zusammensetzung verändert sich entlang des Solvus. Alternativ kann die Entmischung ausgelöst werden, indem zwei Magmen, die sich auf unterschiedlichen Seiten der Mischungslücke befinden, miteinander vermischt werden.

Eine nennenswerte Lagerstätte entsteht vor allem, wenn die Entmischung der Sulfidschmelze relativ früh während der fraktionierten Kristallisation des ursprünglichen Magmas passiert. Nickel ist ein sehr kompatibles Element und wird daher bei der fraktionierten Kristallisation schnell aus der Schmelze entfernt. Der Gehalt an Platingruppenelementen verändert sich zwar bei der fraktionierten Kristallisation nur minimal, aber mit fortgesetzter Fraktionierung verringert sich auch die Schmelzmenge und damit das PGE-Budget, das von der Sulfidschmelze »aufgesaugt« werden kann.

Die Löslichkeit von Schwefel in Silikatmagma hängt nicht nur von der Temperatur ab, sondern auch vom Redoxzustand (Sauerstofffugazität) und vom FeO-Gehalt der Schmelze. Entsprechend können neben der Abkühlung auch andere Prozesse eine Entmischung auslösen. Eine einfache Möglichkeit ist die Kontamination mit externem Schwefel. Viele Sedimente haben einen nennenswerten Schwefelgehalt. Wenn diese vom basischen Magma aufgeschmolzen und damit vermischt werden, kann die Schwefelsättigung leicht überschritten werden. Unter Umständen kann auch die Vermischung zwischen zwei unterschiedlichen Magmen zu einer Zusammensetzung führen, die sich genau im Feld der Entmischung befindet. Schließlich kann die Entmischung auch durch die Kristallisation einer FeO-reichen Phase wie Magnetit ausgelöst werden.

Die dritte Mischungslücke tritt vor allem bei alkalireichen und quarzuntersättigten Magmen auf. Wenn diese einen sehr hohen CO_2-Gehalt haben, kann es zur Entmischung einer Karbonatschmelze (Karbonatit, ▶ Abschn. 3.10) kommen.

Kasten 3.7 Ophiolithe

Ein Ophiolith ist ein Stück ozeanischer Lithosphäre (also ozeanische Kruste samt des darunter »klebenden« lithosphärischen Mantels), das sich auf einen Kontinent »verirrt« hat. Erst in den 1960er-Jahren, als man die Entstehung neuer ozeanischer Kruste an den Mittelozeanischen Rücken verstand, wurde klar, was es mit der typischen Abfolge von Gesteinen, die aus den Alpen bekannt war, auf sich hat. Allerdings wissen wir inzwischen, dass die wenigsten Ophiolithe wirklich an Mittelozeanischen Rücken entstanden sind, doch lassen wir diese neue Erkenntnis für einen Moment beiseite.

Die genaue Gesteinsabfolge, die einen Ophiolith ausmacht, wurde mehrfach umdefiniert, weil sie nicht in allen Fällen komplett ist. In der modernen Auffassung besteht sie von oben nach unten aus:

1) Tiefseesedimenten,
2) Basalt in Form von Kissenlaven,
3) Basalt als Gangkomplex,
4) Gabbros, mit Kristallkumulaten an der Basis,
5) Mantelgestein (Peridotit, eventuell zu Serpentinit umgewandelt).

Diese Gesteine spiegeln die Prozesse an Mittelozeanischen Rücken wieder (◘ Abb. 3.16). Dabei handelt es sich um regelrechte Hochgebirge in der Tiefsee, in die ein System von Grabenbrüchen eingeschnitten ist. Im Graben entsteht durch aufsteigenden und erstarrenden Basalt kontinuierlich neue ozeanische Kruste, die wie ein Fließband mehrere Zentimeter pro Jahr von dieser Naht wegbewegt wird. Der Erdmantel wird dabei mitgezogen, was in der Asthenosphäre unter dem Graben zu einem Aufströmen von heißem Material führt. Durch die Druckentlastung wird das Mantelgestein zu etwa 20 % aufgeschmolzen. Die Schmelze mit der Zusammensetzung eines Basalts steigt auf, zurück bleibt ein an dieser Komponente abgereicherter, verarmter Mantel (typischerweise ein Harzburgit). Je weiter sich die junge Kruste vom Mittelozeanischen Rücken wegbewegt und dabei abkühlt, desto dicker ist auch der darunter »klebende« starre lithosphärische Mantel.

In der unteren Kruste unter den Mittelozeanischen Rücken sammelt sich das aufsteigende Magma in Magmakammern an, die zum Teil zu einem Pluton erstarren. Entsprechend besteht der untere Teil der ozeanischen Kruste aus Gabbro. Bei der Kristallisation dieser Plutone können sich die früh gebildeten Kristalle auf dem Boden der Magmakammer ansammeln. Dabei handelt es sich um dieselben Minerale, die auch den Erdmantel aufbauen, sodass diese Kristallkumulate eine ähnliche Zusammensetzung wie dieser haben.

Der mittlere Teil der ozeanischen Kruste ist der sogenannte Gangkomplex, der fast nur aus parallelen Basaltgängen besteht: Durch Dehnung sind immer wieder Spalten aufgerissen, durch die Magma weiter aufsteigen konnte. Schließlich trat der Basalt am Meeresgrund auf. Im Kontakt mit dem Meerwasser wird die Schmelze an ihrer Oberfläche zu einer glasigen Hülle abgeschreckt, während weiterhin flüssige Schmelze nachfließt. Es bildet sich ein lavagefülltes Kissen, das wie ein Luftballon immer größer wird, bevor es von der Spalte wegkullert und weiter abkühlt, während an der Spalte ein neues Kissen entsteht. Entsprechend besteht der oberste Teil der ozeanischen Kruste überwiegend aus Kissenlaven. Mit der Zeit lagern sich auf diesen noch Tiefseesedimente ab.

Als sich die Theorie der Plattentektonik durchsetzte, hielt man Ophiolithe erst einmal für typische Abbilder der Prozesse an Mittelozeanischen Rücken. Heute wissen wir allerdings, dass die meisten Ophiolithe stattdessen im Zusammenhang mit Subduktionszonen entstanden sind. Auch bei diesen kann es zu einer starken Dehnung kommen, die sich üblicherweise vor allem hinter dem Vulkanbogen im sogenannten Backarc bemerkbar macht. An einer Art Miniaturversion eines Mittelozeanischen Rückens wird dort ebenfalls neue ozeanische Kruste gebildet. Noch stärker ist die Dehnung während der Initiation einer neuen innerozeanischen Subduktionszone, bevor der normale Inselbogenvulkanismus einsetzt (◘ Abb. 3.17). Auf der

▼

einen Seite der neuen Plattengrenze sinkt die Kruste ab, dabei »rollt« die Plattengrenze zurück und die andere Platte wird so stark gedehnt, dass hier neue Kruste gebildet wird. Später ist diese neue Kruste dann typischerweise das »Forearc« zwischen Tiefseerinne und Vulkanbogen, der »normale« Vulkanismus setzt aber erst ein, sobald die Platte eine Tiefe von etwa 100 km erreicht hat, wo es zu Entwässerungsreaktionen kommt. Die entsprechenden Ophiolithe werden als Supra-Subduktionszonen-Ophiolithe (SSZ) bezeichnet. Die meisten großen Ophiolithkomplexe gehören offensichtlich zu diesem Typ. Das liegt wohl daran, dass der Zusammenhang mit einer Subduktionszone es wesentlich wahrscheinlicher macht, dass sich ein zusammenhängendes Stück der ozeanischen Lithosphäre sozusagen auf einen Kontinent verirrt. Der einfachste Prozess dazu ist die Kollision eines Inselbogens mit einem passiven Kontinentalrand. Da die kontinentale Kruste aufgrund ihrer geringen Dichte nicht wirklich subduziert werden kann, wird fast zwangsläufig ein Stück ozeanische Lithosphäre auf den Rand des Kontinents geschoben (»obduziert«), bevor die Bewegung an dieser Stelle aufhört.

Ein etwas anderer Fall sind die alpinen Ophiolithe, wie sie in den Alpen und ganz ähnlich auch in anderen Gebirgen zu finden sind, wo sie die Nähte zwischen den beiden kollidierten Kontinenten nachzeichnen. Hier ist ozeanische Lithosphäre zum Teil während der Kollision erst in große Tiefe versenkt und zu metamorphen Hochdruckgesteinen umgewandelt worden, bevor diese in der Naht als Gesteinsdecke wieder aufstiegen.

Ein dritter Typ sind Ophiolithe an aktiven Kontinentalrändern. Im Akkretionskeil einer Subduktionszone können sich auch ganze Späne ozeanischer Lithosphäre ansammeln, die hier typischerweise stark deformiert sind.

Neben podiformen Chromitlagerstätten in den Mantelgesteinen gibt es in Ophiolithen auch Zypern-Typ-VMS-Lagerstätten (▶ Abschn. 4.16.1), die sich in den Basalten befinden und in denen vor allem Kupfer abgebaut wird. Außerdem kann es in den Tiefseesedimenten Manganlagerstätten geben (▶ Abschn. 5.5). Bei der Verwitterung der Mantelgesteine in den Tropen können Nickel-Laterite entstehen (▶ Abschn. 5.11.2).

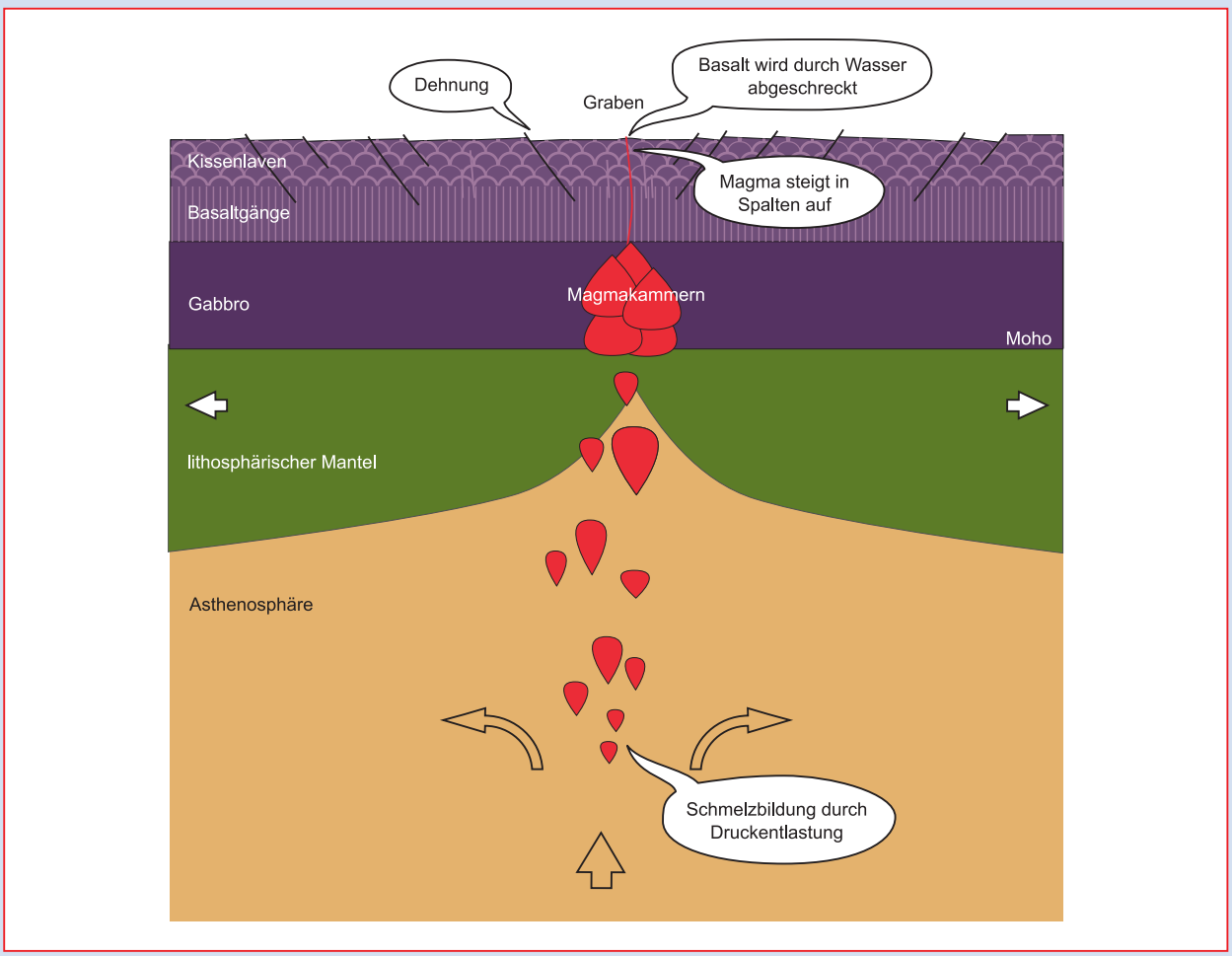


Abb. 3.16 Mittelozeanische Rücken sind konstruktive Plattengrenzen, an denen neue ozeanische Kruste entsteht. Deren Aufbau spiegelt die dort ablaufenden Prozesse wider.

▼

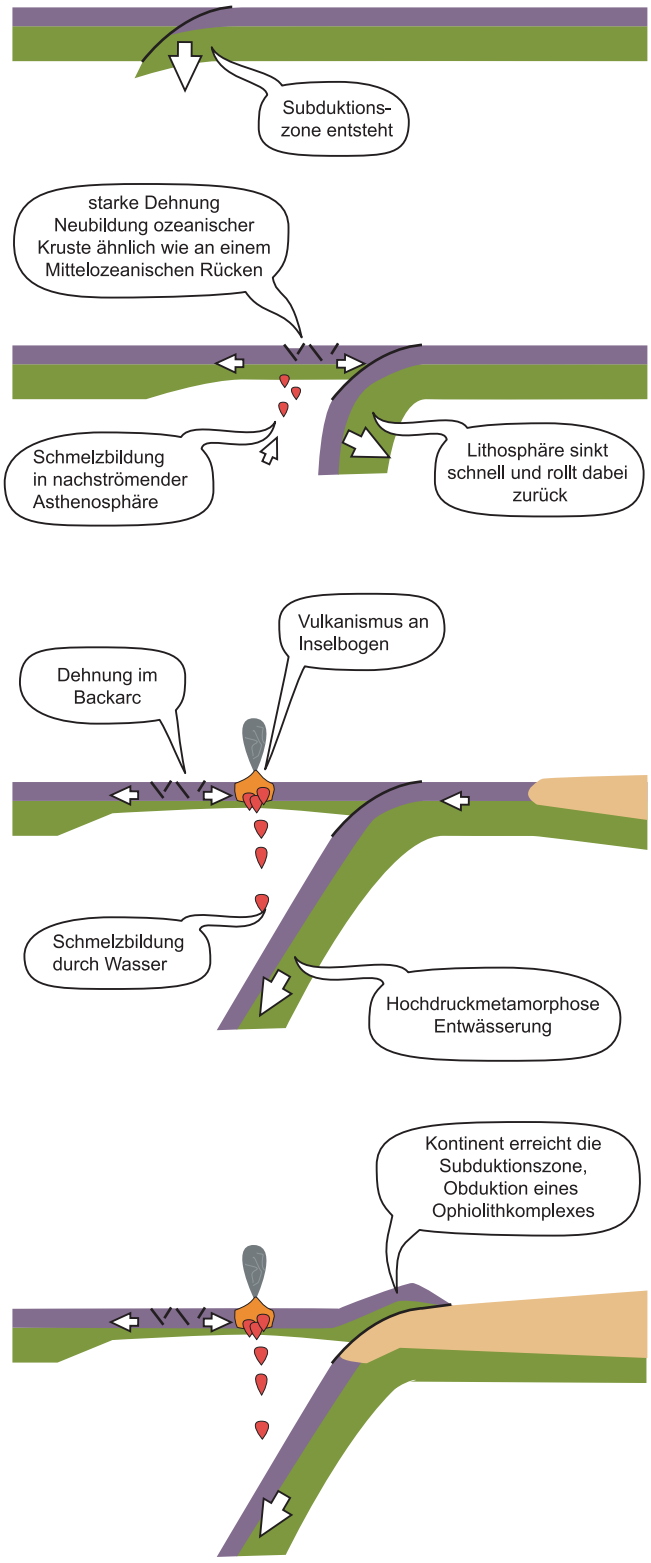


Abb. 3.17 Viele Ophiolithe sind zwar typische ozeanische Lithosphäre, entstanden in der Regel aber trotzdem nicht an einem Mittelozeanischen Rücken, sondern während der Neubildung einer innerozeanischen Subduktionszone. Dies kann anfangs mit einem schnellen Zurückrollen der Subduktionszone einhergehen, was in der oberen Platte zu starker Dehnung und zur Neubildung ozeanischer Kruste führt. Erst später bildet sich der übliche Inselbogenvulkanismus aus. Der Ophiolith wird obduziert, sobald ein Kontinent die Subduktionszone erreicht.

3.2 Podiforme Chromitlagerstätten in Ophiolithen

Der zweitwichtigste Lagerstättentyp für Chrom sind die sogenannten podiformen Chromitlagerstätten, die in Ophiolithen zu finden sind, also in Stücken ozeanischer Lithosphäre (▶ Kasten 3.7). Typisch sind linsenförmige (»podiforme«) Gesteinskörper, die vor allem aus Chromit (▶ Kasten 3.8) bestehen, zusammen mit Olivin oder Serpentin und vereinzelt anderen Mineralen. Das chromitreiche Gestein wird als Chromitit bezeichnet. Diese Linsen sind fast immer von Dunit (einem Gestein, das zu mehr als 90 % aus Olivin besteht) umgeben. Sie befinden sich typischerweise im Mantelgestein knapp unterhalb der Moho (der Grenze zwischen Mantel und Kruste). Es gibt auch einige innerhalb von Duniten, die als Kristallkumulate der Gabbros interpretiert werden und sich demnach oberhalb der Moho befinden.

Zwei unterschiedliche Gefüge sind für das Erz typisch. Das sogenannte »Leopardenerz« (◘ Abb. 3.18) besteht aus runden, mehrere Millimeter großen Aggregaten von Chromitkristallen in einer hellen Dunitmatrix (oder in Serpentinit). Im Gegensatz dazu besteht das »Kokarden-« oder »Ringelerz« (◘ Abb. 1.8) aus hellen Dunitkugeln, die ringförmig aus einer dunklen Matrix aus Chromit und Olivin umgeben sind. Manchmal gibt es auch Dunitschichten mit fein verteiltem Chromit.

Manche podiformen Chromitlagerstätten enthalten auch Metalle der Platingruppenelemente (PGE). In der Regel sind vor allem Osmium, Iridium und Ruthenium angereichert, vereinzelt stattdessen Rhodium, Platin und Palladium. Diese Metalle kommen als natürliche Legierung, als Sulfide, Sulfosalze und andere PGE-Minerale vor, und zwar in Form winziger Einschlüsse im Chromit sowie als winzige Minerale in den Zwickeln zwischen Mineralkörnern der Matrix.

Die meisten podiformen Chromitlagerstätten sind klein und schon nach kurzem Abbau erschöpft. Dafür enthalten manche Ophiolithe sehr viele dieser kleinen Vorkommen, die allerdings leider nicht leicht aufzuspüren sind. Viele Vorkommen gibt es in den unzähligen Ophiolithen der ehemaligen Tethys, des bei der alpinen Gebirgsbildung verschwundenen Ozeanes: auf dem Balkan, in der Türkei und Zypern und im Iran. Weitere Vorkommen gibt es auf den Philippinen, auf Neukaledonien, in Japan, auf Kuba, in Pakistan, im Sudan, in Kanada, in den USA, in Norwegen, auf den Shetland-Inseln, in Australien, Russland und Kasachstan.

Ungewöhnlich große Vorkommen wie die Lagerstätte »40 Jahre Kasachische Sowjetrepublik« gibt es im Südural im Kepirsai-Ophiolith (Melcher et al. 1997, Distler et al. 2008). Diese Lagerstätten machen Kasachstan mit etwa 15 % der Weltproduktion immerhin zum zweitgrößten Chromproduzenten nach Südafrika. Diese Vorkommen weisen zugleich auch hohe Gehalte der Platingruppenelemente Iridium, Osmium und Ruthenium auf.

Mit einer ganzen Reihe von widersprüchlichen Modellen wurde versucht, die Entstehung dieser Lagerstätten zu erklären. Die meisten Forscher gehen heute davon aus, dass sie beim Aufstieg von Basalt oder ähnlichen Mantelschmelzen durch den oberen Erdmantel entstehen.

Abb. 3.18 Chromit (»Leopardenerz«). Von Goleman (Türkei). © F. Neukirchen / Mineralogische Sammlungen der TU Berlin.

Vereinfacht könnten wir uns vorstellen, dass in den Zufuhrkanälen, in denen Basaltschmelze zu den Mittelozeanischen Rücken aufsteigt, bereits Olivin und Chromit kristallisieren. Diese sammeln sich in winzigen Magmakammern an, während der größte Teil der Schmelze weiter aufsteigt. Später wird dieser Teil des Mantels durch die Abkühlung der Lithosphäre Teil des lithosphärischen Mantels.

So einfach ist es dann aber doch nicht. Zum einen müsste überwiegend Olivin und nur wenig Chromit kristallisieren, zum anderen kristallisiert in normaler Basaltschmelze eher ein Chromspinell (mit höherem Al-Gehalt) als Chromit. Entsprechend muss das einfache Modell modifiziert werden. Vorgeschlagen wurde etwa, dass die Mischung unterschiedlicher Magmen von Bedeutung sei (Ballhaus 1998). Viele Forscher denken hingegen eher an eine Reaktion zwischen der aufsteigenden Schmelze und dem angrenzenden Gestein des Mantels (Harzburgit). Der Pyroxen des Mantels wird dabei von der Schmelze aufgelöst, der Harzburgit entlang des Aufstiegsweges also in Dunit (aus residualem Olivin) verwandelt (Prichard et al. 2008, Caran et al. 2010). Gleichzeitig spielt wohl ein hoher Wassergehalt in der Schmelze eine Rolle (Matveev & Ballhaus 2002, Büchl et al. 2004, Distler et al. 2008), was zwar für Basalte untypisch ist, aber im Zusammenhang mit Supra-Subduktionszonen-Ophiolithen (▶ Kasten 3.7) nicht verwundert. Außerdem könnte die typische Zusammensetzung der Chromite dafür sprechen, dass wir es nicht mit normalem Basalt, sondern mit Boninit zu tun haben. Dieses basaltähnliche Gestein ist typisch für junge Subduktionszonen, in denen noch heiße Lithosphäre versenkt wird (Caran et al. 2010).

Diese Prozesse können offensichtlich auch zu einer Anreicherung der Platingruppenelemente führen. Die Kristallisation der PGE-Minerale wird dann möglicherweise indirekt durch die Chromitkristallisation ausgelöst (Prichard et al. 2008). Mehr über Chromit und den Zusammenhang mit PGE erfahren wir in ▶ Abschn. 3.3.2.

Kasten 3.8 Chromit

Das Mineral Chromit, $(Fe^{2+}, Mg)(Cr, Al)_2O_4$, ist das einzige Erzmineral für Chrom. Es gehört zur Spinellgruppe, einer Gruppe von Oxidmineralen mit einer bestimmten Struktur, wobei es weitgehend Mischungsreihen zwischen den theoretischen Endgliedern gibt. Spinell (im engeren Sinn), $MgAl_2O_4$, ist ein Edelstein, der in metamorphen Gesteinen vorkommt. Der Chromspinell ($MgAl_2O_4$ mit etwas Cr und Fe), der (bei moderatem Druck) im Peridotit des Erdmantels enthalten ist, hat einen deutlich geringeren Chromgehalt als Chromit. Magnetit ($Fe^{2+}Fe^{3+}{}_2O_4$) und Ulvöspinell ($TiFe^{2+}{}_2O_4$) gehören ebenfalls zur Spinellgruppe. Chromit enthält meist 45–55 % Cr_2O_3.
Bei der Kristallisation einer Schmelze hängt die Zusammensetzung des gebildeten Spinells (im weiteren Sinn) von der Zusammensetzung der Schmelze und von Faktoren wie Druck, Temperatur und Sauerstofffugazität zusammen.
Chromit kommt zum einen in podiformen Chromitlagerstätten, zum anderen in Layered Mafic Intrusions vor. Der Bushveld-Komplex in Südafrika (▶ Abschn. 3.3.3) ist mit Abstand das größte Vorkommen.
Je höher der Chromgehalt, desto besser ist das Erz für die Erzeugung von chromgehärtetem rostfreiem Stahl. Erz mit einem niedrigen Chromgehalt wird hingegen als Rohstoff für die chemische Industrie verwendet, die daraus verschiedene Chromate erzeugt. Aus Chromiterz mit hohem Aluminiumgehalt werden feuerfeste Materialen (▶ Abschn. 7.10) wie Schamottsteine hergestellt.

3.3 Layered Mafic Intrusions (LMI)

Bei Layered Mafic Intrusions (LMI, »geschichtete mafische Intrusionen«, im Deutschen wird jedoch durchweg der englische Begriff verwendet) handelt es sich zunächst um nichts anderes als um sehr große Plutone mit basischem Magma. Der Pluton ist jedoch nicht zu einem homogenen Gabbro erstarrt, sondern hat sich zu unterschiedlich zusammengesetzten Lagen entwickelt, die zum Teil an Sedimentschichten erinnern. Dieses Layering betrifft sowohl den kleinen Maßstab, etwa mit einer ständigen Wiederholung im Dezimeterabstand (»rhythmisches Layering«), als auch die systematische Variation im großen Maßstab. Zum Teil können einzelne Lagen über mehr als 100 km hinweg verfolgt werden.

Mafisch werden magmatische Gesteine wie zum Beispiel Gabbro und Norit genannt, die zu einem relativ geringen Teil aus den hellen, sogenannten felsischen Mineralen Quarz, Feldspat und Foiden bestehen. Sie haben einen entsprechend hohen Anteil an anderen Mineralen, die überwiegend dunkel sind und Mafite genannt werden. Dem gegenüber stehen die **felsischen** Magmatite wie Granit. Gesteine mit mehr als 90 % Mafiten werden als **ultramafisch** bezeichnet, Beispiele sind Pyroxenit und Peridotit. Die Begriffe mafisch und basisch beziehungsweise ultramafisch und ultrabasisch entsprechen sich grob, was am geringen SiO_2-Gehalt von Olivin liegt. Ein Pyroxenit enthält hingegen deutlich mehr SiO_2 und wäre demnach genau genommen intermediär, es handelt sich jedoch nicht um die Zusammensetzung einer Schmelze, sondern um ein Kumulat eines (ultra-)basischen Magmas.

Die Lagen bestehen weitgehend aus denselben Mineralen wie ein durchschnittlicher Gabbro, nur in stark wechselnden Anteilen. Sie sind daher mit Gesteinsnamen wie Pyroxenit, Peridotit, Anorthosit und so weiter anzusprechen.

Aber nicht nur der jeweilige Anteil der Minerale ändert sich (modales Layering), sondern auch die Zusammensetzung der Minerale. So sind frühe Olivine und Pyroxene sehr Mg-reich, spätere werden immer Fe-reicher. Im Plagioklas nimmt der Ca-Gehalt (Anorthit) ab, der Na-Gehalt (Albit) zu. Dieses unsichtbare Layering (kryptisches Layering) betrifft letztlich auch die chemische Zusammensetzung des jeweiligen Gesteins.

Manche dieser Lagen sind wirtschaftlich interessant. So gibt es Lagen, die fast ausschließlich aus Chromit (siehe ▶ Kasten 3.8) bestehen. Diese werden auch **»stratiforme Chromitlagerstätten«** genannt. Die mit Abstand wichtigsten Vorkommen von Chromit befinden sich im Bushveld-Komplex in Südafrika (▶ Abschn. 3.3.3), aus dem fast die Hälfte der weltweiten Chromproduktion stammt. Nennenswerte Vorkommen gibt es auch in vielen anderen Intrusionen, etwa in Simbabwe (Great Dyke, ▶ Abschn. 3.3.4), Madagaskar, USA (Stillwater), Finnland (Kemi), Indien, Russland und Brasilien.

Reef (Riff) hat in diesem Zusammenhang nichts mit Korallen zu tun. Gemeint sind harte Gesteinsschichten mit hohem Gehalt an Edelmetallen.

In manchen Lagen ist Platin zusammen mit anderen Platingruppenelementen (PGE) angereichert. In einigen Fällen sind das Chromitlagen, wie der UG2-Chromitit im Bushveld-Komplex. In anderen Fällen sind das Pyroxenite oder andere (ultra-)mafische Gesteine, wie das Merensky-Reef im Bushveld-Komplex und das J-M-Reef im Stillwater-Komplex. Diese **stratiformen PGE-Lagerstätten** werden im Englischen als **»Reef-Type«** bezeichnet. Ein zweiter Typ von Platinlagerstätten ist der **Kontakt-Typ**, der am Kontakt der mafischen Intrusion zum Nebengestein auftreten kann. Zu diesem Typ zählt das Platreef im nördlichen Teil des Bushveld-Komplexes.

Der Bushveld-Komplex soll etwa 75 % der bekannten Platinressourcen der Erde enthalten. Zwei weitere mafische Intrusionen, Great Dyke (Simbabwe) und Norilsk (Russland), enthalten bis auf wenige Prozent den Rest.

Tab. 3.1 Überblick über die bekanntesten Layered Mafic Intrusions.

Name	Lokalität	Alter	Fläche (km²)
Bushveld	Südafrika	Präkambrium	66 000
Dufek	Antarktis	Jura	50 000
Duluth	Minnesota, USA	Präkambrium	4700
Stillwater	Montana, USA	Präkambrium	4400
Muskox	NW Terr., Kanada	Präkambrium	3500
Great Dyke	Simbabwe	Präkambrium	3300
Sudbury	Ontario, Kanada	Präkambrium	1100
Kiglapait	Labrador, Kanada	Präkambrium	560
Skaergaard	Ostgrönland	Eozän	100

Es gibt auch Lagen mit lohnenden Gehalten an Nickel- und Kupfersulfiden. Der Sudbury-Komplex (Kanada, ▶ Abschn. 3.3.5) und Norilsk (Russland) sind die bedeutendsten Nickellagerstätten überhaupt, wichtig sind auch Pechenga (Russland) und Jinchuan (China).

Schließlich kann es Lagen aus überwiegend Magnetit (Titanomagnetit) oder Ilmenit geben, die nicht nur Eisen und Titan, sondern auch recht große Mengen Vanadium enthalten. Mit der 2 m dicken Main Magnetite Layer ist auch hier der Bushveld-Komplex zu nennen, der damit auch zu den bedeutendsten Vanadiumlagerstätten zählt. Weitere Beispiele sind zwei Intrusionen am Emei Shan in China, Chineyskoye in Russland sowie Stillwater und Duluth in den USA.

Layered Mafic Intrusions gibt es in den verschiedensten Größen und Formen (◘ Tab. 3.1). Typischerweise ist jedoch die horizontale Ausdehnung wesentlich größer als die vertikale. Die jeweilige Form wird mit Begriffen wie »scheibenförmig« (bzw. »sillförmig«), »tellerförmig«, »trichterförmig«, »kanuförmig« umschrieben.

Mit Abstand am gewaltigsten ist der Bushveld-Komplex in Südafrika. Sein Magmenvolumen erreicht eine Größenordnung, wie man sie auf Kontinenten sonst nur von Flutbasaltprovinzen wie den Dekkan-Trapps in Indien kennt. Die meisten Layered Mafic Intrusions sind deutlich kleiner, kommen aber interessanterweise oft zusammen mit gleich alten Flutbasalten vor. Die Bildung dieser gewaltigen Mengen an basaltischem Magma in einem geologisch kurzen Zeitraum wird in der Regel durch das Aufsteigen eines Manteldiapirs gedeutet. Beim Aufstieg des Manteldiapirs wird dessen Kopf breiter und nimmt die Form eines Pilzes an. Wenn dieser Kopf auf die Kruste trifft, kommt es kurzfristig zu einer extrem starken Schmelzbildung. Erst später folgt der »normale« Hotspot-Magmatismus. Ein Manteldiapir kann auch die Bildung eines kontinentalen Grabens auslösen. Anders herum führen Dehnung und die Bildung eines Grabensystems darunter zu einem Aufsteigen in der Asthenosphäre und einem ganz ähnlichen Magmatismus. So werden einige der Intrusionen als Grabensysteme gedeutet. Alle Layered Mafic Intrusions haben etwas mit Hotspots oder Gräben oder beidem zu tun. Die einzige Ausnahme ist der Sudbury-Komplex (▶ Abschn. 3.3.5) in Kanada, bei dem es sich um einen Meteoritenkrater handelt. Auffällig ist, dass die meisten größeren Layered Mafic Intrusions bereits im Präkambrium entstanden sind.

Flutbasalte sind das Ergebnis von außergewöhnlich starkem basischem Magmatismus auf einem Kontinent. In geologisch gesehen sehr kurzer Zeit wurde dabei eine gewaltige Fläche – im Fall der Dekkan-Trapps (Indien) von der Größe Spaniens – Lavastrom für Lavastrom unter einer Hunderte Meter dicken Basaltschicht begraben. Die Lava wurde an Spalten gefördert und die einzelnen Ströme flossen oft mehrere Hundert Kilometer weit. Weitere Beispiele sind die Karoo-Basalte (Südafrika), Paraná-Etendeka (Brasilien und Namibia), die Sibirischen Trapps (Russland) und die Emeishan-Trapps (China).

Die genaue Zusammensetzung des ursprünglichen Magmas und die weitere Entwicklung durch Fraktionierung lassen sich nur schwer rekonstruieren. Prinzipiell entspricht die Zusammensetzung der jeweiligen Lagen nie der Zusammensetzung einer flüssigen Schmelze, stattdessen haben wir es mit Kristallkumulaten zu tun (◘ Abb. 3.19). Nach der einfachsten Vorstellung sinken im Magma wachsende Kristalle aufgrund ihrer höheren Dichte auf den Boden der Magmakammer ab. Dort sammelt sich ein Kristallbrei an, mit wenig Schmelze in den Zwischenräumen, die erst bei weiterer Abkühlung erstarrt. Zwischenzeitlich kann der Matsch kompaktieren, wobei ein Teil der verbliebenen Schmelze herausgequetscht wird. Das Gestein besteht also aus zu unterschiedlichen Zeiten aus von unterschiedlichen Schmelzen kristallisierten Mineralen. Zu allem Überfluss kommt es häufig zu einer nachträglichen Rekristallisation (McBirney 2009), sodass nicht einmal das Gefüge mit Sicherheit interpretiert werden kann. Das bloße Absinken von Kristallen kann das Layering nicht erklären, eine Reihe weiterer Prozesse wird weiter unten vorgestellt. Die meisten Kristalle »regnen« jedenfalls nicht aus einem großen Volumen ab, sondern kristallisieren bereits nahe des Bodens, des Dachs und der Seitenränder, wo es kühler ist.

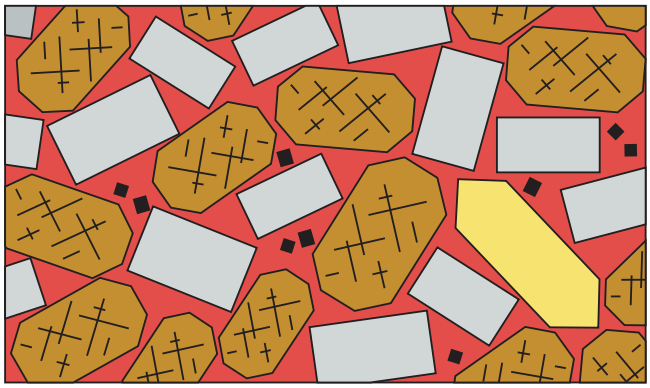


Abb. 3.19 Das typische Kumulatgefüge entwickelt sich aus einem Brei aus Kristallen (grau: Plagioklas, braun: Pyroxen, gelb: Olivin, schwarz: Chromit) und Schmelze (rot). Beim weiteren Abkühlen kristallisiert die in den Zwischenräumen vorhandene Schmelze. Dies geschieht durch fortgesetztes Wachstum der bereits vorhandenen Kristalle und durch Wachstum neuer Kristalle, die häufig so groß sind, dass sie viele ältere Kristalle umschließen (poikilitisch). Zum Teil können auch ältere Kristalle aufgelöst und durch neue ersetzt werden.

Viele der Intrusionen sind nicht durch einen einzigen Magmaschub entstanden, sondern durch wiederholtes Eindringen von frischem Magma, das sich mit der bereits fraktionierten Schmelze vermischt. Ein etwas einfacherer Fall ist die kleine und ökonomisch unbedeutende Skaergaard-Intrusion in Ostgrönland ◘ Abb. 3.20), die Geologen als klassisches Beispiel gilt. Sie ist im Eozän durch das einmalige Eindringen von basischem Magma entstanden. Die Schmelze erstarrte daraufhin von allen Seiten ins Innere hinein: Die Layered Series von unten nach oben, die Marginal Border Series von den Seiten nach innen und die Upper Border Series vom Dach nach unten. Zuletzt erstarrte der »Sandwich-Horizont«, an dem sich Layered Series und Upper Border Series treffen.

Die Zusammensetzung der Gesteine in der Layered Series entspricht der Kristallisation unterschiedlicher Minerale im Verlauf der Fraktionierung. Die Upper Border Series ist ebenfalls geschichtet, sie entspricht grob einer spiegelverkehrten Abfolge der Layered Series. Daran sieht man bereits, dass eine Erklärung des Layerings durch Absinken der Kristalle zu einfach ist. Zum einen hat Plagioklas eine geringere Dichte als die Schmelze und sollte aufschwimmen, trotzdem ist er auch in den Kumulaten der Layered Series enthalten. Die Upper Border Series wiederum enthält auch die schweren Minerale Olivin und Pyroxen.

Der Fraktionierungstrend von Skaergaard ist exemplarisch (◘ Abb. 3.21), doch auch hier sind die Details umstritten. In den tiefsten aufgeschlossenen Schichten kristallisierten Olivin und Plagioklas (Basis der Lower Zone der Layered Series), später kamen Pyroxene (erst Augit, dann Pigeonit) hinzu. Dabei veränderte die fraktionierte Kristallisation zunächst kaum den SiO_2-Gehalt der Schmelze, aber es kam zu einer sehr starken Anreicherung von Eisen. Dies ist der typische tholeiitische Trend. Schließlich setzte die Kristallisation von Magnetit ein. Allerdings ist unklar, in welchem Moment das passierte: Magnetit taucht zwar zusammen mit Ilmenit und Hämatit im oberen Teil der Lower Zone auf, es ist aber fraglich, ob es sich um Kumulusphasen oder

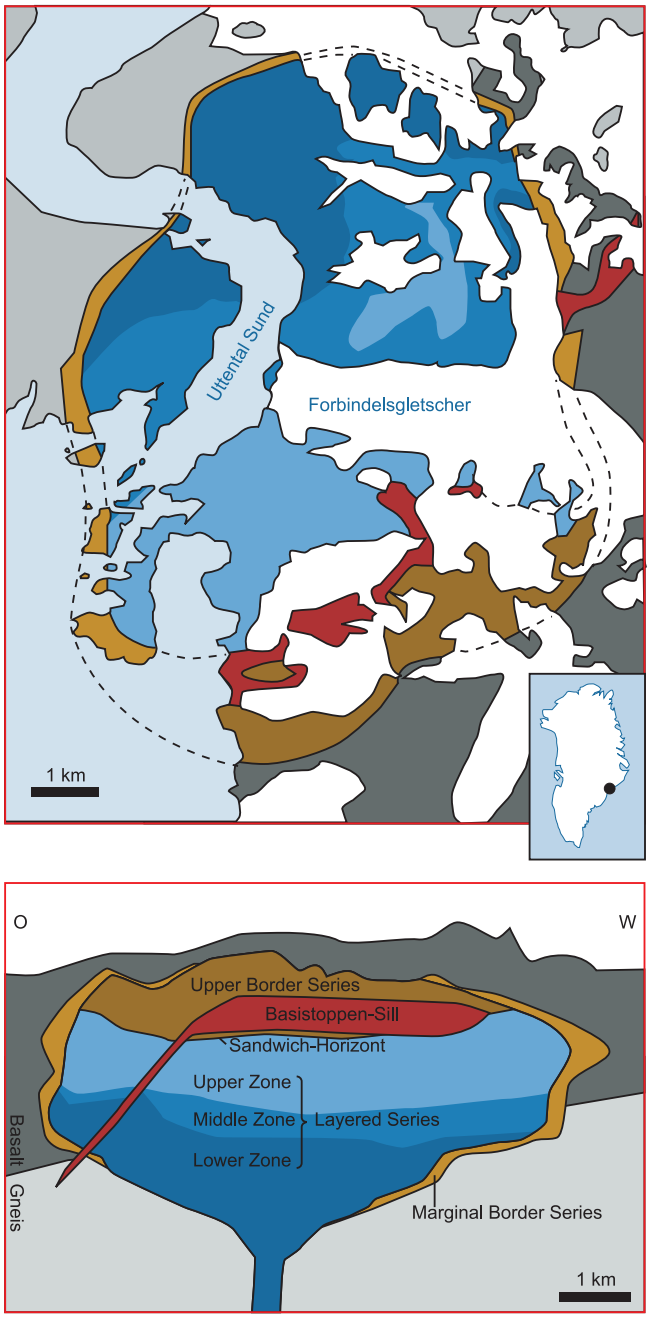


Abb. 3.20 Geologische Karte der eozänen Skaergaard-Intrusion in Grönland (vereinfacht nach McBirney 1989) und ein schematischer Schnitt (nach Hoover 1978) in gleicher Farbgebung. Das Ganze wurde später schräg gestellt. Die Intrusion ist von außen nach innen erstarrt: die Marginal Series von den Seiten, die Layered Series von unten nach oben und gleichzeitig die Upper Border Series von oben nach unten. Die letzten Schmelzreste erstarrten als »Sandwich-Horizont«, der Grenzschicht zwischen Layered Series und Upper Border Series. Erst später intrudierte der Basistoppen-Sill, der ebenfalls eine ausgeprägte Schichtung aufweist. Im oberen Teil der Middle Zone gibt es einen PGE-reichen Horizont (Platinova Reef), der als potenziell abbauwürdig gilt. Nach Hoover 1978, McBirney 1989.

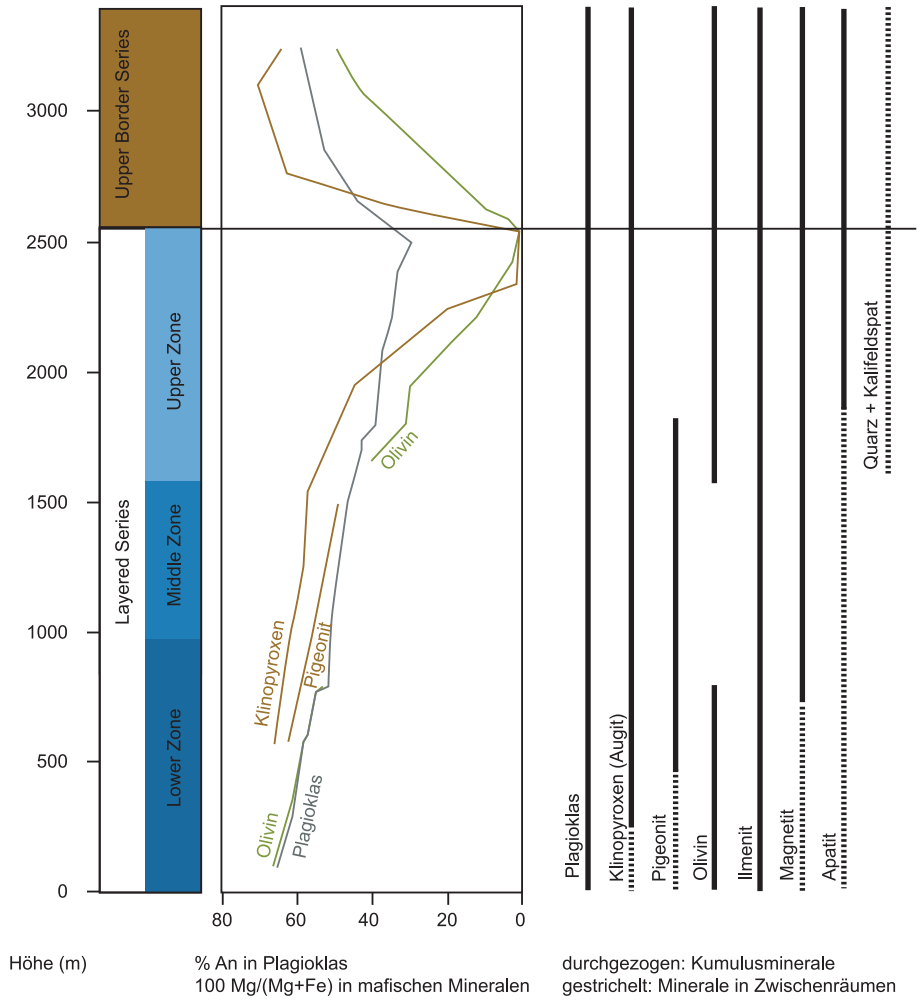


Abb. 3.21 Änderung von Mineralzusammensetzung und Mineralgehalt in der Skaergaard-Intrusion. Die Layered Series erstarrte von unten nach oben, die Upper Border Series von oben nach unten. Die Linie dazwischen entspricht dem als Letztes aus der am stärksten fraktionierten Schmelze erstarrten Sandwich-Horizont. Nach Wager & Brown 1968 und Naslund 1983.

um erst später in den Zwischenräumen kristallisierte Phasen handelt (Jang et al. 2001). Die Kristallisation von Magnetit wird vor allem vom Sauerstoffgehalt (genauer gesagt von der Sauerstofffugazität) kontrolliert, die aber keine unabhängige Größe ist, weil sie durch die anderen Phasen gepuffert wird.

Jedenfalls stieg erst jetzt der SiO_2-Gehalt der Schmelze langsam an, die Kristallisation von Olivin hörte auf (Basis der Middle Zone), zum Teil wurde Olivin sogar wieder aufgelöst. In der Upper Zone taucht Olivin wieder auf, aber diesmal mit einer sehr eisenreichen Zusammensetzung, während Pigeonit verschwindet. Zuletzt kristallisieren in den Zwischenräumen Apatit, Alkalifeldspat und Quarz.

Relativ neu ist die Erkenntnis, dass es zu einer Entmischung des Magmas in zwei unterschiedliche Magmen gekommen ist. Den größeren Teil machte eine eisenreiche, silikatarme Schmelze aus, die andere war eisenarm und silikatreich. Anfangs dachte man, dass dies sehr spät passierte und nur die letzten Schmelzreste betraf, aber Schmelzeinschlüsse in Plagioklas zeigen, dass dies offensichtlich schon gegen Ende der Lower Series passierte (Jakobsen et al. 2011). Die entmischten Schmelztröpfchen blieben zunächst klein und in Emulsion, erst nach weiterer Fraktionierung sammelten sie sich zu größeren Tröpfchen an.

Olivin, Eisen und SiO_2

Wie in ▶ Kasten 3.1 erklärt, kommt Olivin niemals zusammen mit Quarz vor. Das liegt daran, dass genau zwischen beiden die Zusammensetzung von Orthopyroxen liegt. Bei einem sehr hohen Eisengehalt wird diese Regel jedoch außer Kraft gesetzt, weil Orthopyroxen dabei nicht mehr stabil ist. In diesem Fall kristallisiert Olivin auch in quarzübersättigten Gesteinen, allerdings mit einer sehr eisenreichen Zusammensetzung (Fayalit).

Abb. 3.22 Magmatisches Layering in einem Gabbro auf der Lyngen-Halbinsel (Norwegen). Hier handelt es sich um modales Layering, mit wechselnden Anteilen der Minerale Pyroxen (schwarz) und Plagioklas (weiß). © F. Neukirchen.

3.3.1 Magmatisches Layering und seine Ursachen

Viele Gabbros und ähnliche basische Plutonite zeigen eine intensive Schichtung (Layering), die zum Teil entfernt an die Schichten von Sedimenten erinnert (◘ Abb. 3.22). Im Fall der Layered Mafic Intrusions wie Skaergaard, Bushveld, Great Dyke oder Stillwater ist dies so ausgeprägt, dass sich Schichten aus ganz unterschiedlichen Gesteinen gebildet haben. Eine ähnlich starke Schichtung ist manchmal auch bei alkalinen Magmatiten zu beobachten, spektakuläre Beispiele sind Ilimaussaq (▶ Abschn. 3.11.1) und Lovozero (▶ Abschn. 3.11.2). Eine Voraussetzung ist, dass die Magmen eine geringe Viskosität haben, also dünnflüssig sind.

Es gibt unterschiedliche Typen von magmatischem Layering, wobei es um Variationen geht, die einen unterschiedlichen Maßstab betreffen. Zwischen den Schichten kann es sowohl graduelle als auch scharfe Übergänge geben.

Die grobe Einteilung dieser Intrusionen beruht weitgehend darauf, wo ein Mineral innerhalb der Stratigrafie erstmals auftaucht oder wieder verschwindet (»*phase layering*«). Dabei geht es vor allem um die Kumulusphasen, also um die größeren Kristalle, die sich als Matsch am Boden der Magmakammer ansammelten, denn die in den Zwischenräumen verbliebene Schmelze erstarrte erst später. Die Abfolge der dabei angesammelten Kumulusphasen entspricht der fraktionierten Kristallisation aus einer immer stärker entwickelten Schmelze. Allein dadurch entstehen Schichten aus unterschiedlichen Gesteinen. Üblicherweise sind die unteren Schichten ultramafische Kumulate, die vorwiegend aus Olivin und Pyroxen bestehen, dann folgen mafische Gesteine mit zusätzlich Plagioklas, irgendwann verschwindet Olivin und schließlich kommt Magnetit hinzu.

Diese Gesteine sind selbst wieder im kleineren Maßstab geschichtet. Manche dieser Schichten sind intern homogen, sowohl in ihrer Mineralogie als auch in ihrem Gefüge (»*uniform layering*«). In anderen Schichten verändern sich die Anteile der jeweiligen Minerale (»modales Layering«). Das kann eine langsame Änderung von unten nach oben sein, ein sprunghafter Wechsel, aber auch ein schneller gradueller Wechsel im kleinen Maßstab. Besonders auffällig ist »rhythmisches Layering«: eine Abfolge, die sich ständig wiederholt. Dabei handelt es sich meist um einen graduellen Wechsel von überwiegend mafischen hin zu überwiegend felsischen Mineralen im Abstand von einigen Zentimetern (»mikrorhythmisch«), Dezimetern oder Metern (»makrorhythmisch«). Im Anschnitt handelt es sich also um ein dunkel-hell gestreiftes Gestein. Manchmal wechselt sich rhythmisches Layering mit relativ homogenen Schichten ab (»*intermittent layering*«). Es kann auch eine rhythmische Wiederholung von scharf begrenzten Schichten geben, die nur aus einem einzigen Mineral bestehen.

Von diesen sichtbaren Variationen abgesehen gibt es noch die unsichtbare Variation (»kryptisches Layering«) in der chemischen Zusammensetzung der Minerale und entsprechend auch des Gesteins. Die Zusammensetzung der Minerale verändert sich mit zunehmender Fraktionierung.

Wie kommt es nun zu diesem Layering? Die beschriebene Vielfalt deutet bereits an, dass ein einziger Prozess nicht als Erklärung ausreicht (◘ Abb. 3.23). Nach der einfachsten Erklärung sinken die im Magma wachsenden Kristalle aufgrund der Schwerkraft auf den Boden der Magmakammer ab. Dabei soll es zu einer Sortierung nach ihrer Dichte kommen. Die rhythmische Wiederholung wurde mit einer periodischen Umwälzung durch Konvektion erklärt. Aus mehreren Gründen kann dieser Prozess jedoch höchstens von untergeordneter Bedeutung sein. Beispielsweise kommt Plagioklas in den Kumulaten am Boden der Magmakammer vor, obwohl er eine geringere Dichte als die Schmelze hat und daher stattdessen aufschwimmen sollte. Ein weiteres Problem ist, dass sich nach dem Gesetz von Stokes die Größe von Partikeln stärker auf die Sinkgeschwindigkeit aus-

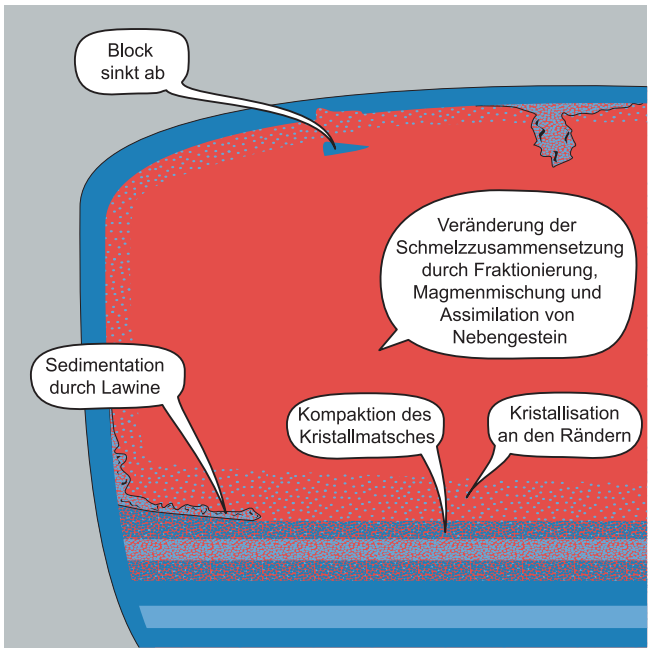


Abb. 3.23 Das vielfältige Layering mafischer Intrusionen wird durch die Kombination mehrerer Prozesse erzeugt.

wirkt als ihre Dichte. Magmatisches Layering mit einer Sortierung nach der Korngröße ist jedoch nur in wenigen Ausnahmefällen zu finden. Zu einem nennenswerten Absinken der Kristalle kommt es nur in sehr heißen und möglichst SiO_2-armen (ultrabasischen) Magmen (die eine geringe Viskosität haben und sich näherungsweise als Newton'sche Flüssigkeit verhalten), in den meisten Fällen werden Kristalle hingegen mehr oder weniger in Suspension gehalten.

Stattdessen gehen wir davon aus, dass der Pluton von außen nach innen erstarrt und es einen entsprechenden Temperaturgradienten gibt. Die Nukleation der Kristalle und ihr Wachstum finden demnach vor allem am Rand der Magmakammer statt. In der Regel ist der Wärmeverlust entweder am Boden oder an der Decke am stärksten. Der Kristallmatsch, der sich am Boden der Magmakammer, an den Seitenwänden und an der Decke ansammelt, besteht also vor allem aus Kristallen, die mehr oder weniger *in situ* gewachsen und nur wenig abgesunken oder aufgestiegen sind.

Zum Layering kommt es nun durch eine Reihe von Prozessen, die in drei Typen unterteilt werden können:

1) Eine Änderung der jeweils kristallisierenden Minerale je nach Temperatur, Sauerstoffgehalt, Zusammensetzung der Schmelze und so weiter.
2) Die Sedimentation von Kristallmatsch durch Massenströme, die vor allem an den Seitenwänden abrutschen können und sich über den Boden ausbreiten.
3) Prozesse bei der Kompaktion des Kristallmatsches.

Zum ersten Typ gehört natürlich der langfristige Wechsel in der Mineralogie, der sich während der fraktionierten Kristallisation ergibt. Die genaue Reihenfolge ist von Intrusion zu Intrusion verschieden (Plagioklas kann zum Beispiel schon sehr früh oder erst später kristallisieren), aber sie folgt typischerweise dem tholeiitischen Fraktionierungstrend und resultiert in der bereits beschriebenen Abfolge unterschiedlicher Gesteine.

Diese Abfolge kann durch das erneute Eindringen von primitiver Schmelze, die sich mit der bereits entwickelten Schmelze der Intrusion vermischt, durcheinandergebracht werden. Bei vielen Intrusionen muss das wiederholt passiert sein, wie die mehrfachen Sprünge im »kryptischen Layering« zeigen. Die Vermischung resultiert in der plötzlichen Kristallisation ganz anderer Minerale, es können sogar monomineralische Schichten entstehen. Die fast reinen Chromitschichten werden zum Beispiel so erklärt, dabei hat die Vermischung von Magmen zu Zusammensetzungen geführt, die sich kurzfristig im Stabilitätsfeld von Chromit befanden (Irvine 1977, Murck & Campbell 1986).

Nebenbei bemerkt kann es auch passieren, dass neues Magma als Sill zwischen ältere Schichten eindringt, erstarrt und zum Teil auch mit dem Nachbargestein reagiert (Féménias et al. 2005b).

Zu einer ähnlichen kurzfristigen Änderung der Kristallisation, die von der normalen »kotektischen Linie« (siehe ▶ Kasten 3.3) abweicht, kann es auch durch andere Prozesse kommen. Ein konvektives Umwälzen in einer zuvor wenig bewegten und daher heterogenen Magmakammer ist eine weitere Form von Magmamischung. Auch das Auflösen von Nebengestein im Magma verändert dessen Zusammensetzung. Die Entmischung und Abgabe von Fluiden (Wasser, Gase) kann ebenso eine Rolle spielen wie die Zufuhr von Fluiden aus dem erhitzten Nebengestein. Schließlich können auch Veränderungen von Faktoren wie Temperatur oder Sauerstoffgehalt einen Beitrag leisten.

Beim zweiten Typ, den Massenströmen, geht es um Lawinen und Rutschungen aus Kristallmatsch, die sich von den steilen Seiten kommend auf dem Boden ausbreiten. Die Strömungsdynamik in der Lawine bewirkt eine Sortierung der Minerale nach ihrer Dichte (Irvine 1980, Irvine et al. 1998). Auch eine weniger dynamische Rutschung bewirkt eine Sortierung. Kristallmatsch verhält sich sehr eigenwillig auf mechanische Spannung, die Verformung konzentriert sich fast ausschließlich auf die Schmelze in den Zwischenräumen. Daher entstehen Scherzonen aus Schmelze, die später zu einem helleren Gestein erstarren als die quasi am Stück bewegten kristallreichen Teile (McBirney & Nicolas 1997). In Skaergaard sind Massenströme deutlich im Randbereich der Layered Series zu sehen. Hier gibt es Strukturen, wie man sie aus klastischen Sedimenten kennt: Kreuzschichtung und von Strömungen in ältere Schichten eingeschnittene Erosionskanäle, die später wieder verfüllt wurden. Besonders deutlich sind diese Strukturen im unteren Teil der Layered Series, sicherlich, weil die Höhe der Seitenwand der noch flüssigen Magmakammer mit der Zeit immer kleiner wurde, was die mögliche Dynamik verringerte. Die Kreuzschichtung geht ins Innere der Intrusion in waagrecht geschichtete Ablagerungen der Massenströme über. Ihr Gefüge zeigt die Verformung noch an: Die Kristalle sind eingeregelt und die bevorzugte Bewegung an schmelzreichen Scherzonen hat im Gestein helle Streifen hinterlassen.

Irvine et al. 1998 machen Massenströme auch für die rhythmische Schichtung im Inneren der Intrusion verantwortlich, während andere Massenströme nur für ein Randphänomen halten und auf die im Inneren fehlenden Spuren von Verformung hinweisen. Bei einer wesentlich größeren Intrusion wie Bushveld ist es offensichtlich, dass eine Dynamik an den Seitenwänden

kaum Auswirkungen auf das weit entfernte Zentrum haben kann. Es ist aber auch denkbar, dass ein Klumpen Kristallmatsch aus der Dachregion diapirartig auf den Boden sinkt und sich dort ausbreitet.

Vermutlich ist der dritte Typ an Prozessen weitgehend für das rhythmische Layering abseits der Randbereiche verantwortlich (Boudreau & McBirney 1997). Die ständige Überlagerung des Kristallmatsches führt dazu, dass dieser zusammengedrückt wird (Kompaktion). Das Volumen der Zwischenräume verringert sich und die verbliebene Schmelze wird teilweise ausgequetscht und steigt nach oben auf. Je nachdem, wie viel Schmelze in den Zwischenräumen verbleibt, erhalten wir ein anderes Gestein. Lokal kann die Schmelze auch den Kristallmatsch verdrängen und Schlieren oder Schichten bilden. Aber das ist noch nicht alles: Die aufsteigende Schmelze reagiert mit den Kristallen, mit denen sie nicht im chemischen Gleichgewicht ist. Bestimmte Kristalle können aufgelöst werden, was die modalen Verhältnisse des Kumulats verändert.

In diesem Fall spielt aber nicht nur das chemische Gleichgewicht eine Rolle, sondern auch die Oberflächenenergie der Kristalle. Wenn ein festes Gestein längere Zeit einer hohen Temperatur ausgesetzt ist, kommt es zu einer Kornvergrößerung: Große Kristalle wachsen auf Kosten von kleineren Kristallen desselben Minerals, weil dabei das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen energetisch günstiger ist. Dieser Prozess, der als Ostwald-Reifung bezeichnet wird, findet sowohl bei metamorphen Gesteinen als auch bei bereits erstarrten Plutoniten statt. Die Oberflächenenergie eines Kristalls ist auch von seinen Nachbarn abhängig: Je mehr diese ihm ähnlich sind, desto geringer ist sie. In einem festen Gestein hat das kaum Auswirkungen, weil sich ein Kristall seine Nachbarn nicht aussuchen kann. Im Kristallmatsch führt dies jedoch dazu, dass Kristalle, die nur in geringer Menge vorhanden sind, bevorzugt von der durchströmenden Schmelze aufgelöst werden, während die häufigste Phase einen energetischen Vorteil hat. Dieser Effekt verstärkt bereits vorhandene modale Variationen. Das kann so weit gehen, dass aus einer graduellen rhythmischen Schichtung eine rhythmische Schichtung mit scharf begrenzten monomineralischen Schichten entsteht. In einem Teil des Stillwater-Komplexes (Montana, USA) zum Beispiel wiederholen sich im Abstand von ein paar Zentimetern Schichten, die fast ausschließlich aus Plagioklas beziehungsweise Pyroxen bestehen.

Möglicherweise kommt es bei der Kompaktion auch zu einer mechanischen Sortierung nach der Dichte. Geologen kennen das vielleicht, wenn sie einmal mit einer Schwereflüssigkeit Kristalle separiert haben. Vor allem, wenn die Dichteunterschiede nur gering sind und nur wenig Schmelze vorhanden ist, blockieren sich aufschwimmende und absinkende Kristalle gegenseitig und sammeln sich in groben Schichten an. Dies scheint in kleineren Sills zu passieren. Falls es auch bei Layered Mafic Intrusions erfolgt, wurde das entsprechende Gefüge durch die anderen bei der Kompaktion ablaufenden Prozesse überprägt.

Ein weiterer Prozess wurde zeitweise von Forschern in Betracht gezogen: Die Ausbildung von Magmaschichten unterschiedlicher Dichte, die nur intern durch Konvektion umgewälzt werden. Geschichtete Magmakammern dürften eher die Regel als die Ausnahme sein, was sich aber vermutlich (zumindest bei dünnflüssigen basischen Schmelzen) nicht direkt quasi »eingefroren« im Layering wiederfindet. Eine direkte Schichtung im flüssigen Magma kann jedoch bewirken, dass andere Kombinationen von Mineralen kristallisieren, als es in einem homogenen Magma der Fall wäre, außerdem gibt es vielfältige Möglichkeiten der Magmenmischung.

Zu guter Letzt können aus dem Magma entmischte Fluide durch das bereits feste Gestein strömen und dieses verändern (Zingg 1996, McBirney 2009). Bestimmte Minerale werden durch andere ersetzt, was als Metasomatose bezeichnet wird. In manchen Fällen hat das Wasser sogar zu einem Wiederaufschmelzen geführt. Es gibt auch Pegmatit-ähnliche grobkörnige Schichten und Schlieren, die aus wasserreichen Restschmelzen entstanden sind. Im Vergleich zu sauren Magmen haben basische Magmen jedoch einen sehr geringen Wassergehalt und diese Effekte spielen daher nur eine untergeordnete Rolle, vorwiegend in den zuletzt erstarrten Schichten.

Eine spektakuläre Schichtung hat sich auch in den extrem alkalinen Intrusionen von Ilimaussaq und Lovozero ausgebildet, wobei es sich um agpaitische Nephelinsyenite (▶ Abschn. 3.11) handelt. In beiden Komplexen gibt es Gesteine mit einer zyklischen Wiederholung in den Mengenverhältnissen der Kumulusminerale, wobei sich die Zusammensetzung der Minerale erstaunlicherweise kaum ändert.

Der Lujavrit von Ilimaussaq hat ein mikrorhythmisches Layering (dunkel-hell). Es wurde vorgeschlagen, dass in einer bodennahen, nicht dynamisch bewegten Magmaschicht die Kristallisation von Sodalith, Alkalifeldspat und Arfvedsonit (dunkle Schicht) dazu führte, dass die verbliebene Schmelze der unmittelbaren Umgebung an bestimmten Elementen angereichert wurde, sodass stattdessen für kurze Zeit vor allem Nephelin und Eudialith kristallisierten (helle Schicht). Beim weiteren Abkühlen folgt wieder eine dunkle Schicht, weil die Kristallisationsfront in die durchschnittlich zusammengesetzte Schmelze hineingewandert ist (Bailey et al. 2006).

Im Gegensatz dazu hat der Kakortokit von Ilimaussaq ein makrorhythmisches Layering mit wechselnden Verhältnissen von Alkalifeldspat, Eudialith und Arfvedsonit. Einem relativ plausiblen Modell zufolge stieg bei der Kristallisation der Dampfdruck im Magma episodisch an, bis er den Gesteinsdruck überstieg und der Dampf entweichen konnte. Da sich der Dampfdruck auf die Liquidustemperatur auswirkt, führten diese episodischen Schwankungen zu einer episodischen Änderung der kristallisierten Minerale (Pfaff et al. 2008). Allerdings muss es zugleich zu einem regelmäßigen Eindringen von Magma gekommen sein.

Was die zyklischen Schichten von Lovozero angeht, argumentieren Féménias et al. 2005a anhand des Gesteinsgefüges für ein ganz anderes Modell: Demnach handelt es sich bei jeder Schicht um einen individuell eingedrungenen Sill.

Im Gegensatz zu basischen oder alkalinen Magmen bewirken die physikalischen Eigenschaften von sauren Magmen, dass Granite zu relativ homogenen Gesteinen erstarren. Ein Layering gibt es bei diesen nur selten und nur in geringerem Ausmaß. Im Fall eines Granodiorits in Marokko wird für das rhythmische Layering die Fließbewegung verantwortlich gemacht, die während dem fortgesetzten »Aufblähen« des Plutons durch eindringendes Magma stattfand (Pons et al. 2006).

3.3.2 Chrom, Nickel und Platin in basischen Magmen

Der Peridotit des Erdmantels hat einen deutlich höheren Gehalt an Chrom und Nickel als die Gesteine der Erdkruste. Chrom ist dort vor allem im Pyroxen enthalten (Chromdiopsid), bei moderatem Druck auch in Chromspinell, während Nickel vor allem im Olivin steckt. Beide Elemente verhalten sich kompatibel, bleiben also beim Aufschmelzen weitgehend im Mantel. Entsprechend niedriger ist ihr Gehalt in einem Basalt, dabei aber noch immer deutlich höher als in der durchschnittlichen Kruste. Bei der fraktionierten Kristallisation von Pyroxen und Olivin werden beide Elemente effektiv aus der Schmelze entfernt, in leicht fraktionierten Schmelzen ist die Konzentration also bereits gering. Freilich sind Olivin und Pyroxen nicht als Erz geeignet, stattdessen wollen wir Chromit und Nickelsulfide.

Die Platingruppenelemente (siehe auch ▶ Kasten 3.9) befinden sich im Mantel in Sulfiden, die nur einen winzigen Bruchteil des Gesteins ausmachen. Normalerweise bleiben sie beim Aufschmelzen weitgehend im Mantel. Bei einem hohen Schmelzgrad oder wiederholtem Aufschmelzen gehen die Sulfide verloren und die Schmelze wird PGE-haltig (Naldrett et al. 2008). Der Verteilungskoeffizient ist dabei etwa 1, es kommt also nur zu einer minimalen Fraktionierung zwischen Gestein und Schmelze: Platin und Palladium sind leicht inkompatibel, Osmium und Iridium leicht kompatibel, Ruthenium und Rhodium liegen dazwischen. Das gilt ebenso für die fraktionierte Kristallisation des Magmas, die Gehalte verändern sich nur minimal, allerdings in unterschiedliche Richtung. Die Platingruppenelemente verhalten sich also völlig anders als die stark kompatiblen Elemente Chrom und Nickel, trotzdem sind sie in Layered Mafic Intrusions auffällig oft in Chromititlagen oder zusammen mit Nickelsulfiden angereichert.

Die Chromititlagen sind häufig nur ein paar Millimeter oder Zentimeter dick, manchmal aber auch einige Dezimeter oder wenige Meter. Der platinreiche UG2-Chromitit im Bushveld-Komplex hat zum Beispiel eine Dicke von 70 cm. Ein Extremfall ist ein durchschnittlich 20 m dicker Chromitit in der Kemi-Intrusion (Finnland). Normalerweise kristallisiert Chromit nur gleichzeitig (kotektisch) mit anderen Phasen wie Olivin, und zwar in wesentlich geringerer Menge als diese und entsprechend sollte er nur untergeordnet im Kumulat vorkommen. Mehrere Prozesse können erklären, wie es kurzfristig trotzdem zu einer alleinigen Kristallisation von Chromit kommt. Aus Experimenten wissen wir, dass unter Umständen eine Erhöhung des Drucks oder eine Erhöhung der Sauerstofffugazität dazu führen können. Das eleganteste und von vielen Forschern bevorzugte Modell ist jedoch die Vermischung unterschiedlicher Magmen. Tatsächlich gibt es an Chromitlagen häufig einen Sprung hinsichtlich der Zusammensetzung der Kumulate, was das Eindringen neuen Magmas anzeigt. Dabei gibt es zwei Möglichkeiten.

Der erste Fall ist die Vermischung von leicht fraktionierter Schmelze der Intrusion mit neu eindringender primitiver Schmelze (Irvine 1977, Murck & Campbell 1986). ▶ Kasten 3.3 erklärt, dass die fraktionierte Kristallisation einer kotektischen Linie folgt, die man sich als ein Tal mit niedriger Schmelztemperatur zwischen den Stabilitätsfeldern verschiedener Minerale vorstellen kann. Bei der kotektischen Kristallisation von Olivin und Chromit beschreibt dieses »Tal« eine Kurve (◘ Abb. 3.24). Vermischt sich nun eine entwickelte Schmelze mit einer primitiveren Schmelze, befindet sich die Mischung innerhalb des Stabilitätsfeldes von Chromit. Daher kristallisiert ausschließlich

Kasten 3.9 Ural-Platingürtel

Vor der Entdeckung des Merensky-Reefs wurde Platin fast ausschließlich aus Seifenlagerstätten im nördlichen Ural gewonnen. Das Platin stammt dort ursprünglich aus einer Reihe von kleineren ultramafischen Intrusionen (»Alaska-Ural-Typ«), die in einem 500 km langen Streifen ein wenig östlich der Hauptüberschiebung des Gebirges aufgereiht sind. Im Gegensatz zu den typischen Layered Mafic Intrusions entstanden diese wohl an einer Subduktionszone. In den Intrusionen selbst sind die PGE-Gehalte meist zu gering für einen Abbau, vereinzelt gibt es sekundäre Anreicherungen durch hydrothermale Fluide.

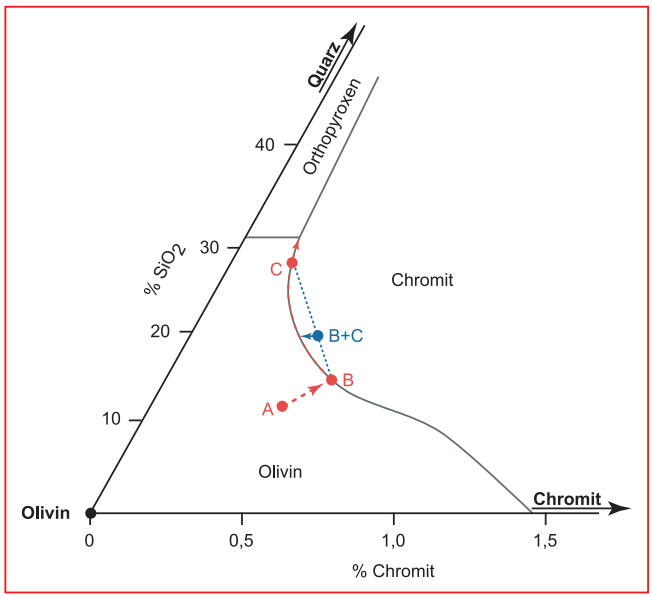


Abb. 3.24 Ein Ausschnitt aus dem Phasendiagramm im System Olivin-Chromit-Quarz, das die Entstehung von Chromitlagen erklärt (siehe auch ▶ Kasten 3.3). Ein Magma mit Zusammensetzung A befindet sich im Stabilitätsfeld von Olivin, der daher als Erstes kristallisiert. Dabei verändert sich die Zusammensetzung der Schmelze »hangabwärts« von Olivin weg bis zur kotektischen Linie (Magma B). Nun kristallisieren Olivin und in geringerer Menge Chromit gleichzeitig. Die Schmelze entwickelt sich dabei »talabwärts« entlang der kotektischen Linie, bis sie auf das Stabilitätsfeld von Orthopyroxen trifft. Wenn nun eine leicht fraktionierte Schmelze der Zusammensetzung C mit der primitiveren Schmelze B vermischt wird, entsteht eine Zusammensetzung im Chromit-Stabilitätsfeld (Magma B + C, die Lage auf der Verbindungslinie ist abhängig vom Mischungsverhältnis). Nun kristallisiert nur Chromit, die Schmelze verändert sich dabei »hangabwärts«, bis sie wieder auf die kotektische Linie trifft. Die Kontamination von Magma B mit SiO_2 (beziehungsweise saurem Magma) würde die Zusammensetzung ebenfalls ins Chromitfeld schieben. Nach Irvine 1977.

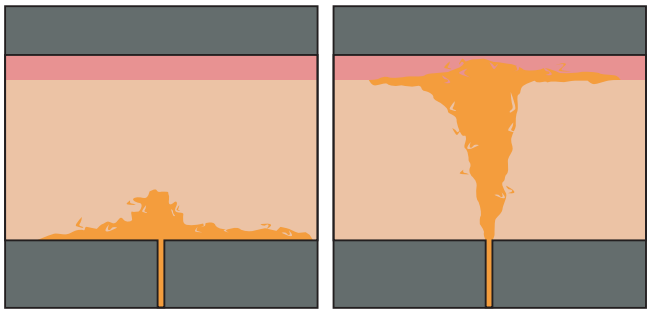


Abb. 3.25 Die Dichte tholeiitischer Magmen nimmt bei der Fraktionierung zeitweise zu. Sobald die Kristallisation von Magnetit einsetzt, nimmt sie ab. Wenn in eine Intrusion neues Magma von höherer Dichte als das vorhandene Magma eindringt, breitet es sich am Boden aus, wo es zur Vermischung kommt (links). Ist die Dichte geringer, steigt es auf (rechts) und vermischt sich mit dem Magma unter der Decke, bei dem es sich eventuell um saure Krustenschmelze handelt.

Chromit, bis die Zusammensetzung wieder auf die kotektische Linie trifft.

Der zweite Fall ergibt sich aus demselben Phasendiagramm: Die Vermischung eines primitiven Magmas mit einem SiO_2-reichen Magma kann ebenfalls zu einer Zusammensetzung innerhalb des Chromit-Stabilitätsfeldes führen. Die Effektivität ist eingeschränkt, da SiO_2-reiche Schmelzen generell kaum Chrom enthalten und die Mischung entsprechend weniger Chromit kristallisieren kann, der Prozess ist dennoch plausibel (Kinnaird et al. 2002, Spandler et al. 2005). Die Hitze der basischen Magmen kann zu einem nennenswerten Aufschmelzen der kontinentalen Kruste führen. Dadurch kann sich unter dem Dach der Intrusion eine Schicht aus granitischem Magma ansammeln. Wenn nun primitives Magma in die Intrusion eindringt, könnte es eine geringere Dichte als das bereits fraktionierte mafische Magma haben (die Dichte eines tholeiitischen Magmas steigt bei der Fraktionierung zeitweise an) und daher unter das Dach aufsteigen, wo die Mischung mit dem granitischen Magma zur Kristallisation von Chromit führt (◘ Abb. 3.25). Die Kristalle müssten dann durch das mafische Magma auf den Boden absinken, möglicherweise in Form von schweren Klumpen aus Kristallmatsch.

Im Fall des Bushveld-Komplexes (▶ Abschn. 3.3.3) wurde darauf hingewiesen, dass die Critical Zone deutlich mehr Chrom erhält, als man bei einer Abschätzung der Magmamenge erwartet. Nach einem alternativen Modell begann die Kristallisation des Magmas bereits beim Aufstieg auf dem Weg zur Intrusion. Dabei soll sich Chromit in kleineren Magmakammern angesammelt haben. Das Kumulat wurde von späteren Magmen wieder ausgeräumt und als Chromitmatsch in die Intrusion gebracht (Eales 2000, Mondal & Mathez 2007). Sogar ein Eindringen von Chromitmatsch in die älteren Kumulate in Form von Sills wurde vorgeschlagen (Voordouw et al. 2009). Eine durch die hohe Dichte verursachte Absenkung des zentralen Teils einer noch nicht vollständig erstarrten Intrusion könnte dazu führen, dass der Kristallmatsch nach innen rutscht. So können nicht nur dickere Lagen entstehen, es kann auch zu einer dynamischen Entmischung verschiedener Suspensionen kommen, die zu unterschiedlichen Schichten erstarren (Maier et al. 2013). Nach Naldrett et al. 2012 kann aber die Variation der Chromitzusammensetzung nicht durch Bewegung von Kristallmatsch erklärt werden. Nach Modellierungen dieser Autoren kann aber bei den ungewöhnlichen Bushveld-Magmen auch die Magmenmischung nicht als Erklärung dienen. Sie schlagen stattdessen vor, das Magma habe bereits einen deutlich höheren Chromgehalt gehabt als angenommen, wobei unklar bleibt, wie es dazu kommen konnte.

Tab. 3.2 Sulfidminerale, die typischerweise aus einer Sulfidschmelze entstehen.

Pyrrhotin	FeS
Chalkopyrit	$CuFeS_2$
Pentlandit	$(Ni, Fe)_9S_8$

Nickel verschwindet bei der Kristallisation von Olivin schnell aus der Schmelze. Wenn es jedoch zu einer frühen Entmischung einer Sulfidschmelze kommt (▶ Abschn. 3.1.1), fraktioniert Nickel effektiv in diese, zusammen mit Kupfer und anderen Elementen. Ein erhöhter Schwefelgehalt wirkt sich sogar bereits bei der fraktionierten Kristallisation aus, indem sich Nickel weniger kompatibel verhält und damit weniger schnell aus der Schmelze entfernt wird (Li et al. 2003). Die entmischte Sulfidschmelze hat eine deutlich höhere Dichte als die Silikatschmelze, die Tröpfchen sinken daher auf den Boden der Magmakammer ab. Dort dringt sie in den Kristallmatsch ein oder sammelt sich sogar in Pfützen an und erstarrt zu einem massiven Sulfidkörper. Häufig regnen gleichzeitig größere Mengen an Kristallen ab, sodass die Sulfide nur einen kleinen Teil eines Kumulats ausmachen.

Bei der Kristallisation der Sulfidschmelze kommt es natürlich ebenfalls zu einer Fraktionierung zwischen Mineral und Schmelze (Li et al. 1996, Mungall et al. 2005). Zunächst kristallisiert ein nur bei hoher Temperatur stabiles Eisen-Nickel-Kupfer-Sulfid. Elemente wie Kupfer, Platin, Gold werden dabei stark in der Schmelze angereichert. Aus den letzten Schmelzresten kristallisieren gegebenenfalls Platinminerale und gediegen Gold. Die Fraktionierung hat nur Auswirkungen, wenn Kristalle und Schmelze getrennt werden. Sudbury (▶ Abschn. 3.3.5) und Norilsk (▶ Kasten 3.10) sind zwei Beispiele, wo dies innerhalb der Sulfidkörper zu einer Zonierung geführt hat. Das ursprüngliche Eisen-Nickel-Kupfer-Sulfid wandelt sich beim weiteren Abkühlen in Pyrrhotin, Pentlandit und Chalkopyrit um, eventuell zusammen mit anderen Sulfiden (◘ Tab. 3.2).

In Jinchuan (China) kam es sogar schon vor dem Eindringen des Magmas zu einer nennenswerten Kristallisation und zur Entmischung von Sulfidschmelze. Als der zähflüssige Kristallmatsch intrudierte, sorgte die Strömung dafür, dass die Sulfidschmelze in bestimmten Zonen angereichert wurde (De Waal et al. 2004).

Auch die Platingruppenelemente werden bei der Entmischung einer Sulfidschmelze in dieser angereichert (Naldrett et al. 2008). Dies ist so effektiv, dass häufig spätere Sulfide in späteren Gesteinsschichten kaum noch PGE enthalten, weil diese zuvor bereits vollständig entfernt wurden. Im Fall von

Kasten 3.10 Norilsk

Die sibirische Bergbaumetropole Norilsk ist die nördlichste Großstadt der Welt und zählt zugleich zu den am stärksten verschmutzten Orten unseres Planeten. Die Geschichte der Stadt begann in der Zeit Stalins, als Zwangsarbeiter eines GULAGs die Minen und Hüttenwerke aufbauten, die sich zum weltgrößten Komplex der Nichteisenmetallindustrie entwickelten. Die Anlagen geben große Mengen an Schwefeldioxid und Schwermetallen an die Atmosphäre ab, was sich als Smog und saurer Regen auswirkt – in der weiteren Umgebung wächst kein Baum mehr. Bei SO_2 steht Norilsk an der unrühmlichen Weltspitze, die Stadt soll für 1 % der weltweiten Emission verantwortlich sein. Die Böden weisen extrem hohe Schwermetallkonzentrationen auf. Stellenweise enthalten sie so viel Palladium, dass sich sogar der Abbau lohnen würde.

Norilsk-Talnakh zählt zu den weltgrößten Lagerstätten von Nickel, Palladium und Platin und ist auch eine wichtige Kupferlagerstätte. Nebenbei kommen auch Kobalt, Gold, Silber und andere Metalle vor. Das Pd/Pt-Verhältnis ist ungewöhnlich hoch, die Lagerstätte enthält etwa viermal mehr Palladium als Platin.

Die Erze befinden sich nicht in einer typischen Layered Mafic Intrusion, sondern in relativ kleinen Sills, die sich unter den Flutbasalten der Sibirischen Trapps (Trias) befinden. Die Sills werden als Teil des Förderschlotsystems der Flutbasalte angesehen (Naldrett 1992, Lightfoot & Keays 2005). In diesen kam es zu einer Kontamination des Basaltmagmas mit Evaporiten und anderen Sedimentgesteinen, was den Schwefelgehalt des Magmas erhöhte. Aus der Schmelze entmischte Tropfen aus Sulfidschmelze konnten dabei Nickel, Kupfer und PGE aus einem großen Schmelzvolumen aufsaugen: Immer wieder strömte frisches Magma von unten nach, während die Magmakammer ständig von Neuem angezapft wurde und deren Magma an der Oberfläche als Flutbasalt eruptierte. Die Flutlaven sind entsprechend an diesen Elementen abgereichert. Die Sulfidschmelze sammelte sich auf dem Boden der Magmakammern. Bei der Kristallisation der Sulfidschmelze kam es wiederum zu einer weiteren Fraktionierung.

Norilsk und Sudbury kam es sogar innerhalb der Sulfidschmelze zu einer nennenswerten Fraktionierung, bei der PGE in bestimmten Zonen angereichert wurden.

Oft sind die PGE in einem Gesteinshorizont innerhalb »normaler« Kumulate angereichert. Das Merensky-Reef (◘ Abb. 3.26) im Bushveld-Komplex ist zum Beispiel eine Pyroxenitschicht, typischerweise 1 m mächtig, die fein verteilte Sulfide enthält. Das sind überwiegend Fe-Cu-Ni-Sulfide (Chalkopyrit, Pyrrhotin, Pentlandit), neben denen auch PGE-Sulfide (Braggit, Laurit usw.) und gediegene PGE-Legierungen vorkommen. Gefördert werden nur PGE, der Erzgrad für Nickel und Kupfer ist nicht wirtschaftlich. Die Sulfidschmelze entmischte also während der Kristallisation von Pyroxen, »saugte« die PGE aus einem großen Magmavolumen und sank zusammen mit Pyroxen auf den Boden der Magmakammer. Im Gegensatz zum Merensky-Reef und dem sehr ähnlichen J-M-Reef des Stillwater-Komplexes sind die PGE im Great Dyke (▶ Abschn. 3.3.4) in Simbabwe nicht innerhalb einer spezifischen Gesteinsschicht angereichert, die von anderen Gesteinen unter- und überlagert wird, sondern in dünnen Horizonten (*main/lower sulfide zone*) innerhalb eines mächtigen Pyroxenits, der ansonsten recht homogen ist.

In der Regel geht man davon aus, dass die Entmischung der Sulfidschmelze durch das Eindringen von neuem Magma, das sich mit der leicht fraktionierten Schmelze vermischte, ausgelöst wurde. Entweder direkt, weil die neue Zusammensetzung in der Mischungslücke lag, oder indirekt, da die Mischung zur Kristallisation eines eisenreichen Minerals führen kann (zum Beispiel Chromit), was wiederum die Löslichkeit von Schwefel in der Schmelze verringert.

Wenn das Eindringen von neuem Magma sowohl Chromititlagen als auch die Entmischung einer Sulfidschmelze ausgelösen kann, verwundert es nicht, dass es auch PGE-reiche Chromitschichten wie den UG2-Chromitit im Bushveld-Komplex gibt. Die PGE-Minerale (PGE-Sulfide und gediegene Legierungen) kommen dort sowohl als winzige Einschlüsse in den Chromit-Kristallen vor als auch fein verteilt in der Matrix. Allerdings würden wir zugleich Fe-Cu-Ni-Sulfide erwarten, was nicht der

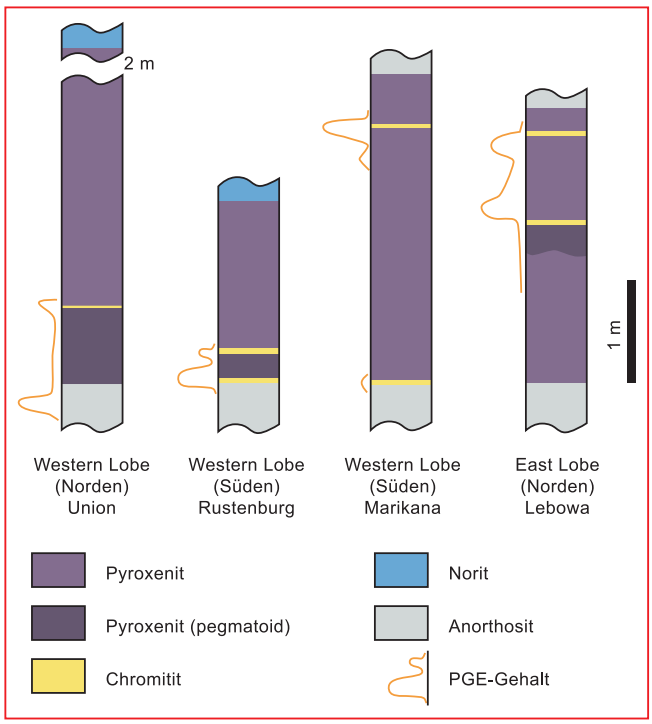


Abb. 3.26 Das Merensky-Reef im Bushveld-Komplex ist ein Pyroxenit mit hohem PGE-Gehalt. Exemplarisch zeigen die Profile aus vier Minen, dass diese Schicht nicht ganz homogen ist. Nach Naldrett et al. 2008.

Fall ist. Mit zwei unterschiedlichen Theorien wurde versucht, das zu erklären. Die eine geht davon aus, dass es auch hier zur Entmischung einer Sulfidschmelze kam und entsprechende Sulfide zusammen mit Chromit abgelagert wurden. Diese Sulfide lösten sich jedoch beim Abkühlen auf, weil Chromit dabei das in ihnen enthaltene Eisen aufnimmt. Die andere Theorie geht von der Erkenntnis aus, dass PGE nicht homogen im Magma gelöst sind, sondern sich zu Clustern zusammenballen, die aus etwa zehn bis 100 Atomen bestehen. Diese können nicht nur von einer Sulfidschmelze »aufgesaugt« werden, sondern auch von wachsenden Kristallen wie Chromit eingeschlossen werden (Ballhaus & Sylvester 2000). Demnach entstand eine PGE-reiche Chromititlage ohne die Hilfe einer Sulfidschmelze.

Horizonte mit erhöhten PGE-Gehalten sind relativ häufig, aber nicht immer abbauwürdig. Häufig ist die Mächtigkeit der betroffenen Schicht nicht konstant, die höchsten PGE-Konzentrationen finden sich dann meist dort, wo die Mächtigkeit der Schicht am geringsten ist. Von großer Bedeutung für das PGE-Budget ist die Größe des Magmavolumens, aus dem die Sulfidschmelze die PGE einsammeln konnte. Dabei spielt natürlich auch der Zeitpunkt der Entmischung eine Rolle. Es gibt mafische Intrusionen, bei denen das erst sehr spät passierte, als bereits Magnetit kristallisierte. Die dortigen Anreicherungen sind jedoch (zumindest derzeit) nicht abbauwürdig. In anderen Fällen entmischte die Sulfidschmelze bereits beim Eindringen des ersten Magmas in die erst entstehende Intrusion, eventuell ausgelöst durch die Kontamination des Magmas mit dem Nebengestein. Dies sind die sogenannten Kontakt-Typ-PGE-Lagerstätten. Ein Beispiel ist das Platreef an der Basis der nördlichen Zunge des Bushveld-Komplexes. Das Nebengestein sind Sedimente wie Tonsteine, Bändereisenerze und Dolomit. Das in Sills eindringende Magma reagierte mit den Sedimenten beziehungsweise löste eingeschlossene Blöcke auf. Das erhöhte den Schwefelgehalt der Schmelze, was zur Entmischung führte. Das Kumulat, das sich auf dem Boden ansammelte, war ein Pyroxenit, der bis zu 3 cm große Sulfidtropfen mit einem hohen PGE-Gehalt enthält. Deren Isotopenzusammensetzung zeigt eindeutig einen Anteil von Schwefel aus den Sedimenten an. Allerdings gibt es auch Anzeichen dafür, dass die Entmischung bereits vor dem Eindringen begann. Eventuell konnten die Platingruppenelemente bereits beim Aufstieg in kleineren Magmakammern in entmischten Tropfen angereichert werden, die später in Emulsion in die Sills gebracht wurden (Holwell et al. 2011). Der Nickelgehalt im Platreef ist am Rand der Wirtschaftlichkeit.

Die Platingruppenelemente können auch hydrothermal mobilisiert werden, vor allem in heißem Salzwasser. In einigen Intrusionen gibt es »Dunitröhren« oder schlierenförmige Gesteine, die durch eine Reaktion des festen Gesteins mit spätmagmatischen Fluiden entstanden sind und die manchmal erhöhte PGE-Konzentrationen aufweisen. Diese sekundären Prozesse spielen jedoch nur eine untergeordnete Rolle.

3.3.3 Bushveld

Aus dem Bushveld-Komplex in Südafrika (◘ Abb. 3.27) stammen fast die Hälfte der weltweiten Chromproduktion, gut zwei Drittel der weltweiten Platinproduktion und fast ein Viertel der Vanadiumproduktion. Die Anteile an den bekannten weltweiten Ressourcen dieser Metalle sind ähnlich hoch. Damit ist deutlich, dass es sich um eine einmalige und außergewöhnliche Lagerstätte handelt. Mit einer Fläche von 66 000 km^2 (nur wenig kleiner als Bayern) und eine Dicke von 6–8 km handelt es sich um die mit Abstand größte Layered Mafic Intrusion. Obwohl die Form näherungsweise einer flachen Scheibe gleicht (ein gigantischer Sill), entspricht ihre Dicke immerhin einem Fünftel der gesamten Erdkruste!

Die aus dem Erdmantel stammenden mafischen Magmen drangen vor etwa 2,06 Milliarden Jahren ein, bevorzugt entlang der Grenze zwischen Sedimenten (Transvaal-Supergroup) und darüber liegenden, damals noch jungen Vulkaniten (Rooiberg Group). Meistens wird der Zusammenhang mit einem Manteldiapir angenommen. Alternativ wurde die Lage im Backarc einer Subduktionszone vorgeschlagen (Clarke et al. 2009), an der etwa zeitgleich die Kollision des Kaapvaal-Kratons mit dem Simbabwe-Kraton begann.

An der Erdoberfläche bildet der Bushveld-Komplex (genauer gesagt: die »Rustenburg Layered Series«) mehrere Zungen (Lobes), die kreisförmig angeordnet sind und zum Zentrum hin abtauchen. Die beiden wichtigsten, Western Lobe und Eastern Lobe, sind nahezu identisch und tatsächlich sprechen die geophysikalischen Daten dafür, dass sie in der Tiefe miteinander verbunden sind oder waren (Cawthorn & Webb 2001). Die Intrusion hat eine deutlich höhere Dichte als durchschnittliche kontinentale Kruste. Es wird daher angenommen, dass sich die gesamte Kruste unter dem Gewicht der gewaltigen mafischen Intrusion nach unten wölbte (◘ Abb. 3.28), was zur heutigen Form einer flachen Schüssel führte. Anschließend intrudierte der Bushveld-Granit, der sich im Zentrum über der mafischen Intrusion befindet und dessen Magma von der Basis der kontinentalen Kruste stammt. Erwähnenswert ist, dass es in diesem Zinnlagerstätten (Zinngranit, ▶ Abschn. 3.7.1) gibt, aber uns interessiert hier vor allem die mafische Intrusion (◘ Abb. 3.29).

Die Marginal Zone an deren Basis besteht aus abgeschrecktem Norit (ähnlich Gabbro, aber mit Orthopyroxen statt Klinopyroxen), der mehr oder weniger stark vom Nebengestein kontaminiert ist. Der Rest der Intrusion ist eine Abfolge von Gesteinen, die auf den ersten Blick wie eine Sequenz von Kumulaten aussehen, welche aus einer zunehmend fraktionierten Schmelze gebildet wurden. Die Lower Zone sind ultramafische Kumulate aus Orthopyroxen und Olivin. In der Critical Zone kommt Chromit dazu, in der oberen Critical Zone auch Plagioklas, während Olivin nur noch in einzelnen Schichten vorhanden ist. Die darüber folgenden mafischen Kumulate der Main Zone bestehen aus Plagioklas und Pyroxen (Gabbronorit). In der Upper Zone werden diese mit dem Einsetzen von Magnetit als Kumulusphase deutlich eisenreicher.

Die Details sind jedoch wesentlich komplizierter. Vor allem das kryptische Layering macht deutlich, dass wiederholt mehr oder weniger große Mengen an frischem Magma in die bereits fraktionierte Schmelze der Intrusion eindrangen und sich damit vermischten. Dabei muss es sich um mindestens zwei unterschiedliche Magmen gehandelt haben, über deren Zusammensetzung in der Literatur widersprüchliche Angaben zu finden

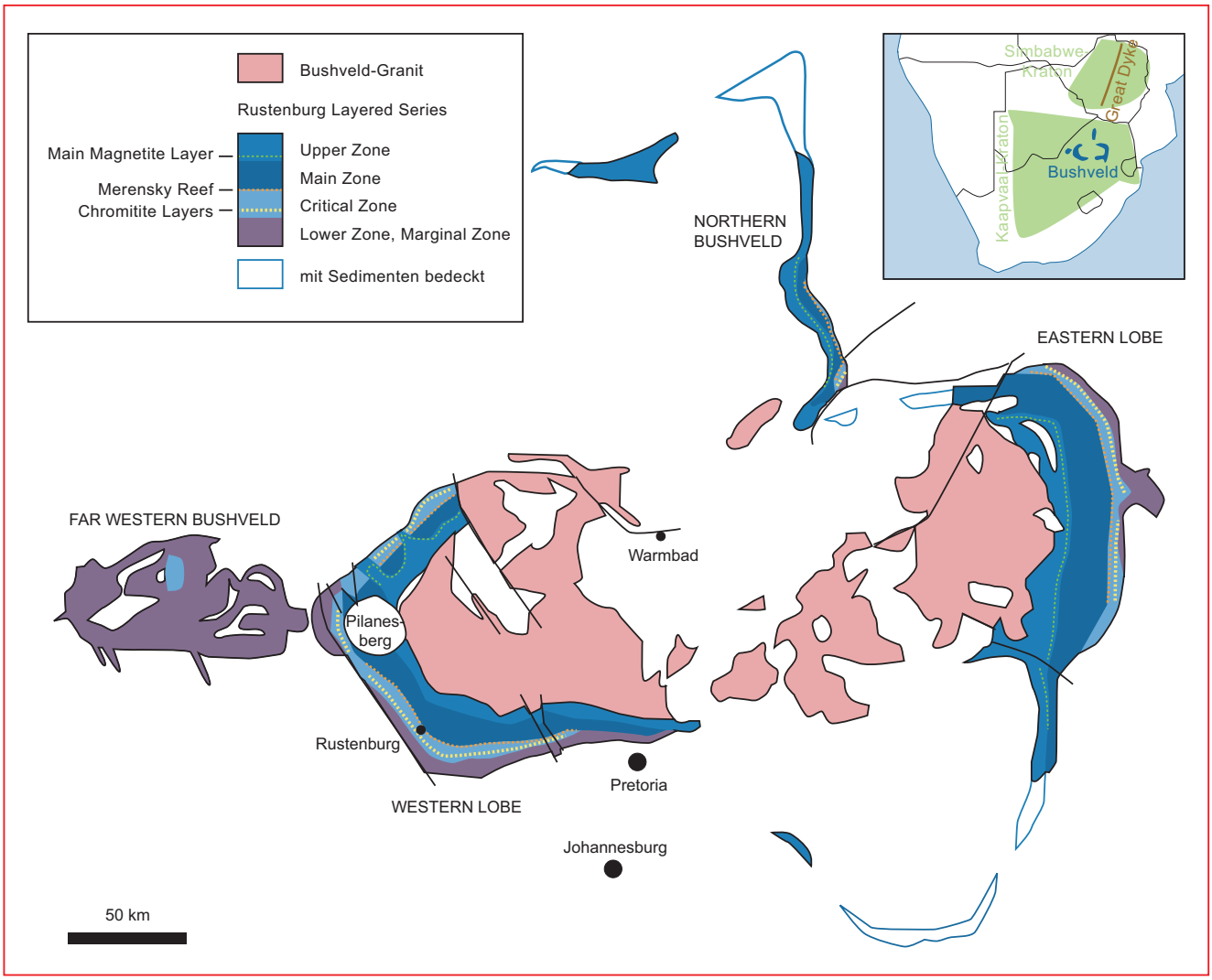


Abb. 3.27 Der Bushveld-Komplex ist eine scheibenförmige, 6–8 km dicke mafische Intrusion, deren zentraler Bereich nach unten gewölbt ist. Daraus ergibt sich die ringförmige Anordnung einzelner »Zungen« an der Oberfläche, von denen Western Lobe und Eastern Lobe am bedeutendsten sind. Die Platin-, Chrom- und Vanadiumminen befinden sich entlang der gestrichelten Linien, die grob die Position der wichtigsten Lagen wiedergeben. Der Bushveld-Granit, der sich im Zentrum über der mafischen Intrusion befindet, ist etwas jünger als die mafische Intrusion. Pilanesberg ist eine jüngere alkaline Intrusion. Vereinfacht nach Naldrett et al. 2008.

sind (Eales 2000, Cawthorn 2007). Die Magmen sind zusätzlich durch Assimilation von kontinentaler Kruste mehr oder weniger kontaminiert. Der Sill wurde also während der Kristallisation weiter gefüllt und wurde dabei nicht nur immer dicker, sondern vergrößerte auch seine Fläche (Kruger 2005). Daher fehlen die unteren Zonen in der nördlichen Zunge des Komplexes.

Lower Zone und Critical Zone entstanden, als Magma mehr oder weniger kontinuierlich eindrang und den Sill aufblähte (Kruger 2005). Die fraktionierte Kristallisation wurde durch die ständige Vermischung teilweise ausgeglichen. Höchstwahrscheinlich handelte es sich dabei um einen basaltischen Andesit (also intermediärer SiO_2-Gehalt) mit sehr hohem Magnesiumgehalt (Cawthorn 2007, Godel et al. 2011), was eine eher ungewöhnliche Schmelze ist. Im Detail haben die Magmapulse zyklische Abfolgen entstehen lassen, die vor allem in der Critical Zone auffallen, weil sie dort jeweils mit einer Chromititschicht beginnen, im Idealfall gefolgt von Pyroxenit, Norit und Anorthosit (◘ Abb. 3.30). Diese Schichten können meist über mehr als 100 km verfolgt werden, verändern dabei jedoch ihre Zusammensetzung und ihre Mächtigkeit. Das dürfte vor allem von der jeweiligen Entfernung zu den Gängen abhängen, durch die neues Magma eindrang. Es gibt auch durch Strömungen entstandene Erosionsstrukturen. Die Chromititschichten werden je nach ihrer Position innerhalb der Critical Zone in Lower, Middle und Upper Group (LG, MG, UG) unterteilt und durchnummeriert.

Nun drang (eventuell über ein anderes Gangsystem) ein völlig anderes Magma ein, das der Middle Zone, das etwa basaltische Zusammensetzung hatte. Aus der Zusammensetzung der Middle Zone ergibt sich, dass es zu keiner nennenswerten Vermischung mit der verbliebenen Schmelze der Critical Zone gekommen ist. Das ist erstaunlich, weil aus der Zusammensetzung der Kristalle in der Critical Zone folgt, dass erst rund ein Viertel kristallisiert war, es muss also noch eine mehrere Kilometer dicke

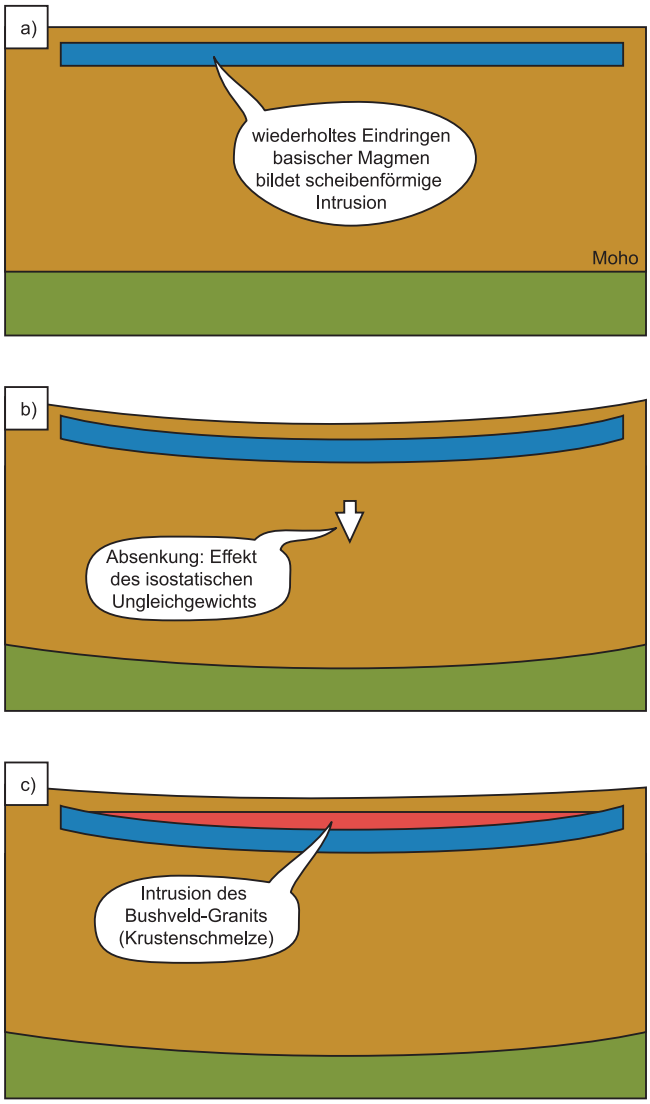


Abb. 3.28 Entwicklung des Bushveld-Komplexes. a) Die mafische Intrusion war scheibenförmig, durchschnittlich etwa 7 km dick und knapp 400 km weit. Die Magmen, die in mehreren Schüben eindrangen und die Intrusion immer dicker machten, stammten aus dem Mantel. b) Die Intrusion hat eine deutlich höhere Dichte als die durchschnittliche kontinentale Kruste. Die Kruste wölbte sich daher nach unten. c) Danach intrudierte der Bushveld-Granit, bei dem es sich um Schmelzen von der Basis der Kruste handelt. Nach Cawthorn & Webb 2001.

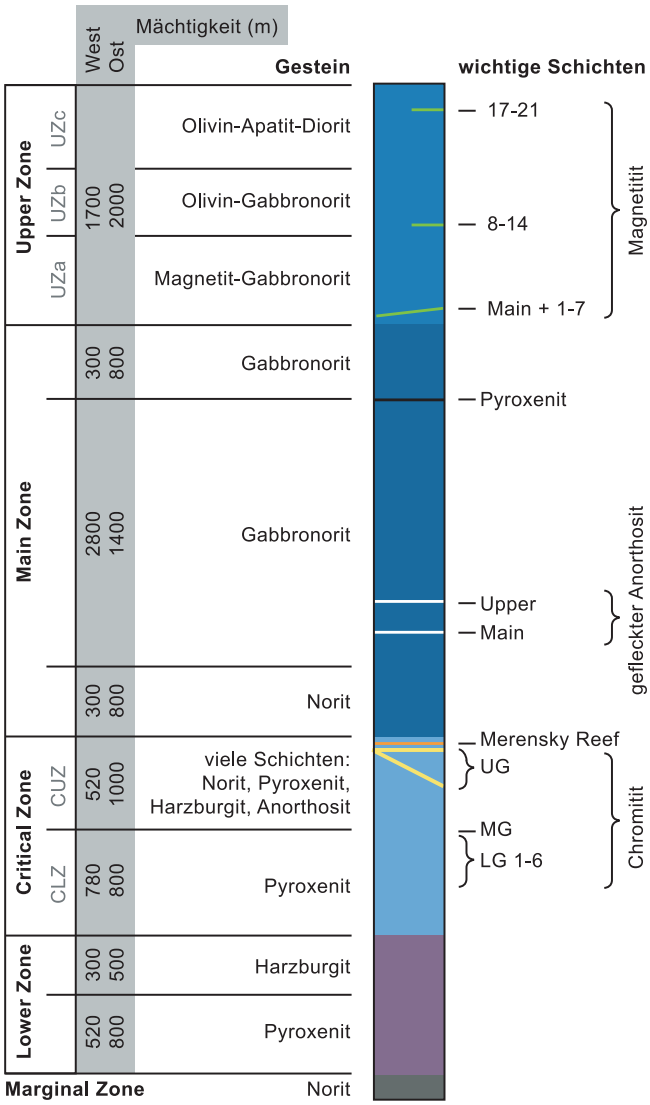


Abb. 3.29 Profil der Bushveld-Intrusion. Die Gesamtmächtigkeit beträgt 7200 m im Westen und 8100 m im Osten. An der Basis die Marginal Zone aus schnell erstarrtem Norit. Der untere Teil der Intrusion (Lower Zone und CLZ) besteht weitgehend aus ultramafischen Kumulaten. Nach dem sehr heterogenen und stark geschichteten oberen Teil der Critical Zone (CUZ) folgen die homogenen mafischen Kumulate der Main Zone. In der Upper Zone werden diese eisenreicher und es kommen auch stärker fraktionierte felsische Lagen vor. Chrom (Abbau vor allem der UG2-, LG- und MG-Chromitite-Layers) und Platin (Merensky-Reef und UG2) sind in der Critical Zone angereichert. Die Magnetititlagen der Upper Group werden vor allem als Vanadiumerz abgebaut. Gezeigt sind auch wichtige Markerhorizonte. Nach Cawthorn 2007.

Magmaschicht gegeben haben. Vermutlich hatte das neue Magma der Middle Zone eine höhere Dichte als das der Critical Zone, es breitete sich auf dem Boden der Intrusion aus und drückte dann die verbliebene Schmelze der Critical Zone aus der Intrusion heraus (Cawthorn 2007, Naldrett et al. 2012). Bisher kann nur spekuliert werden, wohin diese Schmelze verschwunden ist: in Gänge, Sills oder kleinere Intrusionen der Umgebung, in den nördlichen Bushveld-Komplex, in den zu diesem Zeitpunkt erstmal Magma eindrang, oder es eruptierte an längst verschwundenen Vulkanen.

In der Folge kristallisierte das Magma der Main Zone ruhig vor sich hin, bis ein letztes Mal eine nennenswerte Menge Magma eindrang (vermutlich ein eisenreicher Basalt) und sich mit der verbliebenen Schmelze vermischte, wobei der Pyroxenit an der Basis der oberen Main Zone entstand. Durch die fortgesetzte Kristallisation entstand die obere Main Zone und nach Einsetzen der Kristallisation von Magnetit die Upper Zone.

Die Hitze der Intrusion war groß genug, um sogar das Dach teilweise anzuschmelzen. Daher befand sich zeitweise über den mafischen Magmen eine Schicht saurer Magmen, die zu einem feinkörnigen Granit (Granophyr) erstarrt sind, welcher stellenweise über der Upper Zone zu finden ist.

Abb. 3.30 Chromititschichten (dunkel) in Anorthosit (hell) am Mononono River (Südafrika). Sie gehören zu den UG1-Chromititen der Critical Zone des Bushveld-Komplexes. © Kevin Walsh / Wikimedia.

Wie in ▶ Abschn. 3.3.2 ausgeführt, gehen die Chromititlagen und die Anreicherung von PGE im Merensky-Reef auf die Vermischung von neu eindringendem primitiven Magma mit der leicht fraktionierten Schmelze der Intrusion zurück. Das Merensky-Reef ist ein Pyroxenit an der Basis des letzten Zyklus der Critical Zone. Dieser Zyklus unterscheidet sich von allen vorhergegangen, weil diesmal erstmals das Magma der Main Zone eindrang. Erstaunlicherweise entspricht die Isotopenzusammensetzung der Kristalle in den Kumulaten dieses Zyklus entweder der Critical Zone oder der Main Zone. Es scheint also kaum zu einer Mischung der Magmen gekommen zu sein, die Kristalle wuchsen vielmehr in zwei unterschiedlichen Magmaschichten heran und sammelten sich dann gemeinsam auf dem Boden der Magmakammer an (Seabrook et al. 2005). Möglicherweise ist dieses Modell noch zu einfach. Auch ein wechselndes Eindringen beider Magmatypen wurde vorgeschlagen (Mitchell & Scoon 2007).

Ein völlig abweichendes Modell für den Bushveld-Komplex ergab sich aus einer Untersuchung des Pyroxenits, der sich an der Basis der oberen Main Group befindet. Wie gesagt wird er normalerweise mit dem Eindringen von primitivem Magma in das fraktionierte Magma der Main Zone erklärt. Nach Maier & Barnes 2010 passt die Zusammensetzung jedoch eher zur Critical Zone. Sie glauben daher, dass die Upper Main Zone in Wirklichkeit der oberste Teil der Critical Zone ist, während das Magma der Main Zone erst nachträglich als Sill in die noch nicht ganz erstarrten Kumulate eindrang. Dabei sei der zentrale Bereich der Intrusion nach unten gedrückt worden. Die Kumulate der Critical Zone seien dabei der Schwerkraft folgend zum Zentrum gesackt. Schmelzreste zwischen den Kristallen seien dabei zum Teil auch in andere Schichten eingedrungen.

Die nördliche Zunge des Bushveld unterscheidet sich von der beschriebenen Stratigrafie. Hier fehlen Lower Zone und Critical Zone, stattdessen befindet sich unter der Main Zone das PGE-reiche Platreef (▶ Abschn. 3.3.2). Eventuell handelt es sich dabei um Magma der Critical Zone, das von der Seite her in Sills eingedrungen ist. Es gibt aber auch Argumente dafür, dass es sich ursprünglich um eine kleine eigenständige Intrusion handelte, die erst während des Eindringens des Magmas der Main Zone mit der Hauptintrusion verbunden wurde (Holwell et al. 2011).

3.3.4 Great Dyke

Der 550 km lange und 4–11 km breite Great Dyke in Simbabwe ist die zweitgrößte Platinlagerstätte der Welt und eine bedeutende Chromlagerstätte. Genau genommen besteht diese Layered Mafic Intrusion aus zwei großen Magmakammern (und einer dritten kleinen), die wiederum in einzelnen Subkammern unterteilt werden (Abb. 3.31). Im Profil erinnern die Kammern an einen Trichter, wobei die Schichten im Zentrum nach unten gewölbt sind. Die Intrusion besteht weitgehend aus ultramafischen Kumulaten. Im unteren Teil überwiegt Olivin, mit einem zyklischen Layering von Chromitit, Dunit und Harzburgit. Im oberen Teil überwiegt Pyroxen und es gibt ein zyklisches Layering mit der Abfolge Chromitit, Dunit, Harzburgit, Pyroxenit. Über den ultramafischen Kumulaten folgen mafische Kumulate (Gabbros und Norite). Die Zyklen gehen auf das wiederholte Eindringen von Magma zurück. Platin, Palladium und andere PGE sind vor allem in der Main Sulfide Zone angereichert. Dabei handelt es sich um einen Horizont innerhalb der obersten Pyroxenitschicht, mit fein verteilten Sulfiden zwischen den Pyroxenkristallen. Die Intrusion entstand vor 2,58 Milliarden Jahren (Oberthür et al. 2002). Sie zieht sich quer durch den gesamten Simbabwe-Kraton, der damals ein kleiner Kontinent war. Denkbar ist, dass ein Manteldiapir nicht nur einen starken

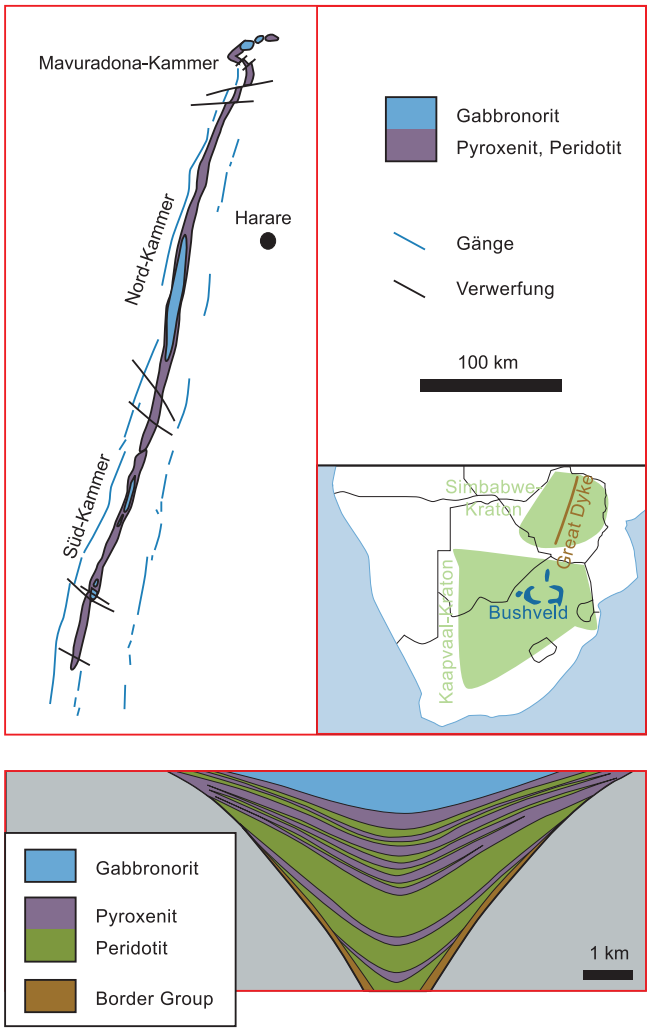


Abb. 3.31 Der Great Dyke in Simbabwe ist eine Intrusion, die auf den ersten Blick wie ein riesiger magmatischer Gang erscheint. Er ist aus drei Magmakammern zusammengesetzt, die wiederum in mehrere Subkammern aufgeteilt werden. Im Profil erinnert deren Form an einen Trichter. Nach Naldrett & Wilson 1990, Wilson et al. 2000.

Magmatismus auslöste, sondern auch zur Dehnung und Entstehung eines Grabens führte.

3.3.5 Sudbury

Wir kennen weltweit nur eine einzige Lagerstätte, die durch den Einschlag eines Meteoriten entstanden ist: den 1,85 Milliarden Jahre alten Sudbury-Komplex (Ontario, Kanada). Es handelt sich um eine der beiden mit Abstand wichtigsten Nickellagerstätten (neben Norilsk, ▶ Kasten 3.10), außerdem werden Kupfer, Kobalt, Platin, Palladium, Gold und Silber produziert. Das Nickel stammt nicht, wie man vermuten könnte, aus dem Meteoriten. Der Durchmesser des Meteoritenkraters wird auf 200–250 km Durchmesser geschätzt. Damit wäre er der zweitgrößte bekannte Meteoritenkrater auf der Erde (◘ Abb. 3.32, ◘ Abb. 3.33), etwa zehnmal größer als das Nördlinger Ries. Da seither mehrere Kilometer Gestein durch Erosion abgetragen wurden, ist nur noch der zentrale Bereich der Kraterschüssel vorhanden. Wo einst der Randbereich des Kraters war, ist eine tiefere Zone freigelegt. In dieser sind die Gesteine zum Teil zu Brekzien zerbrochen, die heftige Bewegung hat sogar zum Aufschmelzen durch Reibungswärme entlang von Verwerfungen geführt (Pseudotachylite). Die Struktur wurde bei einer späteren Gebirgsbildung zu einer Ellipse verformt. So verläuft eine Scherzone mit Deckenüberschiebungen durch den Komplex hindurch.

Der Impakt des rund 10 km großen Meteoriten war so heftig (▶ Kasten 3.11, siehe auch ▶ Kasten 5.4), dass er die komplette kontinentale Kruste durchschlug. Im Krater bildete sich ein durchschnittlich 2,5 km tiefer Magmasee. Daraus entwickelte sich, auch wenn »Intrusion« in diesem Fall nicht ganz stimmt, eine Art Layered Mafic Intrusion – die sich jedoch in einigen wichtigen Punkten von anderen LMI unterscheidet. Ähnliche Schmelzschichten kennen wir auch aus anderen Meteoritenkratern, allerdings deutlich kleiner und nicht zu unterschiedlichen Schichten differenziert.

Während bei allen anderen LMI das Magma aus dem Erdmantel stammt, haben wir es hier mit aufgeschmolzener Kruste zu tun. Im Norden des Komplexes handelt es sich dabei um archaischen Gneis der Superiour-Provinz, im Süden um Basalt, Gabbro, Granit und Sedimenten aus dem Paläozoikum. Die durchschnittliche Schmelzzusammensetzung von Sudbury liegt etwa in der Mitte zwischen Granit und Gabbro, damit ist sie wesentlich saurer als bei anderen LMI, zugleich aber basischer als normale Krustenschmelzen. Die ungewöhnliche Zusammensetzung liegt an den schlagartig erreichten extrem hohen Temperaturen, die weit über dem Liquidus lagen. Das Gestein wurde dabei vollständig aufgeschmolzen, was normalerweise nie passiert. Auf diese Weise landeten selbst kompatible Elemente wie Nickel in der Schmelze, die sonst beim Aufschmelzen von Gabbro im festen Gestein zurückbleiben. Während frühere Forscher eine Mantelschmelze oder aufgeschmolzene ältere Lagerstätten für die Nickelerze verantwortlich gemacht hatten, gibt es keine geochemischen Hinweise dafür, auch wenn ein geringer Beitrag an Mantelschmelzen nicht ausgeschlossen ist.

Im Zentrum des Beckens befindet sich über den magmatischen Gesteinen noch immer die Füllung des Kraters (Whitewater-Formation). In den auf den Impakt folgenden Stunden regnete die Aschewolke – ursprünglich Schmelztröpfchen, die zu einem Glas erstarrt waren – ab und bildete ein tuffähnliches Gestein, das als Suevit beziehungsweise »Rückfallbrekzie« bezeichnet wird. Diese Schicht ist 1,5 km dick. Der untere Teil ist durch die Hitze des zugedeckten »Magmasees« zu einem festen Gestein (Onaping-Formation) rekristallisiert, zum Teil wurde das Material sogar aufgeschmolzen und intrudierte in Form von Mini-Granitplutonen in die höheren Bereiche des Suevits. Der Krater füllte sich mit Wasser, durch die magmatische Hitze von unten kam es immer wieder zu Wasserdampfexplosionen. Im oberen Teil der Onaping-Formation entstanden sogar große hydrothermale Zink-Blei-Kupfer-Lagerstätten, die den VMS (▶ Abschn. 4.16) ähneln. Darüber folgen verschiedene im See abgelagerte Sedimente: Kalkstein, Silt, Grauwacke und so weiter (◘ Abb. 3.34).

Die zugedeckte Magmaschicht brauchte womöglich Jahrtausende, bis sie von den ursprünglichen 1700 °C bis zum Liquidus abgekühlt war und die Kristallisation begann. Anfangs war sie

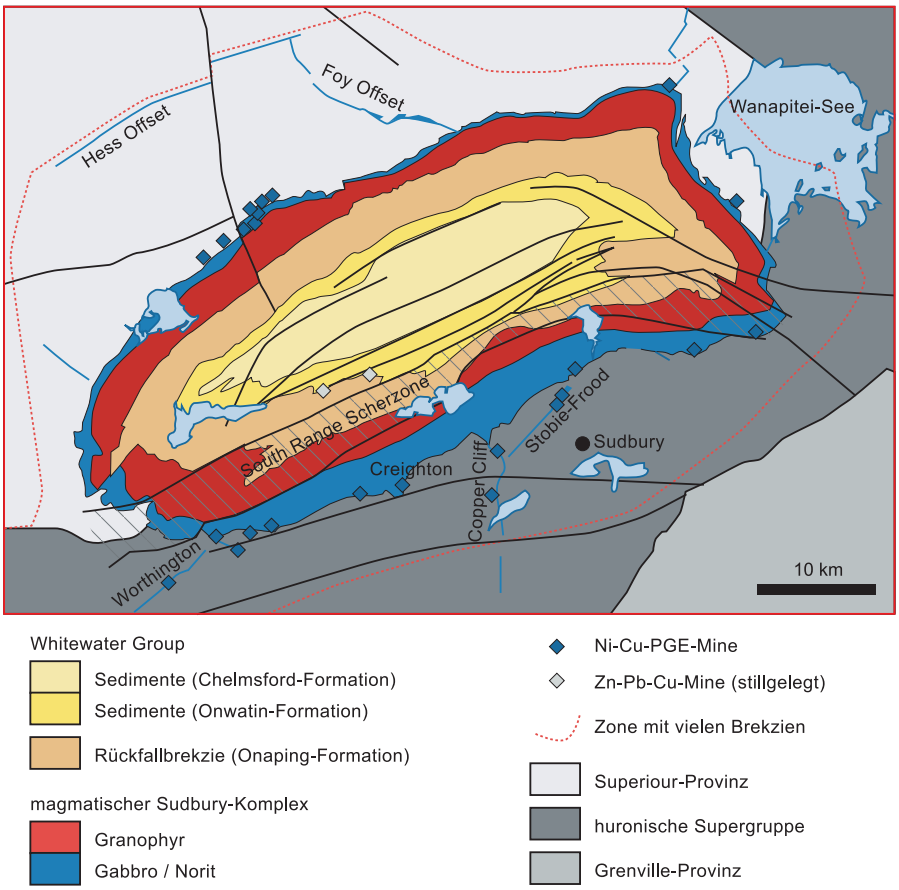


Abb. 3.32 Der Sudbury-Komplex entstand durch den Einschlag eines Meteoriten. Die Nickellagerstätten befinden sich vor allem an der Basis der Norite sowie in den Offset-Gängen. Der Wanapitei-See ist ebenfalls ein Meteoritenkrater, aber wesentlich jünger. Vereinfacht nach Ames et al. 2008.

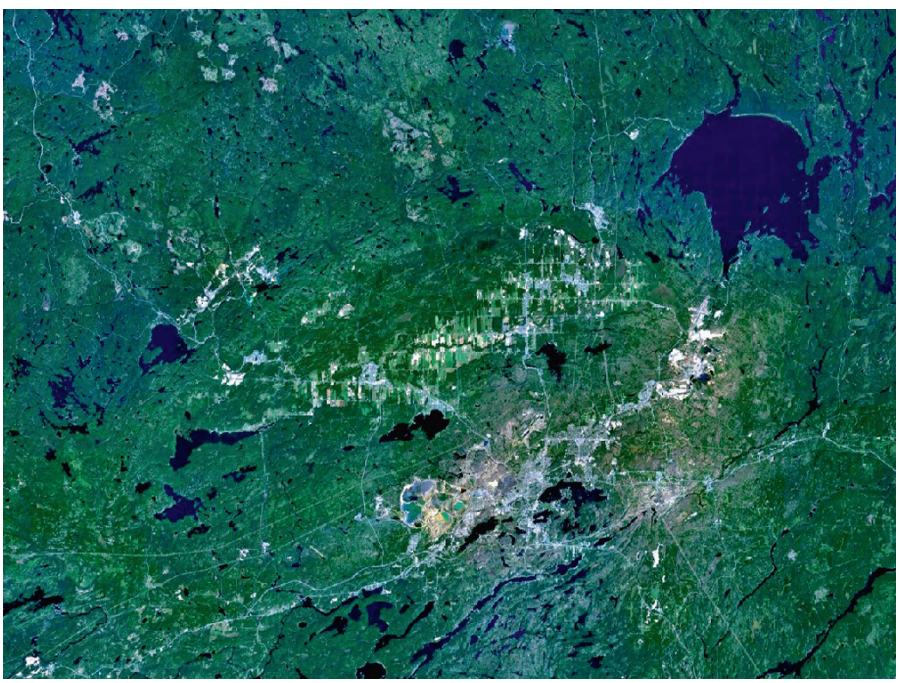


Abb. 3.33 Satellitenbild des Sudbury-Komplexes (ovale Struktur). Dabei handelt es sich um den Rest des zweitgrößten bekannten Meteoritenkraters der Erde. Der Wanapitei-See rechts oben ist durch einen weiteren Meteoriteneinschlag entstanden. © NASA.

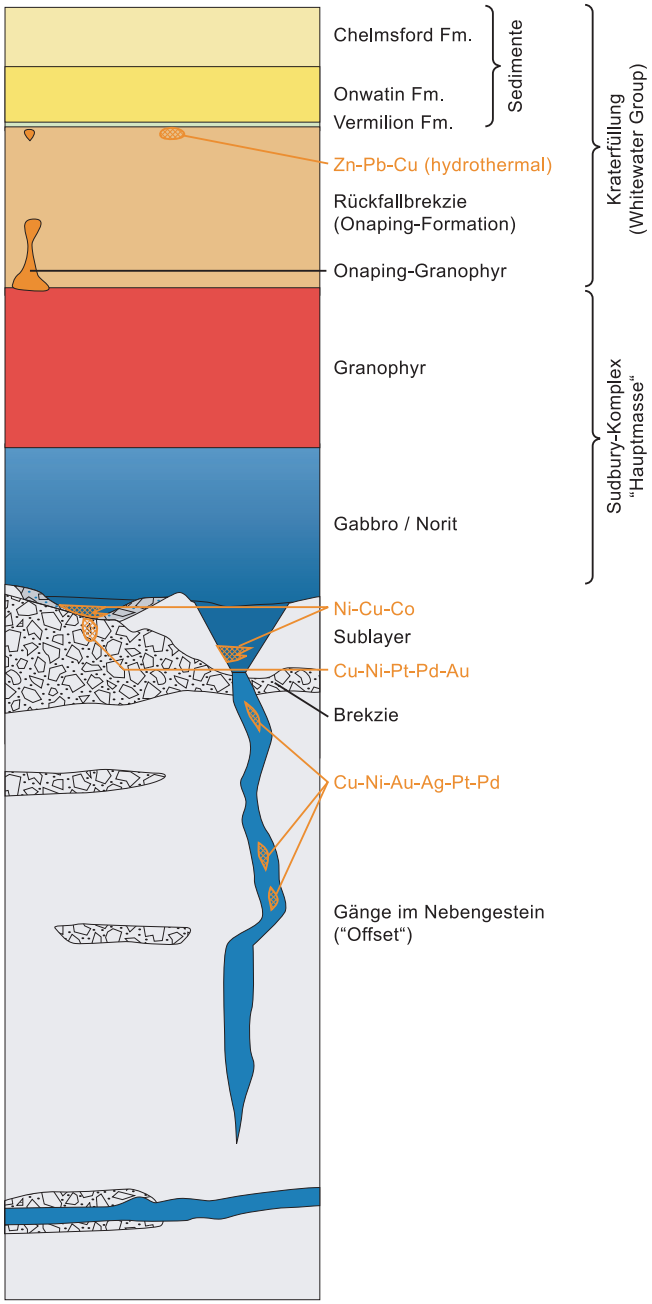


Abb. 3.34 Profil des Sudbury-Komplexes. Die Lagerstätten mit magmatisch gebildeten Sulfiden befinden sich in Trögen an der Basis der magmatischen Gesteine (»Sublayer«), im darunter liegenden Nebengestein (»Footwall«) sowie in Gängen im Nebengestein (»Offset«) mit jeweils unterschiedlichem Metallgehalt. Das Nebengestein ist von Brekzienzonen durchzogen. Über den magmatischen Gesteinen befindet sich die Füllung des Meteoritenkraters mit Suevit (Rückfallbrekzie) und Sedimenten. Nach Ames et al. 2008.

sogar so heiß, dass sie sich immer tiefer fraß, indem sie weiteres Material aufschmolz. Dadurch wurde die Schmelze immer heterogener, weil sich nur kleine Konvektionszellen ausbildeten, aber nicht die gesamte Schicht durchmischt wurde (Darling et al. 2010). Da mafische und felsische Gesteine unterschiedlich schnell aufgeschmolzen wurden, entstand möglicherweise eine Emulsion aus unterschiedlichen Schmelzen, aus denen sich eine Schichtung der Intrusion entwickelte. Die obere Hälfte hat die Zusammensetzung eines Granits (Granophyr). Die mafischere untere Hälfte besteht aus mehreren Schichten, die in der Literatur meist als Gabbro und Norit bezeichnet werden. Genau genommen fallen sie im Streckeisen-Diagramm in das Quarzmonzodiorit-Feld (Therriault et al. 2002).

Die ungewöhnlich hohe Temperatur der Schmelze hatte einen weiteren Effekt, der bei anderen LMI nicht vorkommt: Vermutlich war in der ursprünglichen Schmelze so viel Schwefel gelöst, dass es schon zu einer Entmischung von Sulfidschmelze kam, bevor die Kristallisation begonnen hatte (Lightfoot et al. 2001, Keays & Lightfoot 2004). Die absinkenden Tropfen sorgten dafür, dass Elemente wie Nickel, Kupfer und PGE fast vollständig aus den oberen Schichten entfernt und effektiv an der Basis angereichert wurden. Dort sammelte sich die Sulfidschmelze vor allem in Senken und Trögen an, im sogenannten »Sublayer«. Als das Magma so weit abgekühlt war, dass die Kristallisation einsetzte, wurde noch immer Sulfid entmischt.

Das Sublayer, also die Tröge an der Basis der mafischen Gesteine, enthält den Großteil der Erze. Es besteht weitgehend aus sehr heterogenem Norit mit einem hohen Sulfidgehalt, zusammen mit sehr vielen Nebengesteinsfragmenten. Das Erz bildet Zonen mit massiven Sulfiden, kommt aber auch versprengt im Norit vor. Zum Teil drang die Sulfidschmelze auch in die Brekzien unterhalb ein und bildete dort Gänge, Adern und (in ehemaligen Poren) versprengte Erze. Die Sulfidmenge, die sich in einer Senke angesammelt hat, hängt mit der jeweiligen Dicke der darüber liegenden magmatischen Gesteine zusammen, die zwischen 300 und 5000 m schwankt. Das Erz im Sublayer (»*contact ore*«) und das in den Brekzien (»*footwall ore*«) haben eine unterschiedliche Zusammensetzung, was zum einen an einer fraktionierten Kristallisation der Sulfidschmelze liegt (Li et al. 1996, Mungall et al. 2005), zum anderen am fortgesetzten »Abregnen« weiterer Sulfidtröpfchen mit einer wechselnden Zusammensetzung. Schließlich kam es im gewissen Umfang auch zu einer späteren hydrothermalen Remobilisierung (Molnár et al. 2001).

Etwa ein Viertel der Erze befindet sich in magmatischen Gängen außerhalb des eigentlichen magmatischen Komplexes (»*offset ore*«). Diese Gänge (Lightfood & Farrow 2002, Scott & Benn 2002) verlaufen entweder radialstrahlig oder konzentrisch um den Komplex herum und folgen vor allem den stark zerbrochenen Brekzienzonen. Horizontal sind sie nicht durchgehend und es wird vermutet, dass Magma von oben aus den inzwischen wegerodierten Teilen der Magmakammern eindrang. Man geht davon aus, dass die erste Schmelze bereits in den Sekunden nach dem Einschlag injiziert wurde, als die Ränder des ursprünglichen Kraters ins Innere rutschten. Demnach können die Quarzdiorite dieser Gänge als die durchschnittliche Schmelzzusammensetzung des Komplexes angesehen werden. Im Zentrum dieser Gänge, vor allem wo sie besonders dick sind, befindet sich eine Zone, die sehr viele Nebengesteinsfragmente und Sulfide enthält. Wahrscheinlich handelt es sich dabei um Schmelze, die erst später in die noch nicht vollständig erstarrten Gänge injiziert wurde, und zwar zu einem Zeitpunkt, als sich bereits Sulfide an der Basis der Magmakammer ansammelten. In den Gängen kommt das Erz in Form massiver Sulfide, »Blasen«, Adern und versprengter Erze vor.

Kasten 3.11 Meteoritenkrater

Beim Einschlag eines großen Meteoriten wirken einen Augenblick lang unvorstellbare Kräfte (■ Abb. 3.35). Zunächst breiten sich Schockwellen aus und zerbrechen das Gestein der Umgebung. Die Bruchflächen sind typischerweise in Form sogenannter Strahlenkegel (*shatter cone*) angeordnet. Manche Minerale werden zu Hochdruckmineralen wie Stishovit, Coesit und Diamant umgewandelt. Zerbrochenes Gestein spritzt zur Seite, das Zentrum wölbt sich nach unten, während extrem hohe Temperaturen herrschen, bei denen das Gestein schlagartig aufgeschmolzen wird – im Fall des Sudbury-Komplexes war diese Magmaschicht besonders dick – und sogar teilweise verdampft. Über dem Krater steigt eine Aschewolke aus kleinen Schmelztröpfchen auf. Für einen Moment bildet sich ein tiefer, halbkugelförmiger Krater, dessen instabile Seitenwände sofort ins Innere rutschen. Bei großen Kratern federt gleichzeitig das Zentrum wieder zurück und bildet einen Zentralberg, der bei den größten Kratern selbst wieder kollabiert. Bereits einige Sekunden nach dem Einschlag ist die Dynamik zu Ende, lediglich die Aschewolke regnet noch ab und bildet ein tuffähnliches Gestein. Dieses wird Suevit genannt, der Name leitet sich von Schwaben ab und bezieht sich auf das Nördlinger Ries.

Vom Meteoriten selbst bleiben bei einem derart heftigen Impakt keine Reste übrig. Eine Spur des Meteoriten ist die sogenannte Iridiumanomalie, die oft in gleichaltrigen Sedimenten der Umgebung auftritt. Diese enthalten ungewöhnlich hohe Konzentrationen an Iridium und anderen PGE. Im Fall der zeitlichen Grenze zwischen Kreide und Tertiär tritt diese Anomalie sogar weltweit auf – hervorgerufen durch den Chicxulub-Impakt in Mexiko, der für das Aussterben der Dinosaurier verantwortlich gemacht wird. Um eine Lagerstätte handelt es sich bei den Iridiumanomalien jedoch nicht. Sudbury (Kanada) ist die einzige bekannte Lagerstätte, die bei einem Impakt entstanden ist, allerdings geht es dabei um aufgeschmolzene Gesteine der Erdkruste. Und der Chicxlub-Impakt hat indirekt mit einer Öllagerstätte zu tun (▶ Abschn. 6.3).

Der größte bekannte Meteoritenkrater der Erde ist der zwei Milliarden Jahre alte und stark erodierte Vredefort-Krater in Südafrika mit einem Durchmesser von 250–300 km, gefolgt von Sudbury und Chicxlub. Das 14 Millionen Jahre alte Nördlinger Ries hat mit einem Durchmesser von 24 km eine mittlere Größe.

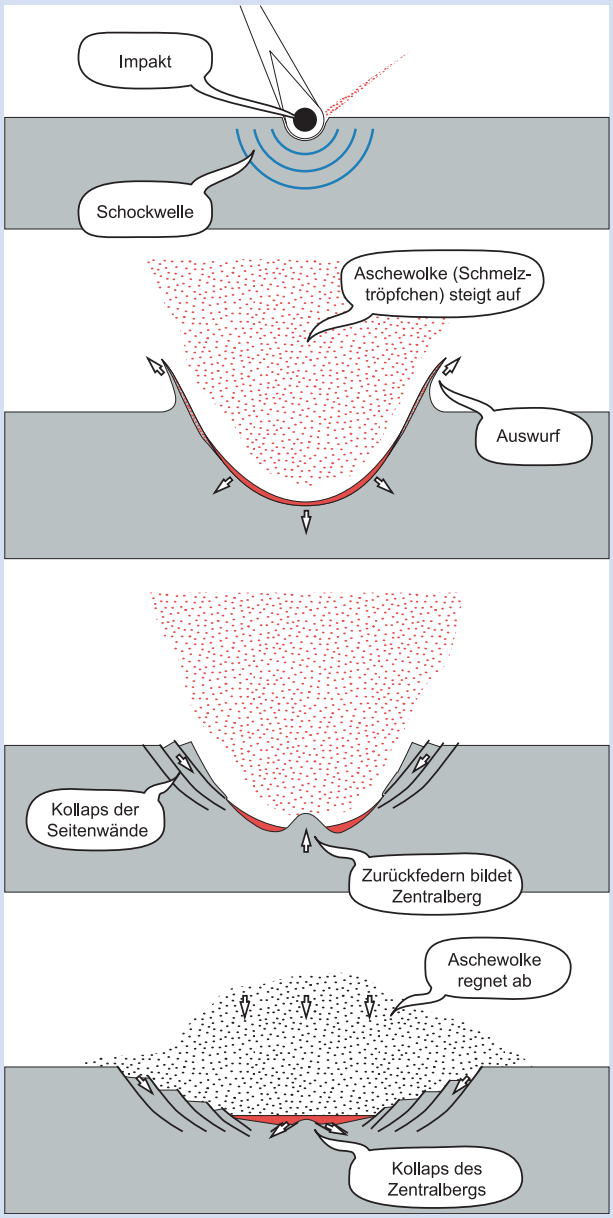


Abb. 3.35 Vom Impakt eines Meteoriten bis zur letzten Modifikation des Kraters durch den Kollaps der Seitenwände vergehen nur wenige Sekunden. Das Gestein wird durch Schockwellen und die spätere Bewegung zerbrochen, außerdem wird es zum Teil aufgeschmolzen (rot). Bei großen Kratern bildet sich durch Zurückfedern ein Zentralberg, der bei sehr großen Kratern selbst wieder kollabiert, sodass diese aus mehrfachen Ringen bestehen. Zuletzt regnet die Aschewolke ab und bildet eine tuffähnliche Rückfallbrekzie (Suevit).

3.4 Komatiit

Die Erde war im Präkambrium (▶ Kasten 3.12) noch deutlich heißer als heute. Daher konnte der Erdmantel zu einem höheren Grad aufgeschmolzen werden (40–70 %), wobei ein ultrabasisches Magma (< 45 % SiO_2) mit hohem MgO-Gehalt entstand. Nach einem Fluss in Südafrika wird dieses Vulkangestein als Komatiit bezeichnet, es besteht überwiegend aus Olivin und Orthopyroxen. Dieses Magma ist sehr dünnflüssig und mit mehr als 1600 °C extrem heiß. Wenn es schnell abkühlt, bildet sich die typische »Spinifex-Struktur« aus langgestreckten Olivinkristallen, die an das in der australischen Steppe wachsende Spinifex-Gras erinnern.

Grünsteingürtel sind Zonen in den archaischen Kratonen (▶ Kasten 3.12), die vor allem aus Vulkaniten, Plutoniten und Sedimenten bestehen, die später kaum metamorph umgewandelt wurden. Ein charakteristisches Gestein ist Grünschiefer, der bei der niedriggradigen Metamorphose von Basalt entsteht und grüne Minerale wie Epidot, Aktinolith und Chlorit enthält. Grünsteingürtel können eine Vielzahl von Lagerstätten enthalten: Nickel in Komatiit und Gabbro, VMS (▶ Abschn. 4.16), BIF (▶ Abschn. 5.2), orogene Goldadern (▶ Abschn. 4.2) und Goldseifen (▶ Abschn. 5.9).

Kissenlaven und große Lavaströme aus Komatiit sind vor allem in den Grünsteingürteln aus dem Archaikum sehr häufig. Im Proterozoikum entstanden weniger Komatiite, während es aus noch jüngerer Zeit nur ein einziges Vorkommen gibt.

In manchen Komatiiten gibt es Nickellagerstätten, die auch etwas Kupfer und zum Teil auch PGE enthalten. Die Lagerstätten sind zwar typischerweise um mehrere Größenordnungen kleiner als diejenigen in Layered Mafic Intrusions, weisen aber zugleich einen deutlich höheren Erzgrad auf. Besonders viele solcher Lagerstätten befinden sich in Westaustralien (60 % der weltweiten Komatiit-gebundenen Nickelreserven), und zwar vor allem in den Eastern Goldfields des Yilgarn-Kratons, darunter die ungewöhnlich reichhaltigen Vorkommen Kambalda und Mount Keith (Hoatson et al. 2006). In Kanada gibt es solche Lagerstätten in Grünsteingürteln rund um den Slave Kraton, und zwar im Thompson-Nickelgürtel (Manitoba), im Cape-Smith-Gürtel (nördliches Quebec) und im Abitibi-Grünsteingürtel (Ontario und Quebec, ▶ Kasten 4.27). Weitere gibt es in Simbabwe. Erstaunlich ist, dass alle diese Lagerstätten in einer relativ kurzen Zeitspanne im späten Archaikum und frühen Proterozoikum entstanden sind. Die große Mehrzahl der weltweiten Komatiite enthalten hingegen keine Lagerstätten. Ein Grund könnte eine veränderte Dynamik im Mantel sein. Zusätzlich könnte eine Rolle spielen, dass sich die Zusammensetzung von Sedimentgesteinen änderte – denn die Assimilation mit Sedimenten scheint eine wichtige Rolle zu spielen.

Komatiitlavaströme wurden von Eruptionen entlang von Spalten gespeist (◘ Abb. 3.36). Die dünnflüssige Lava breitete sich vor allem als deckenförmige Ströme aus (weniger als 20 m dick), die Dutzende bis Hunderte Kilometer weit flossen, aber vergleichsweise schnell abkühlten und mit der typischen Spinifex-Struktur erstarrten. Im Zentrum dieser Decken bildeten sich Kanäle, in denen die Lava schneller und turbulenter floss. Die extreme Hitze der Lava konnte die darunter liegenden Gesteine mithilfe der turbulenten Dynamik sogar zum Teil aufschmelzen, was die Kanäle immer tiefer machte. In einigen Fällen handelte es sich dabei um Sedimente, was den Schwefelgehalt im Magma erhöhte und die Entmischung von Sulfidschmelze auslöste. In der Schmelze kristallisierender Olivin sammelte sich ebenfalls auf dem Boden der Kanäle an.

Kasten 3.12 Die Welt im Archaikum

»Die Gegenwart ist der Schlüssel für die Vergangenheit.« (Charles Lyell)

Dass in der Vergangenheit dieselben Prozesse abliefen, wie es in der Gegenwart der Fall ist, war eines der wichtigsten Dogmen der Geologie. Doch je weiter wir in der Geschichte der Erde zurück gehen, desto weniger trifft dieses Dogma zu. Im Archaikum, dem ältesten Zeitabschnitt, aus dem Gesteine erhalten sind (vor 3,8 bis 2,5 Milliarden Jahren), unterschied sich die Erde stark von der heutigen. Die Erde war noch deutlich heißer als heute und die Plattentektonik lief schneller und etwas anders ab. An Hotspots und Mittelozeanischen Rücken waren die Schmelzgrade zum Teil so hoch, dass ultrabasische Magmen wie Komatiite entstehen konnten. Beim Abtauchen in eine Subduktionszone konnte ozeanische Kruste direkt aufgeschmolzen werden, sodass nicht die für heutige Subduktionszonen typischen Magmen entstanden, sondern plagioklasreiche Plutonite (Tonalit, Trondhjemit, Granodiorit). Möglicherweise gab es auch Arten von vertikaler Tektonik wie Diapire und »Sagduktion«, die es heute nicht mehr gibt.

Die ersten Kontinente, die heute noch als sogenannte Kratone erhalten sind, entstanden und wuchsen im Archaikum.

Ihre Embryonen hatte der starke Magmatismus über Manteldiapiren und an Subduktionszonen gebildet, die schnelle Plattenbewegung sorgte dafür, dass die Ketten von Tiefseebergen und Inselbögen miteinander kollidierten. Das Ergebnis sind die sogenannten Grünsteingürtel aus (niedrig metamorph überprägten) Vulkaniten, Plutoniten und Sedimenten, wie zum Beispiel der Abitibi-Grünsteingürtel (▶ Kasten 4.27). Wo durch Erosion ein tieferer Teil der Kruste freigelegt worden ist, gibt es stattdessen Gneise und (hochgradig metamorphe) Granulite.

Im Archaikum traten auch die ersten Lebensformen wie Cyanobakterien auf. Durch Fotosynthese gaben diese Einzeller Sauerstoff ab, was die ursprünglich lebensfeindliche reduzierte Atmosphäre langsam veränderte und erst die Bedingungen für höhere Lebensformen schuf. Dieser Sauerstoff spielte zugleich eine wichtige Rolle für die Entstehung von Bändereisenerzen (▶ Abschn. 5.2).

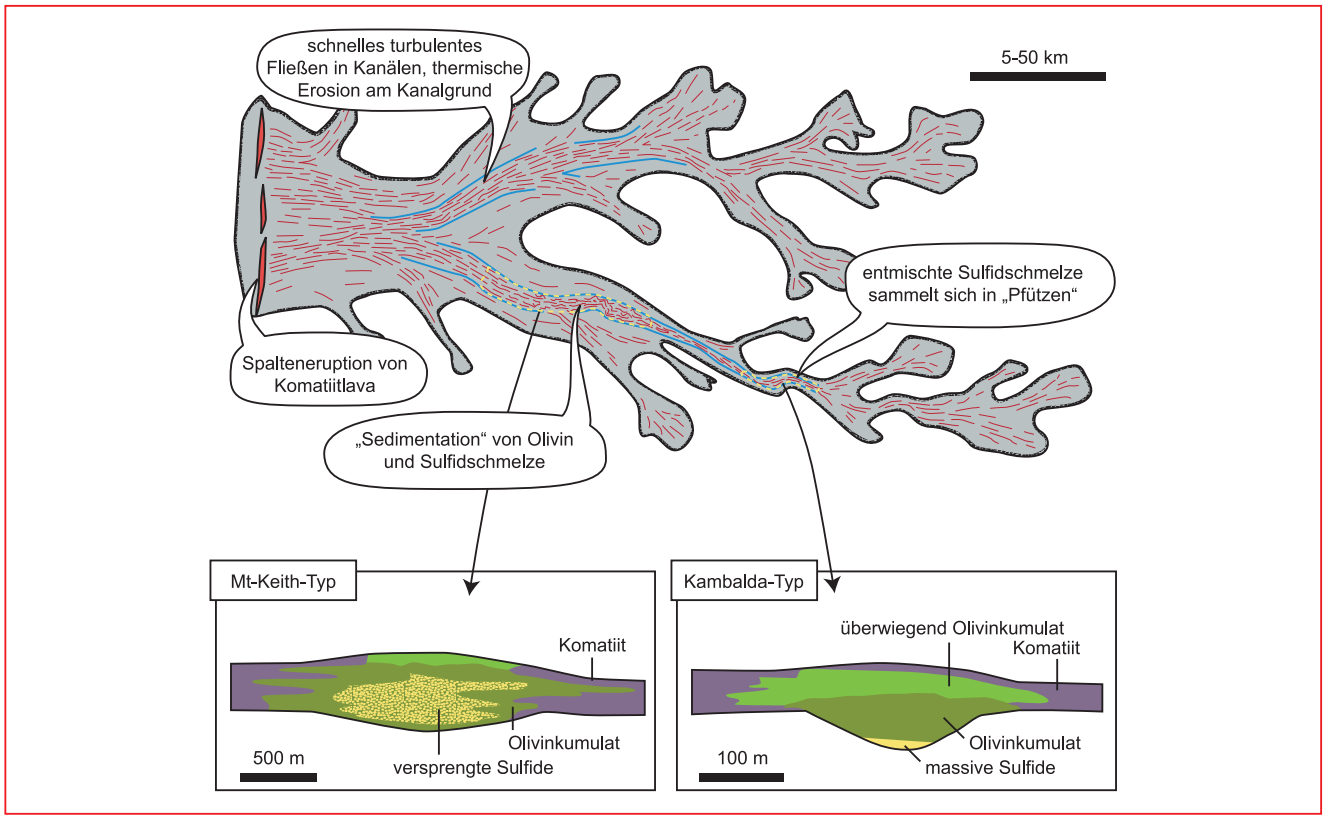


Abb. 3.36 Komatiitlava ist dünnflüssig und extrem heiß. Die Lavaströme breiten sich weitgehend deckenförmig aus, es entstehen jedoch auch tiefe, schneller fließende Kanäle, die sich durch Aufschmelzen in den Untergrund fressen. Zum Teil handelt es sich dabei um Sedimente, was den Schwefelgehalt der Schmelze erhöht. Entmischte Sulfidschmelze kann auf den Grund des Kanals absinken und sich zu »Pfützen« ansammeln (Kambalda-Typ), in anderen Fällen wurden Olivinkristalle und Sulfidschmelztröpfchen gemeinsam abgelagert (Mount-Keith-Typ). Nach Dowling & Hill 1998 und Hoatson et al. 2006.

Die hochwertigsten Erze (Kambalda-Typ) entstanden, wenn die Sulfidschmelze auf den Grund des Kanals absank und sich in Senken ansammelte. Diese »Pfützen«, die bis zu 2500 m lang und 300 m breit sein können, erstarrten zu einem massiven Sulfid, das überwiegend aus Pyrrhotin und Pentlandit (sowie Pyrit, Chalkopyrit, Magnetit und Chromit) besteht. In Kambalda gibt es gleich einige solcher massiver Sulfidkörper mit etwa 3,3 % Nickel. Darüber befinden sich Kumulatgesteine, die den ehemaligen Kanal ausfüllen und fast ausschließlich aus Olivin bestehen (Dunit). Manchmal gibt es auch in diesem Kumulat versprengte Sulfide.

Beim Mount-Keith-Typ handelt es sich stattdessen um versprengte Sulfide innerhalb der Olivinkumulate. Der Erzgrad ist damit deutlich geringer (0,1–1,5 % Nickel), das Erzvolumen hingegen wesentlich größer. Wirtschaftlich sind diese Lagerstätten vor allem durch den vergleichsweise geringen Gehalt an Eisensulfiden. Neben Pentlandit treten auch andere Nickelsulfide wie Millerit, Heazlewoodit, Godlevskit und Polydymit auf.

Im Unterschied zu diesen Typen handelt es sich bei den Vorkommen von Thompson (Kanada) nicht um Lavaströme, sondern um Sills, die subvulkanisch in Sedimentgesteine eindrangen.

Alle diese Lagerstätten wurden später durch tektonische Bewegung und durch hydrothermale Lösungen während einer Metamorphose mehr oder weniger stark überprägt. Dabei kam es zu einer sekundären Nickelanreicherung, indem Pyrrhotin zu Pyrit, Markasit und Magnetit abgebaut wurde und zugleich die Sulfide mit Olivin reequilibrierten. Häufig ist der Olivin der Kumulate durch Aufnahme von Wasser zu Serpentin umgewandelt, aus einem Dunit wurde damit ein Serpentinit. In Thompson kam es durch hydrothermale Lösungen zu einer starken Mobilisierung und Wiederausfällung.

3.5 Anorthosit

Die wichtigsten primären Titanlagerstätten befinden sich in Anorthositkomplexen aus dem Proterozoikum. Anorthosite sind Plutonite, die zu mehr als 90 % aus Plagioklas bestehen (entsprechende Vulkanite sind nicht bekannt). Auch wenn das Gestein sehr hell sein kann, hat es nichts mit Graniten zu tun: Die übrigen Minerale und auch deren Zusammensetzung entsprechen am ehesten einem Gabbro oder Norit. Die hellen Partien des Mondes bestehen aus Anorthosit und auf der Erde kommt dieser zum Beispiel in Form von Kumulatlagen in Ophiolithen und in Layered Mafic Intrusions (► Abschn. 3.3) vor. Es gibt auch große Anorthositintrusionen, die ausschließlich im Präkambrium entstanden sind. Die Schmelztemperatur dieser Zusammensetzung ist selbst für das Archaikum viel zu hoch, stattdessen gehen wir davon aus, dass hier ein plagioklasreicher Kristallmatsch intrudiert ist.

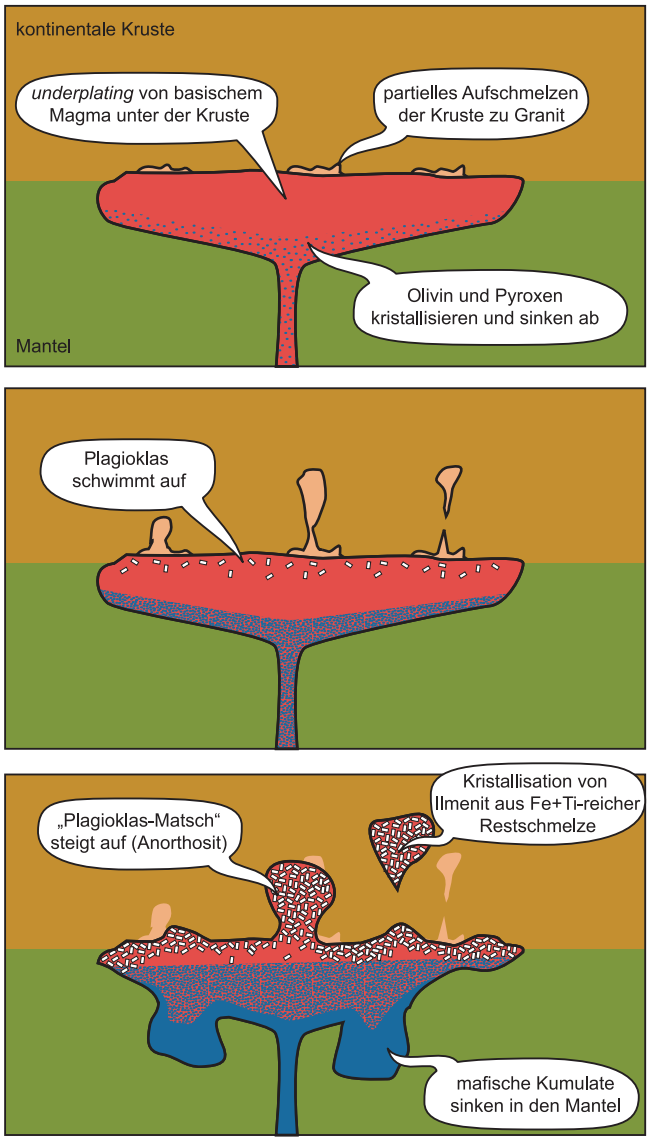


Abb. 3.37 Massive Anorthosite entstanden ausschließlich im Proterozoikum. Es handelt sich um Intrusionen von Plagioklas-Kristallmatsch, der sich bei der Fraktionierung von basischem Magma als aufschwimmendes Kumulat ansammelte. Aus der eisen- und titanreichen Restschmelze zwischen den Plagioklaskristallen kristallisierte Ilmenit. Dabei konnten bedeutende Titanlagerstätten entstehen. Nach Ashwal 1993.

Die Schmelze zwischen den Kristallen war vermutlich ein fraktionierter tholeiitischer Basalt und damit eisen- und titanreich.

Archaische und proterozoische Anorthosite unterscheiden sich stark voneinander. Die archaischen sind kleinere Intrusionen oder Sills in ozeanischer Kruste oder an Inselbögen, sie haben einen extrem Ca-reichen Plagioklas, der oft schneeflockenartig verwachsen ist. Die sogenannten »massiven Anorthosite« aus dem Proterozoikum bilden hingegen gigantisch große Plutone innerhalb kontinentaler Kruste und sie kommen fast immer zusammen mit anorogenen Graniten (beziehungsweise Charnokiten) vor. Ihr Plagioklas ist relativ Na-reich, was mit einem hohen Druck während der Kristallisation erklärt wird, und bildet mehrere Zentimeter (bis zu 1 m) große Kristalle. Uns interessieren hier nur diese massiven Anorthosite aus dem Proterozoikum. In einer Rekonstruktion der proterozoischen Kontinente liegen alle massiven Anorthosite in zwei breiten Gürteln. Der eine auf der Nordhalbkugel zieht sich von Ostkanada über Grönland und Skandinavien in die Ukraine. Der andere auf der Südhalbkugel von Indien über Madagaskar und die Antarktis nach Ostafrika.

Die Entstehung der massiven Anorthosite (◘ Abb. 3.37) stellt man sich wie folgt vor. Basische Mantelschmelze (Basalt oder ähnlich) sammelte sich in großer Menge unter der Basis der Erdkruste an (»*underplating*«), weil der Dichtesprung an der Moho einen weiteren Aufstieg verhinderte. Die Hitze führte zur Schmelzbildung in der Kruste und damit zur Entstehung der typischerweise mit den Anorthositen vergesellschafteten Granite. Die basische Schmelze fraktionierte entlang des tholeiitischen Trends, bei dem es zu einer Anreicherung von Eisen und Titan in der Schmelze kommt. Mafische Minerale sanken ab, sammelten sich als Kumulat auf dem Boden und versanken schließlich im Erdmantel. Der leichtere Plagioklas stieg auf und sammelte sich als Kristallmatsch unter dem Dach der Schmelzschicht an. Der Plagioklasmatsch hatte eine geringere Dichte als die Kruste und konnte diapirartig entlang von Schwächezonen in die Kruste aufsteigen. Bei der weiteren Kristallisation der zwischen den Plagioklaskristallen vorhandenen eisenreichen Schmelze bildete sich neben Plagioklas und Pyroxen auch Ilmenit ($FeTiO_3$). Diese Erzminerale befinden sich normalerweise versprengt zwischen den Plagiokaskristallen. Manchmal wurde die Restschmelze innerhalb des Anorthosits in einen Gang oder Sill gequetscht. Durch die Sortierung beim Absinken der Kristalle können Kumulatlagen mit einem hohen Anteil an Ilmenit entstehen. Die größte Titanlagerstätte der Welt ist Lac Tio (Quebec, Kanada) im Allard Lake Anorthositkomplex, in dem es einen fast reinen Ilmenitkörper gibt. An zweiter Stelle steht Tellnes (Südnorwegen) in der Rogaland-Anorthositprovinz (Charlier et al. 2006). Hier wird ein verkippter Sill aus ilmenitreichem Norit abgebaut, der 14 % der bekannten weltweiten Ilmenitreserven enthält.

In Anorthositkomplexen kommen auch mafische und ultramafische Gesteine vor, die zum Teil Sulfidlagerstätten ähnlich der LMI (▶ Abschn. 3.3) enthalten. Wichtig ist Voisey's Bay (Kanada) mit Nickel, Kupfer, Kobalt und PGE.

3.6 Kiruna-Typ Magnetit-Apatit-Eisenerz

Rund um Kiruna, im äußersten Norden von Schweden, gibt es mehrere große Vorkommen von besonders hochwertigem Eisenerz, das fast ausschließlich aus Magnetit und etwas Fluorapatit besteht (◘ Abb. 3.38). Die Stadt entstand um 1900 mit dem Beginn des industriellen Abbaus nach der Fertigstellung der Bahnlinie, seither ist sie einer der wichtigsten Erzlieferanten für die westeuropäische Stahlindustrie. Am bedeutendsten ist der Berg Kiirunavaara, in dem sich das tiefste unterirdische Eisenbergwerk der Welt befindet. Das Erz enthält durchschnittlich etwa 60 % Eisen.

Weitere Kiruna-Typ-Lagerstätten in Skandinavien sind Malmberget bei Gällivare (Nordschweden) und Grängesberg

Abb. 3.38 Kiruna-Typ-Erz mit Magnetit und Apatit von Malmberget bei Gällivare (Schweden). © F. Neukirchen / Mineralogische Sammlungen der TU Berlin.

(Südschweden). Weltweite Beispiele sind Avnik (Türkei), Bafq (Iran), die Vorkommen am Unterlauf des Jangtsekiang (China), in der Küstenkordillere von Nordchile und in Missouri (USA).

Wie diese massiven Magnetit-Apatit-Erzkörper entstanden sind, ist allerdings umstritten. Nach der einen Theorie handelte es sich um ein ungewöhnliches phosphorhaltiges Eisenoxidmagma (Frietsch & Perdahl 1995, Naslund et al. 2002, Harlov et al. 2002, Hou et al. 2011). Nach der anderen Theorie sind die Lagerstätten durch hydrothermale Lösungen entstanden (Sillitoe & Burrows 2002, Jami et al. 2007, 2009) und müssten demnach eigentlich im folgenden Kapitel besprochen werden.

Nach der ersten Theorie hat bei der Kristallisation eines Diorit-Plutons die verbliebene Schmelze eine Zusammensetzung erreicht, bei der es zur Entmischung (▶ Abschn. 3.1.2) einer phosphorhaltigen Eisenoxidschmelze kam. Generell wird Eisen bei der Fraktionierung tholeiitischer Basalte in der Schmelze angereichert, bis relativ spät die Kristallisation von Magnetit einsetzt. Zur Entmischung einer Eisenoxidschmelze kommt es, wenn gleichzeitig die Konzentration von Elementen wie Phosphor erhöht ist (Hou et al. 2011, Charlier & Grove 2012). Gleichzeitig verringert der Phosphor den Schmelzpunkt der Eisenoxidschmelze. Diese wurde schließlich nach oben gequetscht, zum Teil floss sie als Lavastrom an einem Vulkan aus, zum Teil blieb sie in geringer Tiefe stecken und erstarrte.

Der angebliche Eisenoxid-Lavastrom El Laco (Chile) enthält allerdings Tuffeinschlüsse, zum Teil mit mehreren Metern Durchmesser. Das spricht eher dafür, dass hier eine hydrothermale Lösung mit dem Tuff reagiert und diesen teilweise mit Magnetit ersetzt hat (Sillitoe & Burrows 2002). Dieser Prozess könnte auch auf andere Kiruna-Typ-Lagerstätten zutreffen, wobei es noch immer denkbar ist, dass die Entmischung einer Eisenoxidschmelze ein Zwischenschritt für die Erzeugung eines eisenreichen hydrothermalen Fluids war (Jami et al. 2009).

Auffällig ist die Ähnlichkeit der Kiruna-Typ-Eisenlagerstätten mit IOCG-Lagerstätten (▶ Abschn. 4.7), die lediglich weniger Eisen und stattdessen Kupfersulfide enthalten und erhöhte Gehalte an Gold, Uran und Seltenerdmetalle aufweisen. Manche Forscher halten beide Lagerstätten für die eisen- beziehungsweise kupferreichen Endglieder eines Kontinuums. IOCG-Lagerstätten sind durch hydrothermale Lösungen entstanden, die in einigen Fällen ebenfalls von Dioritmagmen stammen. In Nordchile und in Nordschweden kommen beide Lagerstättentypen gemeinsam vor. Es kann also durchaus sein, dass es einen genetischen Zusammenhang gibt.

3.7 Granit (Einführung)

Granite und ähnliche Plutonite (die oft als Granite im weiteren Sinn zusammengefasst werden) können sowohl durch Fraktionierung aus einem Basaltmagma entstehen, oder – was der Normalfall ist – durch Schmelzbildung in der Erdkruste. Wasser spielt eine wichtige Rolle bei der Schmelzbildung, da es den Schmelzpunkt (bzw. den Solidus) deutlich absenkt. In wassergesättigten Krustengesteinen reichen bereits weniger als 700 °C zur Schmelzbildung aus. Schon geringe Konzentrationen an Phosphor, Fluor und Bor senken den Schmelzpunkt noch weiter ab. Wasser kann bei metamorphen Reaktionen durch den Zusammenbruch von wasserhaltigen Mineralen wie Glimmer oder Amphibol freigesetzt werden.

An sogenannten Migmatiten kann man sich das Aufschmelzen direkt ansehen. Dabei handelt es sich um hochgradige Gneise, in denen sich Schlieren aus heller Schmelze gebildet haben, während die dunklen Minerale fest und an Ort und Stelle geblieben sind. Damit bilden Migmatite den Übergang zwischen metamorphen und magmatischen Gesteinen.

Das Granitmagma ist sehr zähflüssig, da sich die SiO_4^{2-}-Tetraeder zu Polymeren verbinden. Oft transportiert es Kristalle, die niemals geschmolzen waren. Außerdem hat es einen vergleichsweise hohen Gehalt an gelöstem Wasser. Im Fall der Migmatite war der Schmelzgrad so gering, dass zwar Granitmagma entstanden ist, es aber im Ausgangsgestein blieb. Das Granitmagma steigt nur auf, wenn die Wassermenge ausreicht und die Temperatur hoch genug ist, um einen höheren Schmelzgrad zu erreichen.

Granitmagmen können in unterschiedlichen plattentektonischen Situationen entstehen und je nach Art des aufgeschmolzenen Ausgangsgesteins auch unterschiedlich zusammengesetzt sein. Geologen unterscheiden S-Typ, I-Typ, M-Typ und A-Typ (◘ Abb. 3.39), was vor allem auf geochemischen Kriterien beruht, aber auf eine unterschiedliche Entstehung zurückzuführen ist. Hybride zwischen diesen Typen sind eher die Regel als die Ausnahme. Diese Klassifikation ist trotzdem hilfreich und sie wird uns sowohl bei den folgenden magmatischen Lagerstätten als auch bei einigen hydrothermalen Lagerstätten begegnen.

I-Typ-Granite (von engl. *igneous*, magmatisch) sind typisch für Subduktionszonen. Sie gehen auf eine basaltische, aus dem Mantel stammende Schmelze zurück: entweder direkt durch fraktionierte Kristallisation oder indirekt, indem das Basaltmagma erst zu einem Gabbro erstarrt ist, der anschließend wieder teilweise aufgeschmolzen wurde. Was an den Vulkanen der Subduktionszonen eruptiert, ist nur ein Bruchteil der dort gebildeten Magmen, das meiste bleibt in Form großer Plutone in der Tiefe stecken. Es entsteht ein sogenannter Batholith, ein breiter

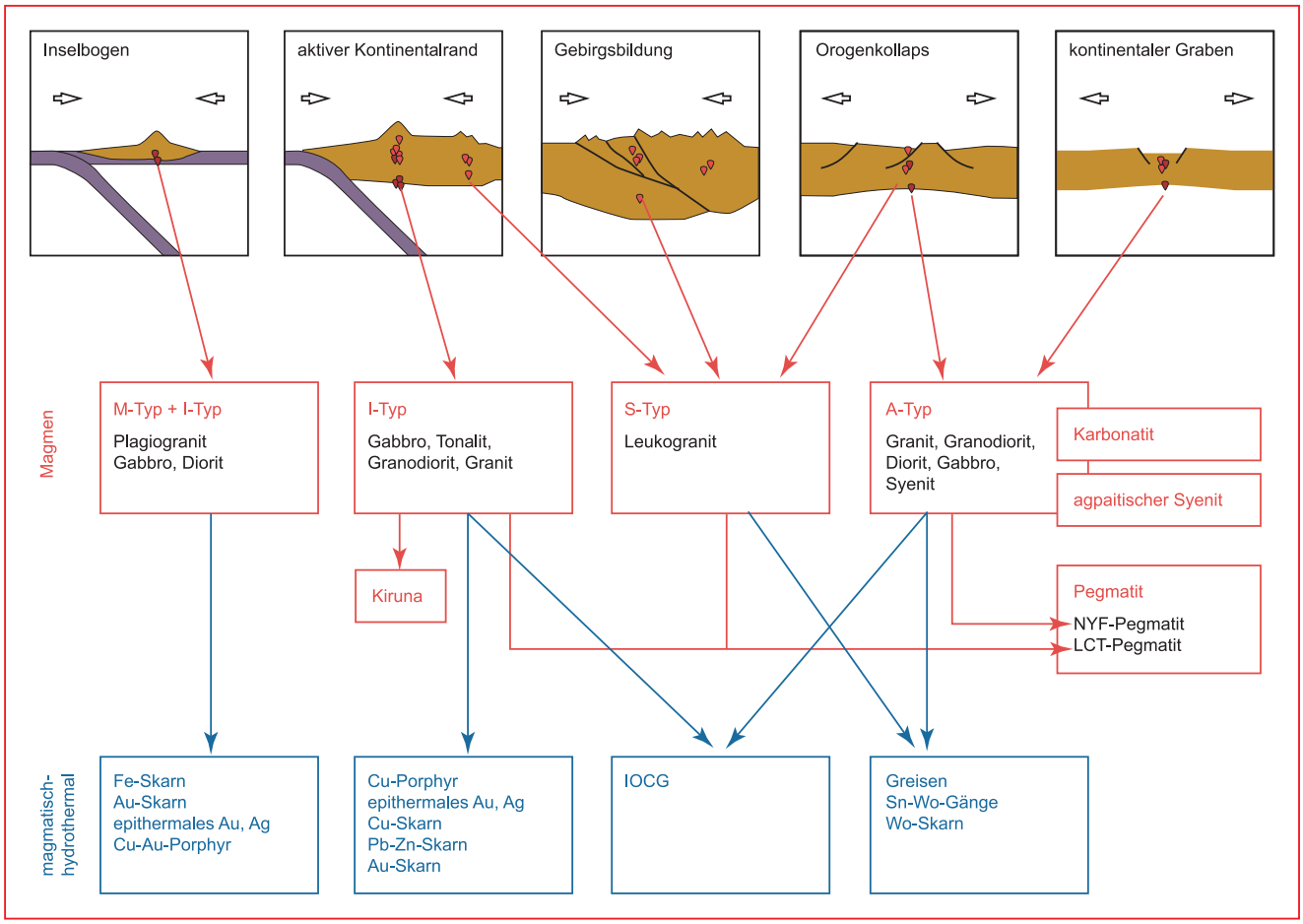


Abb. 3.39 Das Schema zeigt den Zusammenhang zwischen der plattentektonischen Situation und den dort gebildeten Granittypen beziehungsweise granitähnlichen Plutoniten. Diese können wiederum zur Entstehung unterschiedlicher magmatischer (rot) und hydrothermaler Lagerstätten (blau) führen. Siehe Text für Erläuterungen, in ► Kap. 4 für hydrothermale Lagerstätten.

Streifen, der nur aus Plutoniten (Gabbro, Tonalit, Granodiorit, Granit) besteht, die sich gegenseitig intrudiert haben. Im Vergleich zu anderen Granittypen sind I-Typ-Granite stärker oxidiert (sie enthalten Magnetit) und das Verhältnis von Aluminium zu Alkalien plus Kalzium liegt im mittleren Bereich (metalumisch oder leicht peralumisch, siehe ► Kasten 3.13).

M-Typ-Granit (»aus dem Mantel stammend«) werden Plagiogranite genannt, die es an jungen Inselbögen gibt. Sie entstehen durch leichte Fraktionierung aus Basaltschmelzen.

S-Typ-Granite entstehen durch das Aufschmelzen von Sedimenten in einer stark verdickten Kruste eines Gebirges. Dabei kann es sich um ein Deckengebirge handeln, das bei der Kollision zweier Kontinente entsteht, aber auch um einen aktiven Kontinentalrand, also eine Subduktionszone wie die Anden, vor allem in einem gewissen Abstand zum Vulkanbogen. Durch die verdickte Kruste kommen Sedimente (genauer gesagt: daraus gebildete metamorphe Gesteine) in eine größere Tiefe, wo die Temperatur höher ist. Außerdem verstärkt sich die Wärmebildung durch

Kasten 3.13 Peralumisch, metalumisch, peralkalisch

Für den Mineralgehalt eines magmatischen Gesteins spielt auch das molare Verhältnis von Aluminium zu Alkalien und Kalzium eine Rolle, quasi analog zur SiO_2-Sättigung (► Kasten 3.1). Diese Elemente sind in Alkalifeldspat und Plagioklas enthalten. Peralumische Gesteine (dazu zählen viele S-Typ-Granite) enthalten mehr Al_2O_3 als $Na_2O + K_2O + CaO$, daher enthalten sie zusätzlich aluminiumreiche Minerale wie Muskovit (Hellglimmer), Cordierit, Andalusit oder Granat. Bei peralkalischen Gesteinen ist weniger Al_2O_3 als $Na_2O + K_2O$ vorhanden, sie enthalten alkalireiche Minerale wie Ägirin (Alkalipyroxen) oder Arfvedsonit (Alkaliamphibol). Peralkalische Gesteine werden weiter in miaskitische und agpaitische Gesteine unterteilt, Letztere bilden wichtige Lagerstätten (► Abschn. 3.11). Die meisten Granite haben einen Al_2O_3-Gehalt, der zwischen $Na_2O + K_2O$ und $Na_2O + K_2O + CaO$ liegt, was als metalumisch bezeichnet wird. Bei diesen müssen keine besonderen Minerale gebildet werden.

den Zerfall radioaktiver Isotope. In manchen Fällen spielt auch die Hitze von Basaltmagma eine Rolle, das sich unter der Kruste angesammelt hat. S-Typ-Granite sind typischerweise sehr hell (Leukogranit). Sie sind eher reduziert (mit Ilmenit) und haben einen hohen Aluminiumgehalt (stark peralumisch), sodass sie Al-reiche Minerale wie Muskovit oder Cordierit enthalten.

A-Typ-Granite (für anorogen) entstehen nicht wie die anderen bei Kompression, sondern bei Dehnung. Das kann zum einen in einem kontinentalen Graben der Fall sein, zum anderen bei einem sogenannten Orogenkollaps: Ein großes Hochgebirge fließt nach einer Gebirgsbildung oft regelrecht auseinander. Die Dehnung führt dazu, dass heißes Material schnell aufsteigt und dabei kaum abkühlt, was eine Schmelzbildung auslösen kann. Im Mantel können dabei nicht nur Basalte entstehen, sondern auch Schmelzen mit einem höheren Alkaligehalt: Nephelinite, Olivinmelilithite und eine Vielzahl anderer exotischer Magmen. Das liegt einerseits an einem sehr geringen Schmelzgrad in sehr großer Tiefe, aber auch daran, dass der Mantel oft zuvor im Zusammenhang von Subduktion oder Manteldiapiren angereichert worden ist. Diese Mantelschmelzen können nun aufsteigen und durch ihre Hitze auch in der Kruste eine Schmelzbildung auslösen, wobei eine Vielzahl an Mischungen möglich ist. Vermutlich wurde in vielen Fällen die untere Kruste kurz davor an Alkalien und anderen Elementen angereichert, und zwar durch magmatisches Wasser, das die aufsteigenden alkalinen Mantelschmelzen abgegeben haben (Martin 2006). A-Typ-Granite im weiteren Sinn gibt es in sehr vielen ganz unterschiedlichen »Geschmacksrichtungen«, die sowohl quarzübersättigte (Granit, Granodiorit usw.) als auch quarzuntersättigte (Syenit, Nephelinsyenit usw.) Gesteine umfassen. Oft haben sie einen sehr hohen Alkaligehalt (metalumisch bis stark peralkalisch) und überdurchschnittlich hohe Gehalte an Cl, F und Elementen mit hoher Feldstärke (HFSE).

Bei der Kristallisation von Granitmagma kommt es nur in einem gewissen Grad zur Fraktionierung, da wir uns nahe der eutektischen Zusammensetzung befinden und daher schon nach einer geringen Abkühlung fast alle Minerale gleichzeitig kristallisieren. Außerdem ist die Schmelze zähflüssig, was ein Absinken der Kristalle verhindert. Granite bestehen weitgehend aus Quarz, Kalifeldspat und Plagioklas, mit einem geringen Gehalt an mafischen Mineralen wie Glimmer (Biotit, Muskovit), Pyroxen oder Amphibol. In geringer Menge enthalten sie auch Minerale wie Ilmenit, Magnetit und Pyrit. Für uns spielen auch die sogenannten akzessorischen Minerale eine Rolle, die weniger als 1 % des Gesteins ausmachen. Sie sind selten größer als 1 mm, oft sind sie so winzig, dass man sie nur unter dem Mikroskop erkennen kann. Diese Minerale, darunter Zirkon ($ZrSiO_4$), Titanit ($CaTi(O|SiO_4)$), Apatit ($Ca_5(PO_4)_3(OH)$), Allanit (Seltenerdsilikat der Epidotgruppe), Monazit und Xenotim (Seltenerdphosphate), enthalten die stark inkompatiblen Elemente, die nicht in die »normalen« Granitminerale eingebaut werden können, wie zum Beispiel Zirkonium, Seltenerdelemente, Uran und Thorium. In einem normalen Granit ist die Konzentration interessanter Elemente natürlich viel zu gering, um sie abzubauen, aber die akzessorischen Minerale können sich eventuell nach der Verwitterung eines Granits in einer sekundären Seifenlagerstätte (▶ Abschn. 5.9) ansammeln.

Granite geben während ihrer Kristallisation eine große Menge an Wasser (oder genauer gesagt: wasserreiche Fluide) ab, aus denen hydrothermale Lagerstätten (▶ Kap. 4) entstehen können. Für die Zusammensetzung dieses Fluids spielt natürlich der Metallgehalt der Granitschmelze eine Rolle, und damit auch, wie früh es während der Kristallisation zur Wassersättigung kommt.

Die letzte Restschmelze eines nahezu erstarrten Granits enthält besonders viel Wasser, zusammen mit einem sehr hohen Gehalt an inkompatiblen Elementen. Aus der Restschmelze können Pegmatite (▶ Abschn. 3.8) oder Zinngranite entstehen.

3.7.1 Zinngranit

Sogenannte »Zinngranite« sind besonders stark fraktionierte Granitschmelzen mit hohem Zinngehalt. Oft handelt es sich um kleinere Plutone beziehungsweise Granitstöcke, die im Zusammenhang mit größeren Intrusionen von S-Typ- oder A-Typ-Graniten durch späte Restschmelzen entstanden sind. In anderen Fällen ist der »Zinngranit« einfach der als Letztes erstarrte Teil eines großen Plutons. Diese Gesteine sind an Zinn, Fluor und anderen inkompatiblen Elementen angereichert und enthalten Kassiterit und Topas, manchmal auch Tantalerze. Die Zusammensetzung ähnelt manchen Pegmatiten, von denen sie sich vor allem durch die geringe Korngröße unterscheiden. Der Abbau von Zinngraniten lohnt sich aufgrund des meist geringen Erzgrades nur selten – in Ägypten ist zum Beispiel der Abbau von Tantal aus einem Zinngranit geplant (Küster 2009) – sie haben jedoch oft zur Bildung bedeutender hydrothermaler Zinnlagerstätten wie Zinngänge (▶ Abschn. 4.5) und Greisen (▶ Abschn. 4.6) geführt. Der Kassiterit aus Zinngraniten kann auch auf Zinnseifen (▶ Abschn. 5.9) eine Rolle spielen.

3.8 Pegmatit

Die letzten Schmelzreste eines nahezu erstarrten Granitplutons sind stark an Wasser und inkompatiblen Elementen angereichert. Diese können zu einem Pegmatit erstarren, einem vergleichsweise kleinen Gesteinskörper mit ungewöhnlich großen Kristallen. Mehrere Zentimeter oder Dezimeter große Kristalle sind die Regel, selbst mehrere Meter große Kristalle sind keine Seltenheit. Ein einziger Kalifeldspat in einem Pegmatit in Colorado (USA) soll sogar 50 m lang, 14 m breit und 36 m hoch gewesen sein.

Die meisten Pegmatite haben etwa dieselbe Zusammensetzung wie ein Granit und bestehen vor allem aus Quarz, Feldspat und Glimmer (◘ Abb. 3.40). Häufig sind jedoch inkompatible Elemente so stark angereichert, dass sich exotische Minerale bilden (◘ Tab. 3.3). Pegmatite sind wichtige Lagerstätten von Niob und Tantal (»Coltan«, ▶ Kasten 3.14), Seltenerdelementen, Beryllium, Lithium und anderen Metallen und liefern große Mengen an Edelsteinen (◘ Tab. 3.4) und Industriemineralen (Feldspat, Quarz, Glimmer, ▶ Abschn. 7.4). So können Pegmatite nach ökonomischen Kriterien in Edelstein-, Seltenerd-, Lithiumpegmatite und so weiter eingeteilt werden.

Abb. 3.40 Glimmer und Kalifeldspat aus einem Beryll-Pegmatit in Tansania. © F. Neukirchen.

Eine Besonderheit sind die sogenannten abyssalen Pegmatite, die nicht im Zusammenhang mit Graniten entstanden sind, sondern bei einer hochgradigen Metamorphose. Sie befinden sich in Migmatiten, also teilweise aufgeschmolzenem Gneis, und sind an Ort und Stelle durch geringe Schmelzbildung entstanden. Meist handelt es sich um einfach zusammengesetzte Granitpegmatite. Es kann aber auch zur Anreicherung bestimmter Elemente kommen, wenn entsprechende Gesteine aufgeschmolzen werden. Zu diesem Typ zählt beispielsweise die Rössing-Uranmine in Namibia.

Auch Nephelinsyenite und andere Plutonite können Pegmatite bilden, die dann eine entsprechend andere Zusammensetzung aufweisen.

Drei in der Restschmelze eines Granits angereicherte Elemente spielen bei der Entstehung von Pegmatiten eine besondere Rolle, weil sie als Flussmittel dienen: Fluor, Bor und Phosphor. Sie formen Komplexe mit Alkalien und anderen Elementen und unterdrücken damit indirekt die Polymerisierung der Siliziumoxidtetraeder in der Schmelze. Damit senken sie den Schmelzpunkt (beziehungsweise verschieben das Eutektikum), der deutlich unter 500 °C liegen kann, und verringern die Viskosität. Gleichzeitig erhöhen sie die Löslichkeit von normalerweise weniger löslichen Elementen. Minerale, die eines der drei Elemente enthalten, sind in Pegmatiten häufig: darunter Topas, Turmalin und verschiedene Phosphate.

Die wasserreiche Restschmelze kann aus dem Kristallbrei des nahezu erstarrten Granitplutons gequetscht werden. Zunächst sammelt sie sich in Schlieren innerhalb des Granits an, daher befinden sich kleinere Pegmatite oft mit nahtlosem Übergang innerhalb eines Granits. Manchmal wird die Restschmelze an den Rand des Plutons gequetscht und erstarrt dort zu einem Randpegmatit, der auch als Stockscheider bezeichnet wird. Häufig dringt die Schmelze stattdessen durch Spalten in das Nebengestein ein und erstarrt dort zu einem Gang oder in Form eines kleinen Plutons, der als Pegmatitstock bezeichnet wird. Zahlreich sind Gangschwärme aus vielen systematisch um einen Granit angeordneten Gängen. Bei vielen Pegmatitgängen ist der dazugehörige Granit nicht aufgeschlossen, wir gehen aber davon aus, dass er in der Tiefe versteckt ist.

Tab. 3.3 Wichtige Minerale, die in Pegmatiten zusammen mit Feldspat, Quarz und Glimmer vorkommen können und zum Teil als Erz abgebaut werden.

Beryll	$Be_3Al_2[Si_6O_{18}]$
Topas	$Al_2[F_2\|SiO_4]$
Zirkon	$Zr[SiO_4]$
Rutil	TiO_2
Ilmenit	$FeTiO_3$
Kassiterit	SnO_2
Uraninit	UO_2
Thorianit	ThO_2
Niob-Tantal-Minerale	
Columbit-Tantalit (Coltan)	$(Fe,Mn)(Nb,Ta)_2O_6$
Wodginit	$(Mn,Sn,Ti)Ta_2O_6$
Mikrolith	$Ca_2Ta_2O_6(O,OH,F)$
Lithiumminerale	
Spodumen (Li-Pyroxen)	$LiAl[Si_2O_6]$
Petalit (Schichtsilikat)	$LiAl[Si_4O_{10}]$
Lepidolith (Li-Hellglimmer)	$K(Li,Al)_3[(F,OH)_2\|((Si,Al)_4O_{10})]$
Zinnwaldit (Li-Dunkelglimmer)	$KLiFeAl[(OH,F)_2\|(AlSi_3)O_{10}]$
Elbait (Li-Turmalin)	$NaLi_{1,5}Al_{1,5}Al_6[(OH)_4\|(BO_3)_3\|(Si_6O_{18})]$
Amblygonit (Li-Phosphat)	$(Li,Na)Al[(F,OH)\|PO_4]$
SEE-Minerale	
Gadolinit	$(Ce,Y)_2FeBe_2O_2(SiO_4)_2$
Fergusonit	$(Y,Ce)NbO_4$
Allanit (Epidotgruppe)	$Ca(Ce,La,Y)(Al_2Fe)[O\|OH\|(Si_3O_{11})]$
Monazit	$(La,Ce,Nd,Sm)PO_4$
Xenotim	$(Y,Yb)PO_4$
Euxenit	$(Y,Ca,Ce,U,Th)(Nb,Ta,Ti)_2O_6$
Samarskit	$YFe^{3+}U^{4+}(Nb,Ta)O_4$

Tab. 3.4 Edelsteine aus Pegmatiten.

Mineral	Varietäten
Beryll	Aquamarin, Heliodor, Goldberyll, Morganit, Goschenit
Chrysoberyll	
Spodumen	Hiddenit, Kunzit
Turmalin (insbes. Elbait)	Indigolith, Rubellit, Verdelith
Topas	
Zirkon	
Brasilianit	
Quarz	Rauchquarz, Morion, Rosenquarz
Kalifeldspat	Amazonit

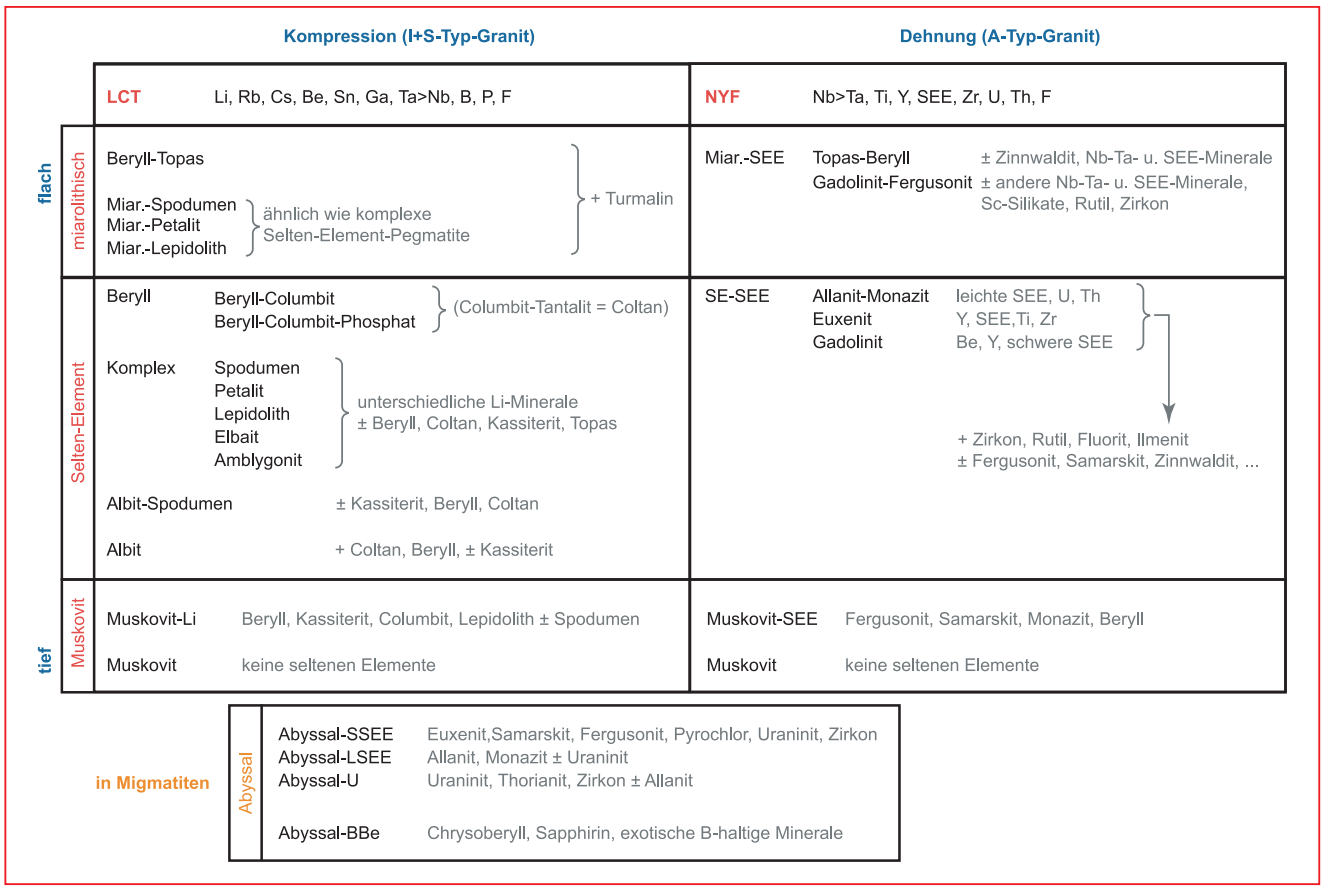


Abb. 3.41 Klassifikation der Pegmatite. Die Familien LCT (»Lithium-Cäsium-Tantal«) und NYF (»Niob-Yttrium-Fluor«) sind unterschiedliche Anreicherungstrends, die auf unterschiedliche Granite und damit auf die tektonische Situation zurückzuführen sind. Auch die Tiefe wirkt sich auf den Mineralbestand aus. An seltenen Elementen stark angereichert sind insbesondere flach gebildete miarolithische Pegmatite und in mittlerer Tiefe gebildete Selten-Element-Pegmatite. Innerhalb dieser Pegmatitklassen lassen sich verschiedene Typen und Subtypen unterscheiden. Zwischen den verschiedenen Typen gibt es graduelle Übergänge. Aus dem Schema fallen abyssale Pegmatite heraus: Sie sind nicht als stark angereicherte Restschmelze eines Granits entstanden, sondern durch geringe Schmelzbildung an Ort und Stelle. Nach Černý 1992, Černý & Ercit 2005.

Die Entstehung der Riesenkristalle geht nicht auf ein besonders langsames Wachstum zurück, im Gegenteil, sie sind sehr schnell gewachsen. Kleine Magmavolumen kühlen schneller ab als ein großer Pluton. Schätzungen zufolge braucht ein Pegmatit nur zwischen einer Woche und wenigen Monaten, um zu kristallisieren.

Nach London (2005, 2008) kommt es zu einer starken Unterkühlung der Schmelze. Sie wird um 150–250 °C unter ihren Schmelzpunkt abgekühlt, bevor die Kristallisation einsetzt. Das ist möglich, weil Wasser und eventuell vorhandenes Fluor, Bor und Phosphor die Nukleation von Silikatmineralen unterdrücken. Gleichzeitig ist die Diffusion (mit Ausnahme der Alkalien) in kühler silikatreicher Schmelze sehr langsam, was an der hohen Viskosität liegt. Je mehr die Schmelze unterkühlt wird, desto langsamer wird die Diffusion. Schließlich beginnt die Kristallisation an den stärker abgekühlten Rändern des Magmakörpers. Im Gegensatz zu einem Granit, bei dem in der Schmelze verteilte Kristalle heranwachsen, wachsen bei einem Pegmatit die Kristalle von den Seitenwänden ins Innere.

Da die Diffusion in der Schmelze so langsam ist, sammeln sich inkompatible Elemente und Wasser in einem dünnen Bereich der Schmelze unmittelbar vor der ins Innere wachsenden Kristallfront an. Diese dünne Grenzschicht hat eine andere Zusammensetzung und damit andere physikalische Eigenschaften als die übrige Schmelze. Sie enthält sehr viel Wasser, was sie weniger viskos macht und die Diffusion beschleunigt. Bereichsweise kann die Konzentration seltener Elemente so hoch werden, dass exotische Minerale gebildet werden: zum einen jene, die auch im Granit als winzig kleine akzessorische Minerale enthalten sind und nun plötzlich beachtliche Größe erreichen, zum anderen Minerale, die nur in Pegmatiten vorkommen. Sind dies Minerale, die Bor, Phosphor oder Fluor enthalten, sinkt dabei der Gehalt an Flussmitteln in der Schmelze, was wiederum die Kristallisation anderer Minerale beschleunigt.

Das Zentrum des Pegmatits kristallisiert zuletzt. Hier treffen sich die angereicherten Schichten von beiden Seiten. Im Zentrum kommen daher am häufigsten exotische Minerale vor. Dort wird der Wassergehalt der Schmelze oft so hoch, dass das Wasser zu Gasblasen entmischt wird – zumindest, wenn der Druck nicht zu hoch ist, also in geringer Tiefe. Es bleiben dann Hohlräume, die als miarolitische Taschen bezeichnet werden

und die manchmal mit Edelsteinen gefüllt sind. In anderen Fällen gibt es stattdessen einen kontinuierlichen Übergang von Silikatschmelze zu einem heißen wässrigen Fluid. Interessant ist, dass die Kristallisation von unterkühlter Schmelze metastabil abläuft – mit dem Ergebnis ist, dass die Minerale in einer anderen Reihenfolge als in einem Granit kristallisieren. Während sich am Rand Kalifeldspat, Plagioklas, Quarz und Glimmer gleichzeitig bilden, gibt es später nur Kalifeldspat und Quarz, im Zentrum schließlich nur noch Quarz. Die Unterkühlung kann auch dazu führen, dass Quarz und Kalifeldspat miteinander verwachsen. Es entstehen große Feldspatkristalle, in die runenförmiger Quarz eingewachsen ist. Das nennt man »Schriftgranit«.

Dieses Modell ist durchaus umstritten. Eine Untersuchung von erstarrten Schmelzeinschlüssen in den Kristallen spricht dafür, dass die Viskosität der Pegmatitschmelze keinesfalls so hoch ist (Thomas et al. 2012). Die Autoren fanden in unterschiedlichen Pegmatiten aus aller Welt Schmelzeinschlüsse, die nicht nur sehr hohe Gehalte an Wasser und den oben genannten »Flussmitteln« enthielten, sondern weitere Zutaten wie Alkalikarbonate, die ebenfalls die Viskosität verringern. Außerdem fanden sie oft zwei unterschiedliche Einschlüsse, eine granitähnliche Schmelze mit moderatem Wassergehalt und eine alkalireiche Schmelze mit sehr hohem Gehalt an Wasser und »Flussmitteln«. Möglicherweise kam es zu einer Entmischung in zwei unterschiedliche Schmelzen (▶ Abschn. 3.1.1), wobei die Erstgenannte als Tröpfchen in der Zweiten suspendiert war. Die Viskosität der Suspension sei so ähnlich wie Schokoladensirup gewesen. Anfangs kristallisiert aber vor allem Erstere zu Quarz und Feldspat, was den Anteil der exotischen Schmelze im Zentrum erhöht. Die Autoren betonen auch, dass es, während der Pegmatit abkühlt, zu plötzlichen Änderungen der Konsistenz kommen könnte, etwa könnte sich der letzte Schmelzrest im Zentrum des Pegmatits zu einem Gel entwickeln, das letztlich zu Quarz auskristallisiert. In diesem Modell können auch erneut eindringende Schmelze und fraktionierte Kristallisation zu einer weiteren Diversität führen.

Welche Elemente in einem Pegmatit angereichert sind, ist vor allem von der Zusammensetzung des ursprünglich aufgeschmolzenen Ausgangsgesteins und damit indirekt vom tektonischen Regime abhängig (Martin & De Vito 2005, Černý & Ercit 2005). Anhand der unterschiedlichen Anreicherungstrends werden zwei Pegmatitfamilien unterschieden: LCT- und NYF-Pegmatite (◘ Abb. 3.41). Zur ersten Familie zählen Lithium-, Tantal- und viele Edelsteinpegmatite, zur zweiten zählen Seltenerdpegmatite und manche Edelsteinpegmatite. Es gibt aber auch LCT-NYF-Hybride.

LCT-Pegmatite (»Lithium-Cäsium-Tantal«) entstehen bei Kompression – an Subduktionszonen oder in durch Kollision zweier Kontinente entstandenen Hochgebirgen mit dicker Kruste – im Zusammenhang mit S-Typ- und I-Typ-Graniten. Bei ihnen werden Li, Rb, Cs, Be, Sn, Ga, Ta, Nb (Ta > Nb), B, P, F am stärksten angereichert.

NYF-Pegmatite (»Niob-Yttrium-Fluor«) entstehen hingegen bei Dehnung – in einem kontinentalen Graben oder während einem Orogenkollaps – im Zusammenhang mit A-Typ-Graniten. Hier werden Nb, Ta (Nb > Ta), Ti, Y, SEE, Zr, U, Th, F stark angereichert.

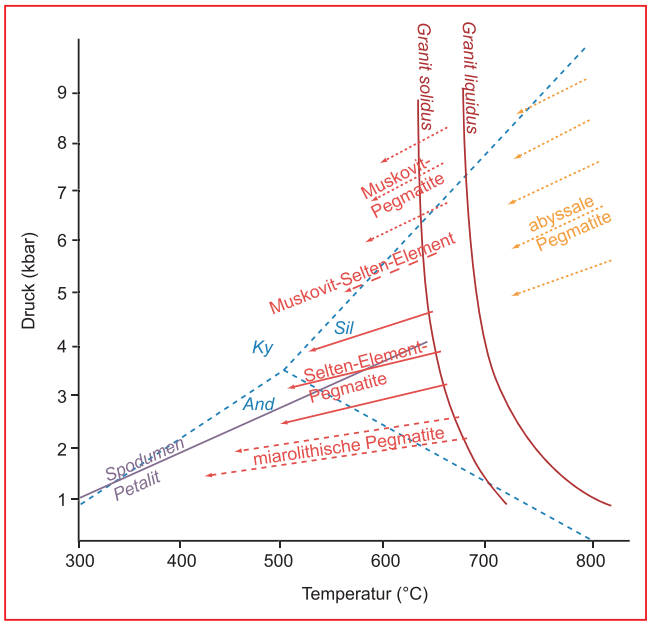


Abb. 3.42 Druck und Temperatur des Nebengesteins bei verschiedenen Pegmatitklassen: Die Pfeile geben die jeweils in verschiedenen Regionen beobachteten Fraktionierungstrends von Pegmatiten im Vergleich zum jeweiligen Nebengestein wieder. Erzfreie Muskovit-Pegmatite sind in größerer Tiefe entstanden. Sie gehen in geringerer Tiefe in Muskovit-Selten-Element-Pegmatite und diese wiederum in Selten-Element-Pegmatite unterschiedlicher Zusammensetzung über, bei denen die Anreicherung seltener Elemente am stärksten ist. Bei geringem Druck kommt es wegen der Entmischung von Wasserdampf zur Bildung miarolithischer Pegmatite. Abyssale Pegmatite entstehen hingegen durch direktes Aufschmelzen bei Temperaturen, die oberhalb des Granitliquidus (bei Anwesenheit von Wasser) liegen. Die Stabilitätsfelder Spodumen und Petalit wirken sich bei Lithiumpegmatiten aus. Die Stabilitätsfelder von Kyanit (Disthen), Andalusit und Sillimanit dienen hier nur der Orientierung. Nach Černý & Ercit 2005.

Ob es überhaupt zu einer starken Anreicherung seltener Elemente kommen kann, entscheidet vor allem der Druck und damit die Tiefe (Černý 1992, Černý & Ercit 2005). Das wird deutlich, wenn man die Art der Pegmatite mit den Druck- und Temperaturbedingungen vergleicht, die für das jeweilige Nebengestein ermittelt wurden (◘ Abb. 3.42).

In großer Tiefe (entsprechend der Hochdruck-Amphibolitfazies) bilden sich **Muskovit-Pegmatite**, die zwar hochwertigen Glimmer enthalten, aber keine Erze. Sie entstehen entweder direkt durch Aufschmelzen von Krustengesteinen oder durch eine nur leichte Fraktionierung der dabei gebildeten Granite. Mit abnehmender Tiefe nimmt der Gehalt an seltenen Elementen zu (Muskovit-Lithium-Pegmatite bzw. Muskovit-Seltenerdelement-Pegmatite).

Die stärkste Anreicherung erfolgt in mittlerer Tiefe. Diese **Selten-Element-Pegmatite** (nicht zu verwechseln mit Seltenerdelement-Pegmatiten) werden wiederum in eine Vielzahl von Typen und Untertypen unterteilt, zwischen denen graduelle Übergänge auftreten. In der LCT-Familie gibt es zum Beispiel einen Trend mit zunehmender Fraktionierung von Beryll-Columbit-Pegmatit über Beryll-Columbit-Phosphat-Pegmatit

Abb. 3.43 Spodumen in Edelsteinqualität (Rosa: Kunzit. Grün: Hiddenit) aus Minas Gerais (Brasilien). Häufiger sind unscheinbare spätige Kristalle (hell, opak). © F. Neukirchen / Mineralogische Sammlungen der TU Berlin.

zu komplexen Lithium-Pegmatiten. Letztere werden wiederum je nach dem vorherrschenden Lithiummineral in verschiedene Subtypen eingeteilt. Unter diesen ist Spodumen (Li-Pyroxen) am häufigsten (◘ Abb. 3.43). Dieser ist ein wichtiges Lithiumerz, die Varitäten Kunzit und Hiddenit sind zudem teure Edelsteine. Bei geringerem Druck bildet sich stattdessen Petalit. Die Gehalte der Li-Minerale Elbait (Li-Turmalin, wichtiger Edelstein), Lepidolith (Li-Glimmer) und Amblygonit (Li-Phosphat) werden durch die Anwesenheit von Bor, Fluor und Phosphor kontrolliert.

In der NYF-Familie kommen im Selten-Element-Seltenerd-Pegmatit vor allem unterschiedliche Seltenerdelement-Minerale vor, wie Allanit, Monazit, Euxenit, Gadolinit und Fergusonit. Manche dieser Minerale enthalten zugleich Niob und Tantal, daher bilden sich meist keine speziellen Niob-Tantal-Minerale.

Bei geringem Druck kann es zu einer Entmischung von Wasserdampf kommen, der in Form von Gasblasen die »miarolitischen Taschen« bildet: oft mit großen Kristallen ausgekleidete Hohlräume innerhalb der Pegmatite. Ein hoher Borgehalt unterstützt die Bildung miarolitischer Taschen, weil bei der Kristallisation von Turmalin die Löslichkeit von Wasser in der Schmelze schlagartig abfällt. Die Entmischung von Wasser kann nicht nur zu einem Verlust bestimmter Elemente aus dem System führen, sondern vor allem zu einem schnelleren Erstarren der verbliebenen Schmelze. **Miarolitische Pegmatite** ähneln ansonsten weitgehend den jeweiligen Selten-Element-Pegmatiten beider Familien.

Aus diesem Schema fallen die abyssalen Pegmatite natürlich heraus. Sie entstehen bei hohen Temperaturen oberhalb des Schmelzpunkts von Granit.

Merkwürdig ist, dass unterschiedliche Pegmatitgänge oft konzentrisch um einen Granit angeordnet sind. In der Nähe findet man dann Pegmatite ohne exotische Minerale, etwas

Kasten 3.14 Coltan

Ob Handy, Computer oder Flugzeug, unsere Hightech hängt von einem Rohstoff namens Coltan ab. Der Begriff ist eine Abkürzung für die Mischungsreihe der Minerale Columbit $(Fe,Mn)Nb_2O_6$ (◘ Abb. 3.44) und Tantalit $(Fe,Mn)Ta_2O_6$. Columbit-Tantalit kommt vor allem in Pegmatiten der LCT-Familie und in deren Verwitterungsprodukten beziehungsweise sekundär in daraus entstandenen Seifenlagerstätten vor. Ursprünglich bezeichnete »Coltan« entsprechende Erzkonzentrate aus Zentralafrika, inzwischen wird der Begriff allgemeiner verwendet.

Coltan ist das wichtigste Erz für Tantal und nach Pyrochlor das zweitwichtigste Nioberz. Die beiden Metalle haben sehr ähnliche Eigenschaften und kommen daher in der Natur immer zusammen vor. Sie sind wenig reaktiv, kaum korrosionsgefährdet, sie widerstehen Säuren und durch ihren extrem hohen Schmelz- und Siedepunkt (Tantal: 2996 °C und 5429 °C) können sie auch bei sehr hohen Temperaturen eingesetzt werden. So werden beide für die Herstellung von Speziallegierungen und besonders harten und widerstandsfähigen Stahlsorten verwendet. In der Medizintechnik kommen Schrauben und Prothesen aus Tantal zum Einsatz. Von noch größerer Bedeutung ist die extrem hohe elektrische Kapazität, also die Fähigkeit, elektrische Ladung zu speichern. Vor allem mit Tantal können elektrische Kondensatoren (Elkos) gebaut werden, die eine hohe Kapazität haben und trotzdem sehr klein sind, was die Herstellung vieler elektrischer Geräte erst möglich macht. Weit über die Hälfte des produzierten Tantals wird zu Elkos verarbeitet.

Neben dem Abbau in modernen Minen in Pegmatit, insbesondere in Australien, Brasilien, Kanada, China und mehreren afrikanischen Ländern, stammt ein Teil der Tantalproduktion aus informellem Bergbau in Zentralafrika. Dessen relativer Anteil stieg 2009 sprunghaft an, als infolge der mit der Wirtschaftskrise einbrechenden Nachfrage und hoher Förderkosten die Mine Wodgina in Australien geschlossen wurde, die lange mehr als die Hälfte der Weltproduktion geliefert hatte. Da auch andere Minen aufgegeben wurden, ging die Weltproduktion auf weniger als die Hälfte zurück, die Nachfrage wurde zum Teil aus Lagerbeständen gedeckt. Wodgina produzierte 2011 für wenige Monate, stellte dann aber erneut den Betrieb ein.

Im informellen Tantalbergbau in Zentralafrika, insbesondere im Osten der Demokratischen Republik Kongo sowie in Ruanda, Burundi und Uganda, wird Coltan zusammen mit Kassiterit vor allem aus Seifenlagerstätten und stark verwitterten Pegmatiten abgebaut. Nach einer Schätzung der BGR arbeiten in der DR Kongo rund zwei Millionen Menschen im artisanalen Bergbau (Coltan, Zinn und Diamanten). Das in Handarbeit abgebaute Erz ist aufgrund der extremen Armut der Bevölkerung und der entsprechend niedrigen Löhne sogar kostengünstiger als die mechanisierte Produktion in anderen Ländern. Aspekte wie Arbeitssicherheit, Kinderarbeit, Zwangsarbeit und ökologischer Raubbau stellen dabei große Probleme

▼

dar, andererseits bietet der Kleinbergbau eine wichtige Einkommensquelle und ist oft die einzige Perspektive.
Der Abbau erfolgt auch in Reservaten, in denen die größten verbliebenen Gorillapopulationen leben, deren Lebensraum durch damit einhergehende Abholzung des Regenwalds und die Verschmutzung der Flüsse zerstört wird.
Das dunkelste Kapitel ist jedoch die Rolle, die sogenanntes »Blut-Coltan« im kongolesischen Bürgerkrieg gespielt hat. Auslöser des Krieges, der mehr als fünf Millionen Menschen das Leben gekostet hat, war die Dynamik nach dem Genozid in Ruanda. Letztlich lassen sich die Konflikte auf die Politik der Kolonialmächte zurückführen, die bestimmte Bevölkerungsteile privilegiert hatten. Rohstoffe wie Coltan, Gold und Diamanten bildeten für alle Bürgerkriegsparteien die wichtigste Geldquelle, um den Krieg zu finanzieren. In vielen Kämpfen ging es um nichts anderes als um die Kontrolle von Minen, deren Erlös den Kauf von Waffen ermöglichte. Die Beteiligten profitierten dabei von der hohen Nachfrage an Tantal durch die gleichzeitig in den Industrieländern boomende Mikroelektronik.
Inzwischen versucht man, den Handel mit »Blut-Coltan« nach Möglichkeit zu verhindern. So fordern die USA seit Verabschiedung des Dodd-Frank-Gesetzes 2010 von Unternehmen, eine »saubere« Herkunft nachzuweisen. Die deutsche BGR entwickelt schon seit ein paar Jahren ein Zertifizierungssystem, das eine kontrollierte Handelskette ermöglichen soll. Außerdem versucht man, anhand des »geochemischen Fingerabdrucks« der Erze einen Nachweis der Herkunft zu ermöglichen.

Abb. 3.44 Columbit, hier mit der Zusammensetzung $Fe_{0,85}Mn_{0,15}Nb_{1,5}Ta_{0,5}O_6$. Hühnerkobel, Bayerischer Wald. © Monika Günther / Mineralogische Sammlungen der TU Berlin.

weiter Beryllpegmatite, noch entfernter Lithiumpegmatite. Eine Fraktionierung von einem Gang zum nächsten ist auszuschließen, da die stark unterkühlte Schmelze kaum noch bewegt werden kann. Vermutlich handelt es sich um Schmelzreste aus unterschiedlichen Partien des Granits, die eine Zonierung des Plutons widerspiegeln (Černý 1992).

3.9 Alkaligesteinskomplexe (Einführung)

Wenn ein angereicherter Mantel mit einem geringen Schmelzgrad aufgeschmolzen wird, bilden sich alkalireiche, quarzuntersättigte Magmen (Abb. 3.45), zum Beispiel Alkalibasalt, Nephelinit oder Melilithit. Je nachdem, an welchen Komponenten der Mantel angereichert ist, wie tief diese Schmelzbildung stattfindet und wie viel CO_2 gerade vorhanden ist, können sich auch andere alkaline Magmen bilden. Stark alkaline Magmen kommen in Gräben und an Hotspots innerhalb der archaischen Kratone besonders häufig vor, weil dort die Lithosphäre besonders dick ist, was die Tiefe der Schmelzbildung beeinflusst. Das Verhältnis Na/K kann je nach Art der Anreicherung im Mantel sehr unterschiedlich sein. Meistens überwiegt Natrium, es gibt aber auch sehr kaliumreiche Schmelzen, in denen sich ganz andere Minerale bilden.

Die alkalinen Magmen können sich wiederum zu einer Vielzahl unterschiedlicher Gesteine weiterentwickeln. Typischerweise führt die Fraktionierung hin zu einem Eutektikum mit der Zusammensetzung von Phonolith (bzw. Nephelinsyenit) oder (ausgehend von Alkalibasalt) zu Trachyt (bzw. Syenit). Die Möglichkeiten sind aber vielfältiger als im Basaltsystem. Zum einen können in alkalinen Magmen schon früh exotische Minerale kristallisieren, was die Fraktionierung in eine andere Richtung führt. Im Extremfall ist die Anreicherung von Alkalien und inkompatiblen Elementen so stark, beziehungsweise der Gehalt an SiO_2 und Al_2O_3 so gering, dass die unterschiedlichsten exotischen Minerale entstehen. Dann spielt auch das von den Magmen abgegebene Wasser eine große Rolle, weil damit große Mengen an Alkalien (zusammen mit Chlor, Fluor und anderen Elementen) aus dem Magma verschwinden können. Dieses Wasser kann wiederum mit älteren Magmatiten reagieren und diese zu völlig anderen Gesteinen umwandeln (Fenitisierung). Schließlich kann es auch zur Entmischung einer Karbonatitschmelze kommen. Auch bei alkalinen Plutoniten trifft zu, dass die Gestei-

Abb. 3.45 In Alkaligesteinskomplexen drangen in mehreren Pulsen sehr unterschiedliche alkaline Magmen ein. Hier ist ein Pyroxenit (schwarz) von unzähligen Äderchen aus Syenit (weiß) durchzogen. Tamazeght-Komplex, Marokko. © F. Neukirchen.

ne Kristallkumulate sind, deren Zusammensetzung mehr oder weniger weit von der Schmelzzusammensetzung liegt.

Entsprechend gibt es einen ganzen Katalog verschiedener alkaliner Magmatite. Gemeinsam haben sie, dass sie SiO_2-arme Minerale enthalten, wie zum Beispiel Olivin, Foide (Nephelin, Sodalith, Leucit) oder Melilith. Außerdem sind die Minerale möglichst alkalireich, zum Beispiel Ägirin (Alkalipyroxen) oder Arfvedsonit (Alkaliamphibol). Weitere typische Minerale sind Melanit (ein Granat) und Perowskit.

Alkaline Magmen kommen (neben Basalten) an Hotspots und kontinentalen Grabensystemen vor. Je nach Alter und Grad der Erosion kann das ein aktiver oder erloschener Vulkan sein, oder aber die darunter liegenden Intrusionen oder auch vereinzelte Gänge. Man spricht auch von Alkaligesteinskomplexen, in der Regel bestehen sie aus einer Reihe unterschiedlicher alkaliner Magmatite. Diese sind weltweit weit verbreitet (Woolley 1987, 2001, Kogarko et al. 1995). Unzählige aktive Vulkane mit alkaliner Zusammensetzung gibt es zum Beispiel im Ostafrikanischen Grabensystem.

Nur ein Bruchteil dieser Gesteine ist ökonomisch interessant, uns interessieren hier vor allem Karbonatite und agpaitische Nephelinsyenite (▶ Abschn. 3.11). Das von alkalinen Magmen abgegebene Wasser kann auch exotische hydrothermale beziehungsweise metasomatische Lagerstätten bilden. Außerdem können ungewöhnliche Pegmatite entstehen. Nennenswert ist Thor Lake (Northwest Territories, Kanada), wo im Zusammenhang mit einem Syenit und einem peralkalinen Granit entstandene Pegmatite und metasomatische Zonen hohe Gehalte an Seltenerdelementen, Thorium, Niob und Beryllium aufweisen.

3.10 Karbonatit

Karbonatite sind exotische magmatische Karbonatgesteine, die mit mehr als 500 bekannten Vorkommen nicht selten sind, aber nur relativ kleine Volumen haben (◘ Tab. 3.5). Es gibt kleine Intrusionen (»Stöcke«), Sills und Gänge, manchmal auch Tuffe oder Lavaströme. Meist treten sie zusammen mit alkalinen magmatischen Gesteinen auf. Fast alle Karbonatite befinden sich in kontinentalen Grabensystemen. Es gibt aber auch einige Ausnahmen in Kollisionsorogenen und zwei auf Hotspot-Ozeaninseln. Uns interessieren sie hier vor allem wegen ihrer teils hohen Gehalte an Seltenerdelementen und Niob. Außerdem werden Phosphat (Apatit beziehungsweise Fluorapatit, vor allem für die Düngerproduktion) und das quellfähige Tonmineral Vermiculit (▶ Abschn. 7.5) gewonnen. Ein ungewöhnlicher Karbonatit ist die Kupferlagerstätte Phalaborwa (▶ Kasten 3.15).

Tab. 3.5 Karbonatittypen und ihre Hauptminerale.

Karbonatit	Hauptminerale
Kalzitkarbonatit: Sövit (grobkörnig) Alvikit (feinkörnig)	Kalzit, $CaCO_3$
Dolomitkarbonatit	Dolomit, $CaMg(CO_3)_2$
Ferrokarbonatit	Ankerit, $Ca(Fe,Mg)(CO_3)_2$, oder Siderit, $FeCO_3$
Natrokarbonatit	Nyerereit, $Na_2Ca(CO_3)_2$, und Gregoryit, $(Na_2,K_2,Ca)CO_3$

Karbonatit ist definiert als magmatisches Gestein, das zu mehr als 50 % aus Karbonatmineralen besteht, oft ist deren Anteil aber deutlich höher. Typischerweise dominiert entweder Kalzit (Kalzitkarbonatit; grobkörnig: Sövit, feinkörnig: Alvikit) oder Dolomit (Dolomitkarbonatit), manchmal Ankerit oder gar Siderit (Ferrokarbonatit). Ein exotischer Sonderfall ist der Natrokarbonatit vom Oldoinyo Lengai (◘ Abb. 3.47) mit den Natriumkarbonaten Nyerereit und Gregoryit. Abgesehen von Karbonatmineralen enthalten Karbonatite in variablen Proportionen auch Silikatminerale wie Olivin, Klinopyroxen, Glimmer und Amphibol; Oxide wie Magnetit, Hämatit, Ilmenit, Rutil, Perowskit und Pyrochlor; Phosphate wie Apatit und Monazit; Sulfide wie Pyrit.

Karbonatitmagmen sind extrem dünnflüssig und aufgrund der guten Benetzbarkeit sind selbst geringe Schmelzmengen in einem Gestein mobil. Die Schmelztemperatur von Dolomitkarbonatit und Kalzitkarbonatit liegt in einer ähnlichen Größenordnung wie bei silikatischen Magmen, bei Natrokarbonatit ist sie deutlich tiefer.

Dass es magmatische Karbonatgesteine gibt, war lange Zeit eine von nur wenigen Forschern vertretene Hypothese. Die Mehrheit hielt diese Gesteine für Kalksteine oder Dolomite, die durch die magmatische Hitze in Marmor umgewandelt worden seien. Das änderte sich erst in den 1960er-Jahren. Als Meilenstein zu werten ist die Entdeckung des Oldoinyo Lengai in Tansania, des einzigen aktiven Karbonatitvulkans der Erde (Guest 1956, Dawson 1962, Bell & Keller 1995) – der allerdings eine ungewöhnliche Zusammensetzung hat, es handelt sich um das weltweit einzige Vorkommen von Natrokarbonatit. Aber auch an Vorkommen »normaler« Karbonatite, die überwiegend aus Kalzit oder aus Dolomit bestehen, fand man Karbonatittuffe, die

Kasten 3.15 Phalaborwa

Ein wirtschaftlich besonders wichtiger Karbonatit ist Phalaborwa (Palabora) in Südafrika (■ Abb. 3.46). Er ist Teil eines röhrenförmigen sogenannten Ringkomplexes, der aus mehreren Intrusionen besteht. Jeder Magmaschub drang in das Zentrum der älteren ein, sodass ein Gebilde aus konzentrischen »Schalen« entstand, ähnlich wie bei einer Zwiebel. Es gibt Syenite, doch der größte Teil des Komplexes besteht aus verschiedenen Pyroxeniten, also ultramafischen Kumulaten. Zum Teil sind diese Gesteine stark metasomatisch umgewandelt (fenitisiert), so bestehen sie zum Teil fast ausschließlich aus Glimmer beziehungsweise Vermiculit, der auch abgebaut wird. Im Kern befinden sich zwei unterschiedliche Karbonatitintrusionen, die von Phoscorit (▶ Abschn. 3.10.1) umgeben sind. Die Karbonatite bestehen überwiegend aus Kalzit, zusammen mit Magnetit, Dolomit, Apatit und anderen Mineralen. Nachträglich wurden in einer Zone innerhalb des Karbonatits in großer Menge Kupfersulfide von magmatisch-hydrothermalen Lösungen ausgefällt, die im größten Tagebau Südafrikas gewonnen werden. Die Mineralisierung hat gewisse Ähnlichkeiten zu IOCG-Lagerstätten (▶ Abschn. 4.7, Groves & Vielreicher 2001). Der Phoscorit wird vor allem auf Apatit abgebaut. Als Nebenprodukt fallen Magnetit, Baddeleyit (Zirkoniumerz), Gold, Silber und PGE an.

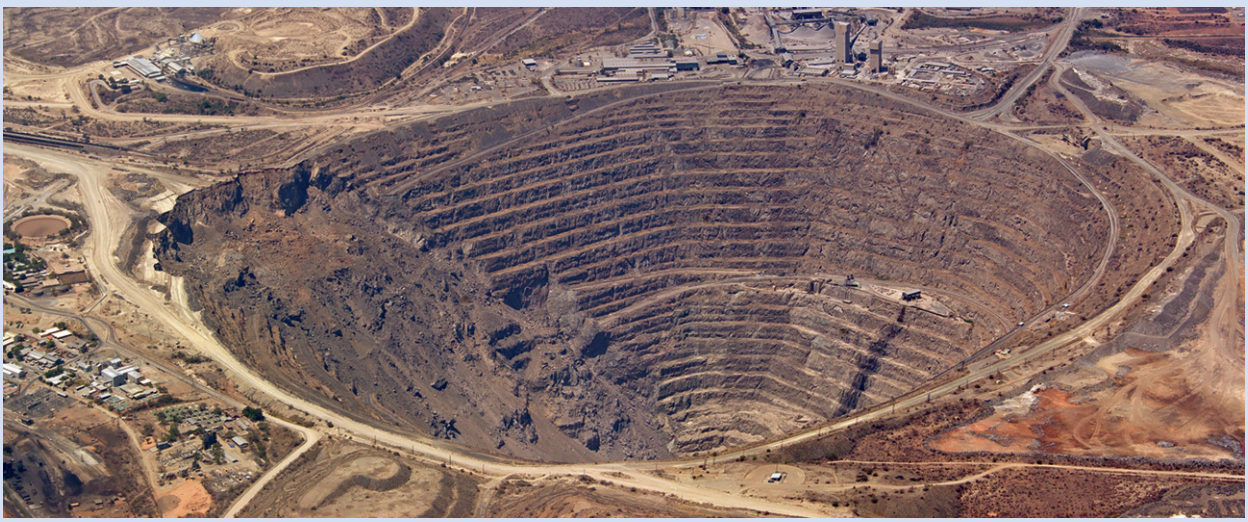


Abb. 3.46 Luftbild des Tagebaus von Phalaborwa. © Getty Images/iStockphoto.

eine magmatische Entstehung belegen, zum Beispiel am Kaiserstuhl (Keller 1981), einem tertiären Vulkan im Oberrheingraben bei Freiburg. Gleichzeitig zeigten erste Experimente, dass dies tatsächlich möglich ist. Zunächst lag die Erklärung nahe, dass es sich um aufgeschmolzene Sedimentgesteine handeln könnte, aber die Isotopendaten bewiesen, dass die Schmelze nichts mit der Erdkruste zu tun hat, sondern aus dem Mantel stammt. Genauer gesagt geht es um Schmelzbildung in aufsteigendem Material der Asthenosphäre (z. B. in einem Manteldiapir), in geringem Maß auch um eine Interaktion mit dem angereicherten lithosphärischen Mantel (Bell & Tilton 2001, Lee et al. 2006b).

Im Mantel kommt Kohlenstoff vor allem als Fluid (Kohlendioxid, Methan) oder als Karbonat (Magnesit bzw. Karbonatitschmelze) vor, manchmal auch als Diamant – was unter anderem von den Redoxbedingungen abhängt (Rohrbach & Schmidt 2011). Der weitaus größte Teil davon befindet sich schon quasi seit der Geburt der Erde im Mantel. Nur bei einem winzigen Teil handelt es sich um von der Erdoberfläche stammende organische Substanz oder Karbonate, die an einer Subduktionszone in die Tiefe befördert und umgewandelt wurden. In durchschnittlichem Mantelgestein ist der Kohlenstoffgehalt gering, aber im Zusammenhang mit Subduktionszonen oder Manteldiapiren ist eine Anreicherung durch CO_2 oder Karbonatitschmelze möglich – sowohl lange vor der Schmelzbildung als auch gleichzeitig.

Aus Experimenten wissen wir, dass es drei grundsätzlich verschiedene Möglichkeiten gibt, um ausgehend von diesem angereicherten Mantel einen Karbonatit zu erzeugen (■ Abb. 3.48). Die erste Möglichkeit ist das direkte Aufschmelzen durch eine geringe Schmelzbildung knapp über dem Solidus des angereicherten karbonathaltigen Mantels (Harmer & Gittins 1997, 1998). Diese Schmelze entspricht normalerweise einem Dolomitkarbonatit mit 5–7 % Alkalien, wobei die genaue Zusammensetzung von den vorhandenen Mantelphasen abhängig ist, ein angereicherter Mantel kann zum Beispiel Glimmer (Phlogopit) oder Amphibol (Pargasit) enthalten. In einem halbwegs normalen Mantel kommt diese Schmelze nicht weit, da sie bei einem geringeren Druck mit dem Mantel reagiert (Metasomatose): Der Orthopyroxen des Mantels und Karbonatitschmelze reagieren zu Klinopyroxen, Olivin und Kohlendioxid. Das Ergebnis ist ein stark angereicherter Mantel (Wehrlit). Durch einen Mantel, der bereits stark angereichert ist, kann unser Karbonatit hingegen in die Kruste oder gar bis zur Erdoberfläche aufsteigen. Dabei kann

Abb. 3.47 Der Oldoinyo Lengai (Tansania) ist der einzige aktive Karbonatitvulkan der Erde und zugleich das einzige Vorkommen von Natrokarbonatit. Frisch ist dieser schwarz, alteriert aber innerhalb weniger Tage zu weißem lockerem Material. Das Bild von 2003 zeigt etwa 10 m hohe Hornitos im Krater. © F. Neukirchen.

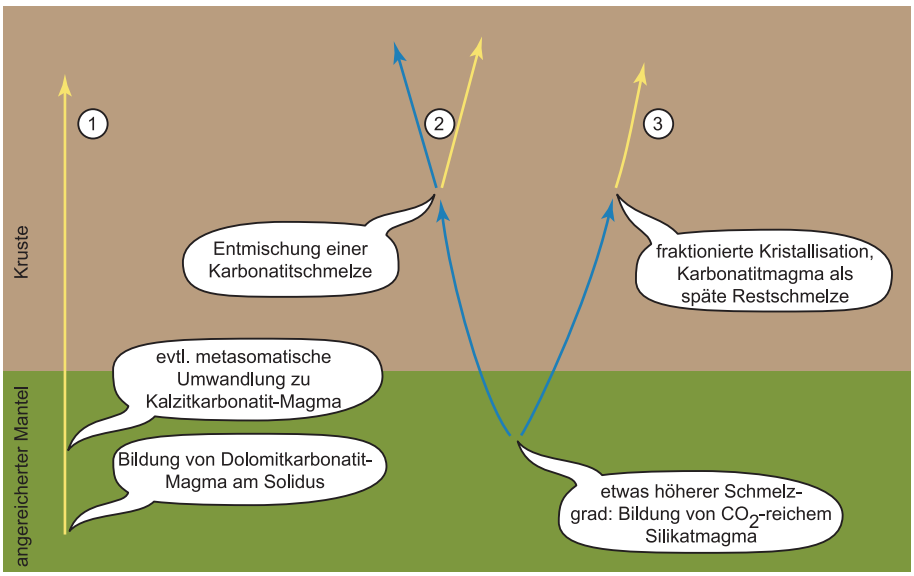


Abb. 3.48 Einen angereicherten, kohlenstoffhaltigen Mantel vorausgesetzt, können Karbonatite auf unterschiedliche Weise entstehen: 1) direkt im Mantel durch minimales Aufschmelzen, 2) durch Entmischung aus einer CO_2-reichen Silikatschmelze (z. B. Nephelinit) und 3) als späte Restschmelze bei der fraktionierten Kristallisation einer CO_2-reichen Silikatschmelze. In allen drei Fällen können sich die Karbonatite durch Fraktionierung und durch die Abgabe von Wasser weiter entwickeln.

es eventuell durch eine leichte Metasomatose des bereits angereicherten Mantels dazu kommen, dass sich die Dolomitkarbonatitschmelze zu einer Kalzitkarbonatitschmelze entwickelt.

Die anderen beiden Möglichkeiten beginnen mit dem Aufschmelzen des Mantels zu einer CO_2-reichen Silikatschmelze. Der Schmelzgrad ist ein wenig höher als im ersten Fall, aber noch immer gering und das gebildete Magma ist alkalireich und siliziumuntersättigt, zum Beispiel ein Nephelinit oder Melilithit. Das Magma steigt auf, kühlt ab und beginnt zu kristallisieren, wobei CO_2 und Alkalien während der Fraktionierung in der Schmelze immer weiter angereichert werden.

Das kann so weit gehen, dass es zu einer Entmischung einer Karbonatitschmelze kommt (Kjarsgaard & Hamilton 1989, Kjarsgaard & Peterson 1991, Halama et al. 2005, Brooker & Kjarsgaard 2011). Passieren kann dies, wenn das Magma CO_2-übersättigt ist (was bei hohem Druck unwahrscheinlich ist, aber in einer Magmakammer in der Kruste passieren kann) und mindestens 5 % Alkalien enthält. ◘ Abb. 3.49 zeigt das Feld mit zwei nicht mischbaren Schmelzen unter einem Druck in der mittleren Kruste. Es zeigt, dass der entmischte Karbonatit kein reiner Kalzitkarbonatit sein kann, sondern einen hohen Gehalt an Alkalien und Silizium aufweist. Das Karbonatitmagma könnte sich jedoch anschließend durch fraktionierte Kristallisation von Silikatmineralen und durch die Abgabe von Wasser (mit hohem Alkaligehalt) zu einer kalzitdominierten Zusammensetzung weiterentwickeln. Die Abbildung zeigt auch, dass bei bestimmten Zusammensetzungen ein Natrokarbonatit entmischt werden kann. Bei der Entmischung einer Karbonatitschmelze kommt es auch zu einer starken Fraktionierung der Spurenelemente. Im Karbonatit werden Sr, Ba und die leichtesten SEE stark angereichert, während Zr, Hf, Nb, Ta, Th, U und die meisten SEE in der Silikatschmelze bleiben (Veksler 1998). Bei einem hohen Fluorgehalt geht Nb (und möglicherweise auch andere inkompatible Elemente) hingegen bevorzugt in den Karbonatit (Jones et al. 1995).

Kommt es nicht zu einer Entmischung, kann die Fraktionierung unter Umständen dazu führen, dass aufgrund des hohen CO_2-Gehalts in der späten Restschmelze plötzlich ein Karbonatmineral wie Kalzit, Dolomit, Ankerit oder Siderit kristallisiert. In diesem Fall entsteht ein Karbonatit als spätes Ergebnis der Fraktionierung eines Silikatmagmas. Bei diesem Prozess ist die Wahrscheinlichkeit am höchsten, dass inkompatible Elemente wie Nb, Zr, SEE zu ökonomisch relevanten Konzentrationen angereichert sind.

Welcher der drei Prozesse im Einzelfall abgelaufen ist, lässt sich nicht immer mit Sicherheit sagen – möglicherweise kommen sogar in einem einzigen Alkaligesteinskomplex auf unterschiedliche Weise gebildete Karbonatite vor. Zu guter Letzt kann sich eine Karbonatitschmelze durch fraktionierte Kristallisation weiter entwickeln. Das kann zum Beispiel von Dolomitkarbonatit zu Kalzitkarbonatit führen.

Wichtig ist auch der sehr hohe Wassergehalt der Karbonatitmagmen (Keppler 2003). Beim Aufstieg (Druckabnahme) und während der Kristallisation wird dieses Wasser freigesetzt. Dabei gehen lösliche Komponenten, wie Alkalien, Chlor und Fluor, teilweise verloren. Das aggressive Wasser durchströmt das Nebengestein und reagiert mit diesem. Diese Art von Metasomatose

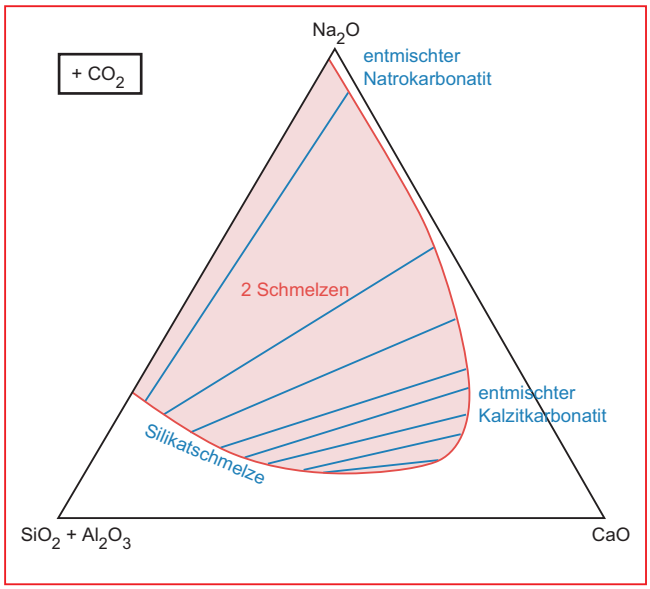


Abb. 3.49 Das Feld mit zwei unmischbaren Schmelzen (Silikatmagma und Karbonatit) bei CO_2-Übersättigung im experimentellen System SiO_2-Na_2O-A_2O_3-CaO-CO_2 bei 0,5 GPa und 1250 °C. Die Linien verbinden die jeweils im Gleichgewicht stehenden entmischten Schmelzen. Die Lage und Größe des Feldes ist abhängig von Druck und Temperatur, weiterhin wirken sich auch der Fluorgehalt und so weiter aus. Nach Brooker & Kjarsgaard 2011.

wird Fenitisierung genannt, dabei können Gesteine entstehen, die fast ausschließlich aus Alkalifeldspat oder Nephelin bestehen. Karbonate kühlen in Anwesenheit ihrer eigenen Fluide, wobei es zu einer Rekristallisation und Reequilibrierung kommen kann (Marks et al. 2009).

Die Vielzahl an Möglichkeiten zeigt, dass es eine ganze Welt unterschiedlicher Karbonatite gibt, was sich auch in sehr unterschiedlichen Zusammensetzungen widerspiegelt. Viele Karbonatite kommen zusammen mit anderen Magmatiten vor. Am häufigsten gehören diese zum »Nephelinit-Clan« (Vulkanite: Nephelinit, Phonolith; Plutonite: Melteigit, Ijolith, Urtit, Nephelinsyenit), in einigen Fällen stattdessen zum »Melilithit-Clan« (Vulkanit: Melilithit, Plutonite: Okait, Turjait, Afrikandit, Perowskit-Pyroxenit und andere). Es kann sich auch um andere alkaline Magmatite handeln (Mitchell 2006). Es gibt aber nicht zwangsläufig einen genetischen Zusammenhang. So können verschiedene Magmen aus unterschiedlicher Tiefe stammen oder aus verschiedenen Bereichen eines angereicherten und daher heterogenen Mantels (Bell & Tilton 2001). Vielleicht fand die Schmelzbildung auch zu unterschiedlicher Zeit statt, was den Mantel nacheinander an bestimmten Komponenten abreichert. Die verschiedenen Magmen haben dann lediglich denselben Weg für den Aufstieg benutzt. Es gibt aber auch Karbonatite (vor allem Dolomitkarbonatite), die nicht mit Silikatmagmen vergesellschaftet sind.

Karbonatite (◘ Abb. 3.50) weisen hohe, wenn auch sehr variable Gehalte an SEE, Nb und anderen inkompatiblen Elementen auf. Das wichtigste Nioberz ist Pyrochlor ($Ca_2Nb_2O_7$, ◘ Abb. 3.51), ein Mineral, das auch etwas Thorium und SEE enthalten kann. Es tritt häufig auf, wenn auch nicht immer in öko-

Abb. 3.50 Karbonatitgänge (Sövit) im Tamazeght-Komplex, Marokko. © F. Neukirchen.

Abb. 3.51 Pyrochlor in Karbonatit. Aus dem Vishnevogorsky-Komplex in den Ilmenbergen (Südural, Russland). © F. Neukirchen / Mineralogische Sammlungen der TU Berlin.

nomischer Menge. Die mit Abstand wichtigste Nioblagerstätte ist Araxá (Minas Gerais, Brasilien), die im Tagebau abgebaut wird. Der Komplex besteht aus Intrusionen von Dolomitkarbonatit, etwas Kalzitkarbonatit und ultramafischen, stark fenitisierten Gesteinen wie Glimmeriten. Die Erzzone in den Karbonatiten bilden Kristallkumulate von Magnetit, Glimmer (Phlogopit), Pyrochlor, Ilmenit und Apatit, die durchschnittlich 1,5 % Nb_2O_5 enthalten. Die Reserven werden auf 460 Mt geschätzt, was den derzeitigen Weltbedarf für etwa 500 Jahre decken würde. Außerdem wird Phosphat produziert. Zwei weitere Karbonatite werden auf Pyrochlor abgebaut, Catalão (Brasilien) und Saint-Honoré (Quebec, Kanada). Kurzfristig wurde auch im Kaiserstuhl bei Freiburg Pyrochlor aus der Kalzitkarbonatitintrusion im Zentrum des erloschenen und erodierten Vulkans abgebaut.

Seltenerdelemente sind in manchen Kalzitkarbonatiten auf mehrere Prozent angereichert, Ausnahmefälle enthalten sogar 10 % SEE_2O_3. Das betrifft vor allem die leichten Seltenerdelemente wie Lanthan, Cer und Neodym, die schweren SEE sind nahezu abwesend. In Karbonatiten mit geringem SEE-Gehalt stecken diese vor allem in Apatit. Manchmal kristallisiert auch das SEE-Phosphat Monazit. Bei sehr hohen Gehalten ist die letzte Restschmelze des Karbonatits extrem an SEE angereichert und es bilden sich in den Zwickeln des Gesteins SEE-Fluorokarbonate wie Bastnäsit, Parisit und Synchisit. Manche Forscher sehen diese nicht mehr als spätmagmatische, sondern als magmatisch-hydrothermale Bildungen an, die aus dem vom Karbonatitmagma freigesetzten Wasser kristallisiert sind. SEE-Minerale (vor allem Monazit) enthalten oft auch nennenswerte Mengen an Thorium (und etwas weniger Uran). Die Erze sind also radioaktiv, was beim Abbau sowie bei der Aufbereitung und Verhüttung berücksichtigt werden muss.

Eine der wichtigsten SEE-Lagerstätten ist Mountain Pass (Kalifornien, USA), ein Karbonatit, der zu 10% aus Bastnäsit und ansonsten aus Kalzit, Dolomit, Baryt, Quarz und Apatit besteht. Auch die silikatischen Magmatite sind hier eine Besonderheit, da sie extrem kaliumreich sind (Castor 2008).

Die sogenannten SEE-Karbonatite von Maoniuping (Sichuan, China) sind hydrothermale Gänge mit Fluorit, Baryt und SEE-Fluorokarbonaten (Xu et al. 2004, 2010). Das Fluid stammt wohl aus einem Kalzitkarbonatit, der selbst kaum SEE-Minerale enthält, somit folgte auf die magmatische eine effektive hydrothermale Fraktionierung. Die bedeutendste SEE-Lagerstätte der Welt, Bayan Obo, ist durch ähnliche Fluide entstanden (▶ Kasten 3.16).

3.10.1 Phoscorit

In manchen Alkaligesteinskomplexen tritt Karbonatit unmittelbar zusammen mit Stöcken und Gängen eines anderen exotischen Gesteins auf, das Phoscorit genannt wird. Es besteht überwiegend aus Magnetit, Apatit und Olivin (oder Diopsid), wobei die jeweiligen Anteile selbst auf kleinem Raum stark schwanken können. Dabei handelt es sich um Kristallkumulate, wobei wahrscheinlich aus dem übrigen Magma zunächst eine Eisen-Phosphor-Schmelze entmischt worden ist (▶ Abschn. 3.1.2), aus denen die Kristalle »abgeregnet« sind (Wall & Zaitsev 2004, Lee et al. 2006a). Karbonatit und Phoscorit gehen in diesen Komplexen auf dasselbe Fe-P-CO_2-reiche Ausgangsmagma zurück. Häufig enthalten die Komplexe auch melilithhaltige Plutonite, sie bestehen aber überwiegend aus ultramafischen Kumulaten (Pyroxenit, Peridotit usw.). Wichtige Vorkommen sind Phalaborwa (Südafrika, der Name des Gesteins leitet sich von der dortigen Bergbaugesellschaft Foscor ab), Kovdor (Kola-Halbinsel, Russland), Maymeicha-Kotui (Sibirien, Russland) und Jacupiranga (Brasilien).

Einige Phoscorite werden vor allem auf Apatit abgebaut, das Phosphat wird in erster Linie für die Düngerproduktion verwendet, enthält zum Teil aber auch nennenswerte Mengen an SEE. Magnetit (oft titanreich), Glimmer und andere Minerale sind meist nur Nebenprodukte. Im Übrigen enthalten viele Phoscorite auch PGE und andere Edelmetalle, die möglicherweise als Nebenprodukte gewonnen werden können. Wichtig ist Kovdor

Kasten 3.16 Bayan Obo

Die weltgrößte Lagerstätte von Seltenerdelementen ist Bayan Obo (Innere Mongolei, China). Hier lagern mehr als 100 Mt Seltenerdoxid, zusammen mit 600 Mt Eisenoxid und nennenswerten Mengen Niob. Die wichtigsten Erzminerale sind Monazit (SEE-Phosphat), Bastnäsit (SEE-Fluorokarbonat) und Magnetit, die zusammen mit mehr als 150 verschiedenen Mineralen vorkommen. Höchstwahrscheinlich handelt es sich dabei um eine hydrothermale beziehungsweise metasomatische Lagerstätte (vgl. ► Abschn. 4.10), wobei die erzbildenden Fluide vermutlich aus Karbonatitmagma freigesetzt worden waren.

Die Lagerstätte (■ Abb. 3.52) besteht aus zwei großen (Haupt- und Ost-Erzkörper) und mehreren kleinen (West-Erzkörper) Zonen, in denen Seltenerdelemente stark angereichert sind (1–12 % SEE_2O_3). Diese befinden sich in einem sogenannten Dolomitmarmor, der allerdings von manchen Forschern nicht als metamorph überprägtes Sediment, sondern als Dolomitkarbonatit-Sill interpretiert wird (Yang et al. 2011). Das Ganze befindet sich innerhalb von ähnlich alten Sedimenten (Sandstein, Schiefer), die in einem kontinentalen Graben abgelagert worden waren. Dieser befindet sich am Nordrand des Nordchina-Kratons und entstand möglicherweise, als der hypothetische Superkontinent Columbia im Mesoproterozoikum zerbrach.

In der weiteren Umgebung gibt es einige Karbonatitgänge, die von frühem Dolomitkarbonatit über Kalzit-Dolomitkarbonatit bis zu spätem Kalzitkarbonatit reichen, was als Fraktionierungstrend interpretiert wird. Dabei wurden Seltenerdelemente immer mehr angereichert, die Kalzitkarbonatite haben mit 10 % SEE_2O_3 extrem hohe Gehalte, etwa so hoch wie die besten Erze von Bayan Obo. Aus diesem stark fraktionierten Kalzitkarbonatit wurde vermutlich das hydrothermale Fluid abgegeben, das den Marmor (oder Karbonatitsill) metasomatisch veränderte (Yang et al. 2011).

Die Metasomatose erfolgte offensichtlich in mehreren Episoden durch unterschiedlich zusammengesetzte Fluide (Smith et al. 2000). Es begann mit der Bildung von Monazit und Magnetit (und wenig Bastnäsit), versprengt im gesamten »Marmor«. Das anschließende Hauptstadium beschränkte sich auf die Erzzonen. Zunächst kristallisierten in Bändern (entlang der Wasserströme) Monazit, Bastnäsit, Apatit, Magnetit und Hämatit. Mit der Zeit wurde der Dolomit mehr oder weniger vollständig durch Ägirin, Ägirinaugit, Fluorit, Amphibol und Phlogopit ersetzt. Schließlich entstanden hydrothermale Adern mit Ägirin (mit Apatit, Kalzit, Fluorit, Bastnäsit) und Fluorit-Baryt-Adern mit Parisit (Ca-SEE-Fluorokarbonat), Huanghoit (Ba-SEE-Fluorokarbonat) und anderen Mineralen. Niobminerale (Nb-Rutil, Columbit, Aechymit, Pyrochlor und andere) befinden sich in Adern und unregelmäßig geformten »Taschen«.

Der hydrothermale Transport erfolgte wohl vor allem als SEE-Fluorokomplexe. Die heiße, salzreiche wässrige Lösung reagierte mit dem »Marmor«, was F verbrauchte und zugleich CO_2 freisetzte und das Fluid damit verdünnte. Beide Effekte senkten die Löslichkeit von SEE und verstärkten die Ausfällung. Während die meisten SEE-Minerale vor allem in den leichten SEE angereichert sind, haben die späten Adern erhöhte mittlere SEE.

Abb. 3.52 Satellitenbild der Seltenerdmine Bayan Obo, China. Zu sehen sind zwei Tagebaue, Halden und Tailings. © NASA.

(■ Abb. 3.53) auf der Kola-Halbinsel (Russland), dessen Phoscorite in verschiedenen Minen auf Magnetit und Apatit abgebaut werden, mit Baddeleyit (ZrO_2), cerreichem Perowskit und Nephelin als Nebenprodukten. Außerdem gibt es in den ultramafischen Gesteinen Zonen, die fast ausschließlich aus Glimmer bestehen – das weltgrößte Vorkommen von industriell verwertbarem Phlogopit und Vermiculit. Auf Kola gibt es eine Reihe weiterer alkaliner ultramafischer Komplexe, etwa Afrikanda (Russland) und Sokli (Finnland), die zum Teil ebenfalls Karbonatite und Phoscorite enthalten. Alle sind im Devon in mehreren Grabensystemen entstanden.

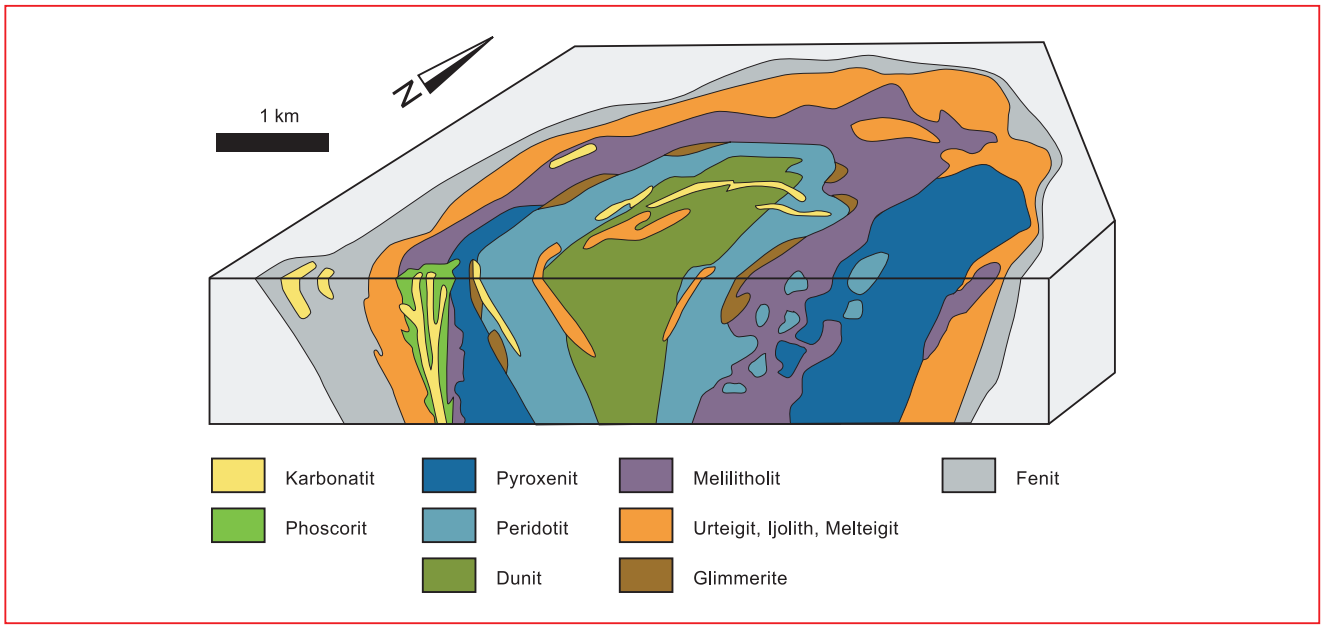


Abb. 3.53 Kovdor (Russland) ist ein Ringkomplex aus mehreren alkalinen Intrusionen. Neben ultramafischen Kumulaten (Dunit, Peridotit, Pyroxenit) gibt es auch verschiedene melilith- und foidhaltige Plutonite. Außerdem kommen mehrere Karbonatit- und Phoscoritstöcke und -gänge vor. Die Phoscorite sind bedeutende Eisen- und Phosphatlagerstätten. Glimmerreiche ultramafische Gesteine werden auf Phlogopit und Vermiculit abgebaut. Nach Zaitsev & Bell 1995.

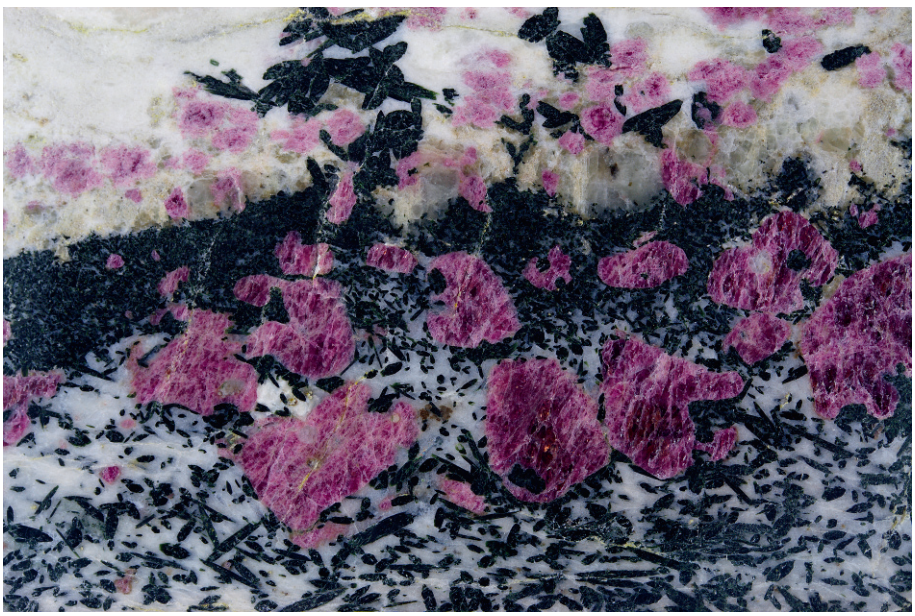


Abb. 3.54 Eudialith (rot) zusammen mit Kalifeldspat (weiß) und Arfvedsonit (schwarz). Aus einer späten Schliere im Kakortokit von Ilimaussaq. © F. Neukirchen.

3.11 Agpait

Nephelinsyenit und ähnliche Gesteine kommen in Alkaligesteinskomplexen häufig vor. Sie sind quarzuntersättigt und weisen einen hohen Gehalt an Alkalien auf, insbesondere Natrium. Auch andere inkompatible Elemente sind angereichert, diese befinden sich normalerweise in relativ einfach zusammengesetzten akzessorischen Mineralen wie Zirkon und den jeweiligen Titanmineralen (Titanit, Ilmenit, Perowskit).

In manchen peralkalischen Nephelinsyeniten ist der Gehalt an Natrium und an seltenen inkompatiblen Elementen wie Zirkonium und Seltenerdelementen so hoch, dass sich stattdessen komplex zusammengesetzte Na(Zr, Ti, SEE)-Silikate wie Eudialith (Abb. 3.54), Rinkit, Aenigmatit oder unzählige andere bilden (Tab. 3.6). Diese exotischen Gesteine nennen wir

Tab. 3.6 Auswahl komplex zusammengesetzter Minerale in agpaitischen Gesteinen. Vereinfachte Formeln, die Zusammensetzungen sind zum Teil sehr variabel, insbesondere sind weitere inkompatible Elemente enthalten.

Eudialith (Abb. 3.54)	$Na_{15}Ca_6Fe_3Zr_3Si_{26}O_{72}(OH)_4Cl$
Catapleiit	$Na_2ZrSi_3O_9{\cdot}2H_2O$
Aenigmatit	$Na_2Fe_5TiSi_6O_{20}$
Låvenit	$Na_2MnFe(Zr,Ti)Si_2O_7(O,OH,F)_2$
Rinkit	$Ti(Na,Ca)_3(Ca,Ce)_4(Si_2O_7)(O,F)_4$
Wöhlerit	$Na_2Ca_4ZrNb(Si_2O_7)O_3F$
Rosenbuschit	$(Ca,Na)_3(Zr,Ti)(Si_2O_7)OF$
Astrophyllit	$K_3Fe_7Ti_2Si_8O_{26}(OH)_5$
Ussingit	$NaAlSi_3O_8{\cdot}NaOH$
Lovozerit	$Na_2Ca(Zr,Ti)Si_6(O,OH)_{18}$
Murmanit	$Na_2(Ti,Nb)_2Si_2O_9{\cdot}nH_2O$
Steenstrupin	$Na_{14}Ce_6Mn_2Fe_2(Zr,Th)(Si_6O_{18})_2(PO_4)_7{\cdot}3H_2O$
Naujakasit	$Na_6(Fe,Mn)Al_4Si_8O_{26}{\cdot}H_2O$
Lomonosovit	$Na_5Ti_2(Si_2O_7)(PO_4)O_2$
Loparit	$(Ce,Na,Ca)(Ti,Nb)O_3$

agpaitisch (Sørensen 1997), die »normalen« Nephelinsyenite im Gegensatz dazu miaskitisch. Es gibt einen Übergang mit Gesteinen, die beide Arten an Mineralen enthalten.

Es gibt drei große Alkaligesteinskomplexe, die überwiegend aus agpaitischen Gesteinen bestehen: Ilimaussaq (Grönland), Khibina und Lovozero (beide auf der Kola-Halbinsel, Russland). Dann gibt es noch einige Alkaligesteinskomplexe mit kleineren Mengen agpaitischer Gesteine, wie Mont Saint-Hilaire (Quebec, Kanada), Pilanesberg (Südafrika), Saima (Lianoning, China), Poços de Caldas (Minas Gerais, Brasilien) und außerdem einige überwiegend miaskitische Komplexe, bei denen nur die spätesten Pegmatite und hydrothermalen Adern agpaitisch sind.

Es treten auch peralkalkalische A-Typ-Granite auf. Diese sind zwar quarzübersättigt, aber aluminiumuntersättigt. In seltenen Fällen weisen diese ebenfalls die für Agpaite typischen komplexen Minerale auf, zum Beispiel in der Strange-Lake-Intrusion (Quebec, Kanada).

Wirtschaftlich spielen agpaitische Gesteine bisher noch keine große Rolle, was sich aber bald ändern wird. Der Grund sind die hohen Gehalte an Seltenerdelementen, wobei die leichten zwar überwiegen, aber im Unterschied zu den Lagerstätten in Karbonatiten die schweren Seltenerdelemente ebenfalls nennenswert angereichert sind. In Lovozero wurde zeitweise das Mineral Loparit gefördert, es ähnelt Perowskit, enthält aber 30 % SEE_2O_3 sowie Titan, Niob und Tantal. Der Abbau wird möglicherweise wieder aufgenommen. Ilimaussaq gilt sogar als zweitgrößte SEE-Lagerstätte und weltgrößte Lagerstätte für schwere SEE. Der Abbau der am stärksten angereicherten Gesteine ist geplant (Kvanefjeld), neben SEE und Y sollen auch U und Zn gewonnen werden. Vereinzelt werden Agpaite bereits auf Uran abgebaut (Saima, Poços de Caldas). Zum Teil gibt es auch große Vorkommen von Phosphat (Apatit), insbesondere in Khibina.

Generell haben agpaitische Gesteine hohe oder extrem hohe Gehalte an Na, Zr, Cl, F, Li, Be, Rb, Ga, SEE, Nb, Ta, Hf, Zn, Sn, U und Th. Im Gegensatz dazu sind Mg, Cr, Ni und andere kompatible Elemente nahezu abwesend. Der Mineralbestand der Agpaite ist sehr vielfältig, in manchen Komplexen kommen Hunderte verschiedene Minerale vor. Einige davon sind magmatische Phasen, andere treten nur in spätmagmatischen Gesteinen wie Pegmatiten auf, sehr viele weitere sind spätmagmatisch-hydrothermale Bildungen, sowohl in Adern als auch durch metasomatische Reaktionen im abkühlenden Gestein. Die verschiedenen agpaitischen Nephelinsyenite und damit vergesellschafteten Kumulate haben je nach ihrer Mineralogie und ihrem Gefüge einen eigenen Gesteinsnamen, zum Beispiel Naujait, Kakortokit, Lujavrit, Khibinit, Foyait, wobei das entsprechende Gestein eventuell nur an einem einzigen Ort vorkommt.

Das häufigste unter den komplexen Mineralen ist der kräftig rote Eudialith, der in vielen agpaitischen Gesteinen als Hauptmineral vorkommt. Im Gegensatz zu der in Tab. 3.6 angegebenen Formel hat er eine sehr variable Zusammensetzung (Pfaff et al. 2010, Schilling 2011) und enthält auch Seltenerdelemente, Niob, Uran, Thorium und andere inkompatible Elemente in wechselnden Mengen. Das Mineral löst sich in Salzsäure und kann daher leicht aufgeschlossen werden. Ansonsten enthalten die Gesteine vor allem Nephelin (oder aufgrund des hohen Chlorgehalts Sodalith), Alkalifeldspat sowie Ägirin (Alkalipyroxen) und Arfvedsonit (Alkaliamphibol).

In den am stärksten angereicherten »hyperagpaitischen Lujavriten« fehlen Nephelin und Eudialith, stattdessen kommt Analzim (ein wasserhaltiges Foid) mit exotischen Mineralen wie Steenstrupin, Lomonosovit, Murmanit, Ussingit, Naujakasit und dem wasserlöslichen Villiaumit (NaF) vor. Diese Minerale entstanden vermutlich nicht magmatisch, sondern während des Abkühlens des Gesteins durch eine Reaktion mit den zuvor beim Erstarren der letzten Schmelzreste freigesetzten spätmagmatischen Fluiden (Markl & Baumgartner 2002).

Eine Besonderheit agpaitischer Schmelzen ist das extrem große Temperaturintervall vom Beginn der Kristallisation am Liquidus (ca. 900 °C) bis zum Erstarren der letzten Schmelzreste am Solidus (ca. 450 °C). Dabei spielt der hohe Gehalt an Cl^- und F^- eine Rolle, was den Solidus senkt und zugleich im Magma die Löslichkeit seltener Elemente erhöht.

Agpaitische Schmelzen entstehen durch eine extreme Fraktionierung aus alkalinen Mantelschmelzen, wobei es zwei Möglichkeiten gibt (Marks et al. 2011). Ilimaussaq steht exemplarisch für den ersten Trend. Das Ausgangsmagma war vermutlich eine quarzuntersättigte Alkalibasaltschmelze, aus der Plagioklas zusammen mit Pyroxen und Olivin fraktioniert wurde. In der Schmelze kam es zur Anreicherung von Natrium, Eisen und inkompatiblen Elementen, während Kalzium und Magnesium entfernt wurden. Die Schmelze entsprach irgendwann einem eisen- und natriumreichen Syenit, der sich durch Kristallisation von Nephelin, Alkalifeldspat und Ägirin beziehungsweise Arfvedsonit weiter entwickelte. Als nur noch wenige Prozent der ursprünglichen Schmelzmenge vorhanden waren,

hatte das Magma die extreme agpaitische Zusammensetzung erreicht.

Khibina und Lovozero stehen für den zweiten Trend. Bei diesen war die Ausgangsschmelze ein Nephelinit, der möglicherweise von Anfang an peralkalisch war. Da in diesem Fall kein Plagioklas fraktioniert wurde, blieb der Kalziumgehalt hoch.

Ab wann die Schmelze so stark angereichert ist, dass komplexe Agpaitminerale gebildet werden, ist unter anderem vom Gehalt an Na, K, Ca, H_2O und Cl abhängig (Marks et al. 2011). Die Seltenheit agpaitischer Gesteine lässt erahnen, dass besondere Bedingungen herrschen müssen, um eine derartige extreme Anreicherung überhaupt zu ermöglichen. Wie wir gleich sehen werden, spielt die Entwicklung der Sauerstofffugazität eine wichtige Rolle. Wichtig ist auch, dass es zu keiner nennenswerten Kontamination mit Krustengesteinen kommt. Wenn bereits weniger extreme Zusammensetzungen auf demselben Weg aufgestiegen sind und diesen sozusagen versiegelt haben, können die agpaitischen Schmelzen ihre extreme Zusammensetzung beim Aufstieg behalten.

Auch darf es nicht zu einer frühen Freisetzung von Wasser kommen, weil dabei Na^+, Cl^-, F^- und diverse seltene Elemente teilweise verloren gehen würden. Die Ausgangschmelze muss also wasserarm sein. Erstaunlicherweise haben agpaitische Gesteine häufig kein H_2O-CO_2-Fluid, sondern enthalten stattdessen Methan und andere Kohlenwasserstoffe. In Khibiny kommt Methan sowohl als freies Gas in den Gesteinsporen als auch in Einschlüssen innerhalb der Minerale vor, das Gas tritt auch an der Oberfläche aus (Nivin et al. 2005, Ryabchikov & Kogarko 2006). Die meisten Forscher gehen davon aus, dass es in Khibina beim Abkühlen des Gesteins durch eine Reaktion entstand, die der Fischer-Tropsch-Synthese entspricht. Demnach setzte die Hydratisierung bestimmter Minerale H_2 frei, das mit dem noch vorhandenen magmatischen CO_2 reagierte:

$$CO_2 + 4\,H_2 = CH_4 + 2\,H_2O$$

Bestimmte Mineraloberflächen im Gestein dürften dabei als Katalysator funktionieren. Da CH_4 und H_2O nicht mischbar sind, steigt das Gas auf, während das Wasser mit weiteren Mineralen reagiert und weiteres H_2 freisetzt. Eventuell gab es in geringer Menge bereits magmatisches Methan.

In Ilimaussaq bestehen bereits die Einschlüsse in frühmagmatischen Mineralen aus Methan anstelle von H_2O-CO_2 (Krumrei et al. 2007). Das ist nur möglich, weil das Magma extrem reduziert war, entsprechend der Reaktion

$$CO_2 + H_2O = CH_4 + O_2$$

Tatsächlich finden sich in Ilimaussaq Gesteine, die zu den am stärksten reduzierten gehören, die wir kennen. Nach Markl et al. (2010) spielt bereits die Art der Anreicherung im Mantel eine Rolle für den Redoxzustand des Magmas, wobei eine natriumbetonte Anreicherung zu stärker reduzierten Magmen führt als eine kaliumbetonte Anreicherung. Bei der Fraktionierung dieser Schmelze führen der hohe Na-Gehalt und niedrige SiO_2-Gehalt irgendwann zur Kristallisation von Ägirin oder Arfvedsonit – obwohl diese Fe^{3+} enthalten, welches im reduzierten Magma kaum vorhanden ist. Die verbliebene Schmelze wird dabei noch reduzierter. Um das notwendige Fe^{3+} bereitzustellen, ist ein Sauerstoffdonator notwendig, daher wird nach obiger Reaktion Methan gebildet. Die Folge ist, dass kein Wasser aus dem Magma freigesetzt werden kann und es somit auch nicht zu einem Verlust an Natrium, Chlor, Fluor und so weiter kommt. Dieser Prozess dürfte eine wichtige Voraussetzung für die Entstehung der extrem angereicherten agpaitischen Schmelzen gewesen sein. Experimente bestätigen, dass in einer reduzierten und wasserfreien Schmelze eine entsprechende Anreicherung erfolgen kann (Giehl et al. 2013), was auch daran liegt, dass es unter diesen Bedingungen zur Kristallisation anderer Minerale kommt, als wir von »normalen« Magmen gewöhnt sind.

In Ilimaussaq nahm die Sauerstofffugazität während der Fraktionierung innerhalb der agpaitischen Intrusion wieder leicht zu. Schließlich wurde aus der letzten Restschmelze doch noch Wasser freigesetzt, was zur Bildung von hydrothermalen Adern mit extremer Zusammensetzung geführt und in manchen Gesteinen für eine zusätzliche Anreicherung gesorgt hat.

3.11.1 Ilimaussaq

Der 1,16 Milliarden Jahre alte Ilimaussaq-Komplex (Sørensen 2001, Markl et al. 2001) in Südgrönland ist das klassische Beispiel für agpaitische Gesteine und die Typlokalität unzähliger Minerale. Es handelt sich um die am extremsten fraktionierte unter vielen anderen alkalinen Intrusionen des Gardar-Grabensystems. Vier Magmapulse (Sørensen 2001) drangen nacheinander in eine Tiefe von 3–4 km ein (◘ Abb. 3.55). Diese Magmen werden auf die in größerer Tiefe ablaufende Fraktionierung eines aus dem angereicherten Mantel stammenden Alkalibasaltmagmas zurückgeführt, wobei die Zusammensetzung von einer Intrusion zur nächsten einer immer stärkeren Fraktionierung entspricht. Mit Ausnahme des zweiten Pulses (Alkaligranit) gab es keine nennenswerte Kontamination durch Krustengesteine (Marks et al. 2004). Die einzelnen Plutone bestehen wiederum ebenfalls aus unterschiedlich stark fraktionierten Bereichen.

Der erste Puls war ein Augitsyenit (Marks & Markl 2001) mit noch relativ normaler (miaskitischer) Zusammensetzung. Ungewöhnlich ist vor allem, dass die stärker fraktionierten Partien eine extrem geringe Sauerstofffugazität haben. Dieses Gestein kommt an den Rändern und im Dach des Komplexes vor. Der zweite Puls war ein Alkaligranit, wobei vermutlich die Assimilation von Krustengesteinen zur Quarzübersättigung geführt hat.

Der dritte und vierte Puls waren extrem stark fraktionierte agpaitische Magmen. Diese entwickelten eine ausgeprägte magmatische Schichtung unterschiedlich zusammengesetzter Kristallkumulate (siehe auch ▶ Abschn. 3.3). Zuerst kristallisierte die »Dachserie«, die von oben nach unten erstarrte (in der Reihenfolge Pulaskit, Foyait, Sodalith-Foyait, Naujait, wobei Ersterer überwiegend aus Alkalifeldspat besteht und die anderen wechselnde Gehalte an Foiden, Ägirin, Arfvedsonit, Eudialith und so weiter haben). Das größte Volumen hat dabei Naujait (◘ Abb. 3.56), der als ein »Flotationskumulat« angesehen wird: Er besteht zu einem guten Teil aus Sodalith, der sich aufgrund seiner gerin-

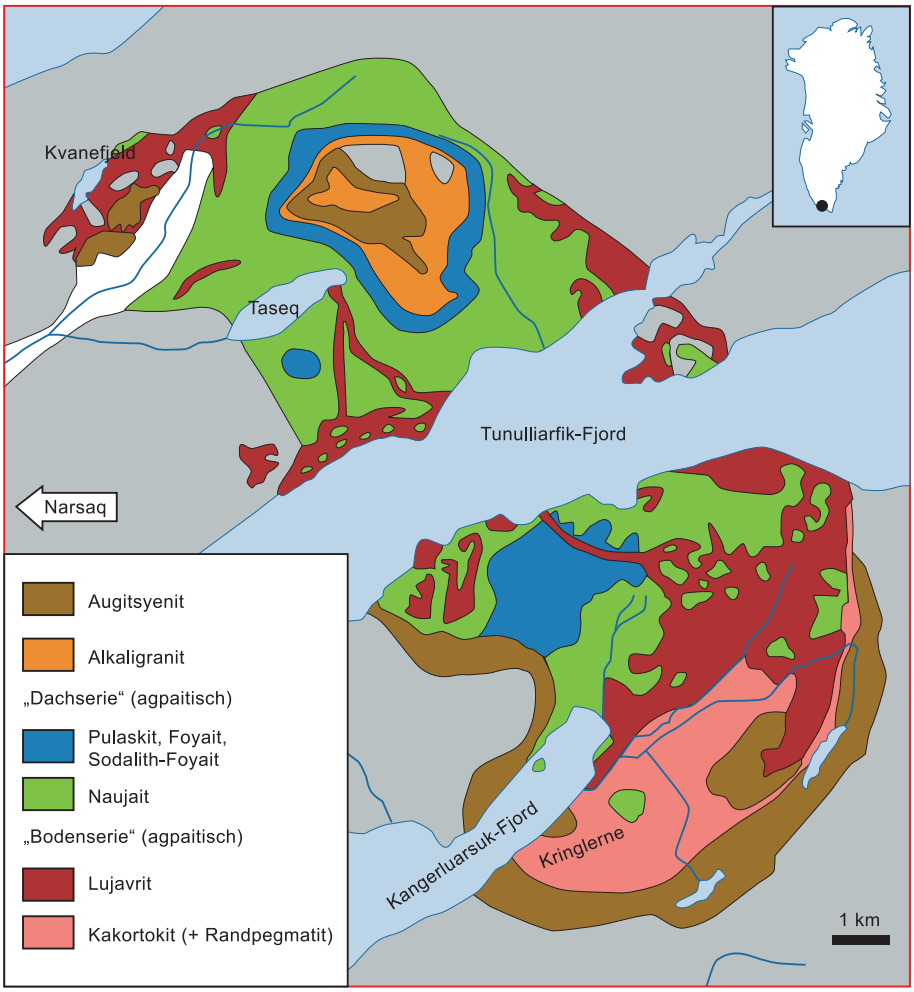


Abb. 3.55 Die Ilimaussaq-Intrusion entstand durch vier Magmapulse, wobei die agpaitischen Gesteine der »Dachserie« und der »Bodenserie« den größten Teil ausmachen. Die höchsten Gehalte an seltenen Elementen finden sich im Lujavrit im Norden der Intrusion (Kvanefjeld, Taseq), wo der Abbau geplant ist. Der Kakortokit im Süden der Intrusion (Kringlerne) ist ebenfalls eine potentielle Lagerstätte. Die Stadt Narsaq liegt gerade außerhalb der Karte. Nach Markl 2001.

Abb. 3.56 Naujait, ein Gestein der »Dachserie« von Ilimaussaq, das als Flotationskumulat von Sodalith (grün) angesehen wird. Dieser ist zum Teil poikilitisch von ca. 8 cm großen Arfvedsonitkristallen (schwarz) umschlossen. Rot: Eudialith. © F. Neukirchen.

gen Dichte unter dem Dach der Magmakammer angesammelt hat. Die Einschlüsse im Kern der Sodalithe beweisen, dass deren Kristallisation bereits beim Aufstieg des Magmas in mehr als 10 km Tiefe begann (Krumrei et al. 2007). Außerdem enthalten sie Methaneinschlüsse anstatt H_2O-CO_2. Große Schollen von Naujait befinden sich auch in den tieferen Gesteinen.

Nachdem die »Dachserie« bereits erstarrt war, folgte die darunter liegende »Bodenserie«, die von unten nach oben erstarrte. Das tiefste an der Erdoberfläche aufgeschlossene Gestein ist der 300 m mächtige sogenannte Kakortokit, dessen untere zwei Drittel ein spektakuläres magmatisches Layering zeigen (◘ Abb. 3.57, ◘ Abb. 3.58): 28 Mal wiederholt sich eine durchschnittlich 8 m mächtige Einheit mit einer schwarzen, einer roten und einer weißen Schicht. Das Gestein besteht aus Alkalifeldspat, Eudialith und Arfvedsonit, wobei die Schichten auf wechselnde Mengenverhältnisse der drei Minerale zurückgehen. Ein mögliches Erklärungsmodell funktioniert so ähnlich wie ein Schnellkochtopf (Pfaff et al. 2008). Demnach stieg bei der Kristallisation der Wassergehalt in der Schmelze an, bis der Dampfdruck größer als der Gesteinsdruck wurde und das Wasser aus dem System entweichen konnte. Da sich der Dampfdruck auf

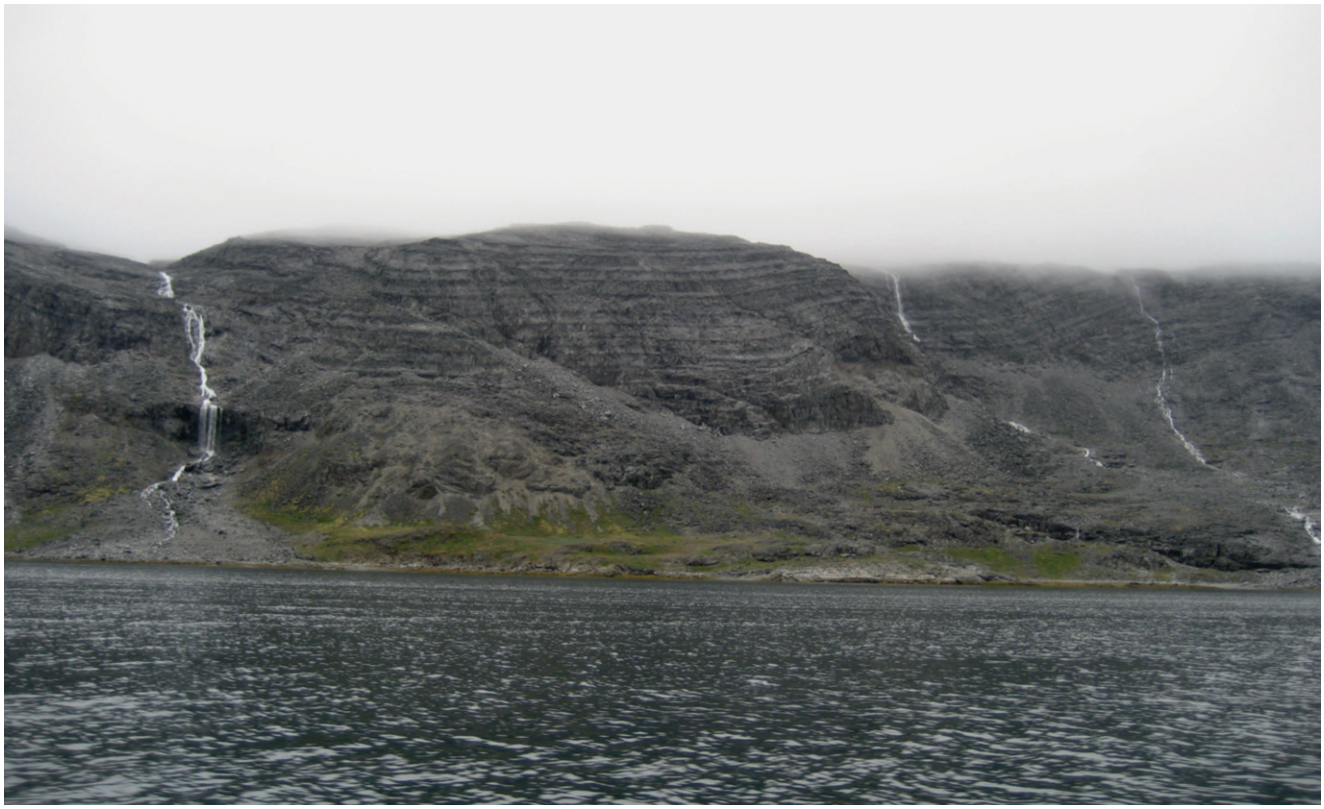


Abb. 3.57 Der Kakortokit von Ilimaussaq ist eines der spektakulärsten Beispiele von magmatischem Layering. Regelmäßig wiederholt sich eine Abfolge von schwarzen, roten und weißen Schichten, in denen die Minerale Eudialith, Arfvedsonit und Alkalifeldspat in wechselnden Anteilen enthalten sind. © F. Neukirchen.

Abb. 3.58 Kakortokit (rote Schicht), mit Eudialith (rot), Arfvedsonit (schwarz) und Alkalifeldspat (weiß). © F. Neukirchen.

die Liquidustemperatur auswirkt, führt ein schwankender Dampfdruck zu einer zyklischen Kristallisation. Allerdings kommt das Modell nicht ohne ein zyklisches Nachfüllen mit neuem Magma aus.

Über dem Kakortokit folgen intern geschichtete Lagen mit grünem Ägirin-Lujavrit und schließlich schwarzem Arfvedsonit-Lujavrit. Dabei handelt es sich um die am stärksten fraktionierten Gesteine von Ilimaussaq, mit einer Mächtigkeit von etwa 500 m. Die Zusammensetzung der Mineralphasen deutet an, dass es sich um die nach der Bildung des Kakortokits verbliebene Restschmelze handelt (Pfaff et al. 2008). Das Gestein ist feinkörnig und relativ dunkel, es enthält überwiegend Ägirin oder Arfvedsonit, Alkalifeldspat, Nephelin und Eudialith (oder andere komplexe Minerale). Die Kristalle sind häufig eingeregelt.

Während der Kristallisation des Lujavrits wurde schließlich ein spätmagmatisches hydrothermales Fluid freigesetzt (Graser et al. 2008, Markl & Baumgartner 2002), dessen pH beim weiteren Abkühlen durch die Reaktion mit dem Gestein anstieg. Dieses Fluid ist für die Entstehung von hydrothermalen Adern mit Na-Be-Silikaten und anderen exotischen Mineralen verantwortlich. Durch die Reaktion des Fluids mit dem Gestein kam es zur zusätzlichen metasomatischen Anreicherung an wasserlöslichen Elementen. Im Extremfall entstanden dadurch »hyperagpaitische« Gesteine.

Die am stärksten angereicherten Gesteine befinden sich im Norden der Intrusion, beispielsweise im Kvanefjeld, wo schon zeitweise in einem kleinen Bergwerk Uran abgebaut worden ist. Hier ist ein Tagebau geplant, der Seltenerdelemente, Yttrium, Uran und Zink produzieren soll. Es soll sich dabei um die zweitgrößte SEE-Lagerstätte der Welt handeln (was schwere SEE angeht sogar um die größte). In der Umgebung gibt es weitere Zonen mit starker Anreicherung, die ebenfalls abgebaut werden sollen. Der Kakortokit im Süden der Intrusion stellt trotz der geringeren Anreicherung ebenfalls eine potenzielle Lagerstätte dar.

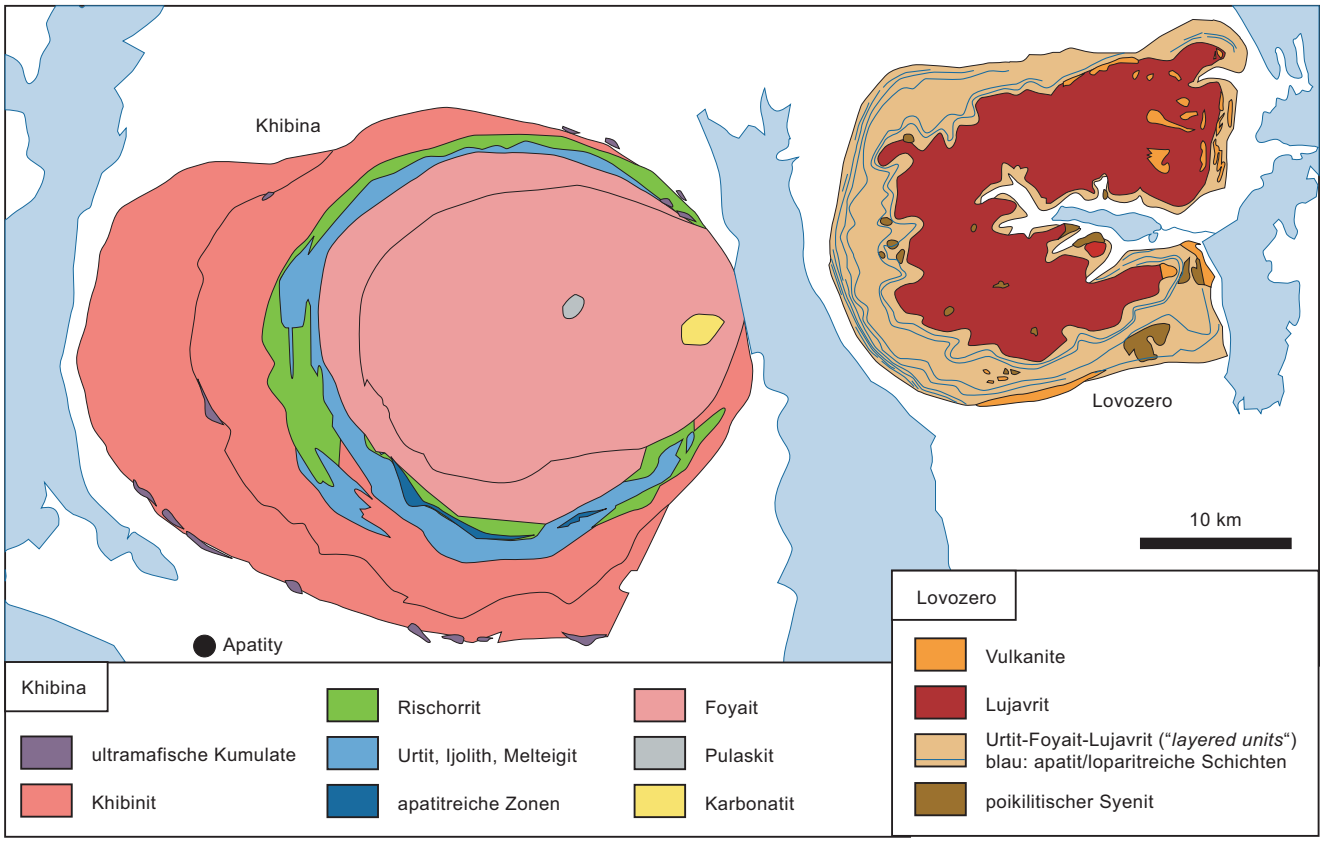


Abb. 3.59 Geologische Karte der agpaitischen Komplexe Khibina und Lovozero (Russland). Nach Arzamastsev 1994.

3.11.2 Khibina und Lovozero

Die beiden größten agpaitischen Intrusionen befinden sich auf der Kola-Halbinsel (Russland) in unmittelbarer Nachbarschaft zueinander: Khibina (auch Chibiny geschrieben) und Lovozero (Abb. 3.59). Sie sind in einer kurzen Zeitspanne im Devon entstanden (Arzamastsev et al. 2007). Offensichtlich handelte es sich um den subvulkanischen Bereich großer Calderavulkane. In mehreren Phasen drangen unterschiedliche Magmen ein und bildeten ringförmige Komplexe mit verschiedenen Plutoniten, mit den jeweils jüngsten Gesteinen im Zentrum. Die agpaitischen Magmen sind vermutlich durch extreme Fraktionierung aus einem Nephelinitmagma entstanden.

Khibina besteht sowohl aus agpaitischen Nephelinsyeniten als auch aus feldspatfreien Gesteinen des »Nephelinit-Clans« (Melteigit, Ijolith, Urtit) und aus Karbonatit. Die Hauptphase des Komplexes begann mit zwei Intrusionen von agpaitischem Nephelinsyenit (die sich in ihrem Mineralgefüge unterscheiden). Die Gesteine werden »Khibinit« genannt, sie sind relativ hell, grobkörnig und enthalten neben etwas Eudialith und anderen typischen Agpaitmineralen auch Titanit, was am hohen Ca-Gehalt des Magmas liegt.

Anschließend intrudierten Nephelinitmagmen und bildeten Lagen unterschiedlicher Kumulatgesteine (Urtit, Ijolith, Melteigit), die heute in einer sichelförmigen Zone aufgeschlossen sind. Akzessorisch treten Agpaitminerale wie Eudialith und Aenigmatit auf. In diesen Gesteinen gibt es auch apatitreiche Kumulate (Apatit-Nephelin, Apatit-Titanit), die zu den bedeutendsten Phosphatlagerstätten der Erde zählen und im Tagebau abgebaut werden. Eine weitere Intrusion besteht aus einem exotischen K-reichen agpaitischen Nephelinsyenit (Rischorrit), mit Na-armem Kalifeldspat, Leucit und dem Kalium-Zirkonium-Silikat Wadeit.

Schließlich intrudierte im Zentrum ein weiterer agpaitischer Nephelinsyenit, der dem Khibinit ähnelt, aber als »Foyait« bezeichnet wird. Zuletzt folgten noch Karbonatite und eine Vielzahl von alkalinen Gängen. Während inkompatible Elemente in den durchschnittlichen Gesteinen von Khibina nur so stark angereichert sind, dass sie gerade noch agpaitisch sind, gibt es eine Vielzahl kleiner Pegmatite und hydrothermaler Gänge mit extremer Zusammensetzung und vielfältiger Mineralogie.

Lovozero ist zwar kleiner, besteht aber aus stärker fraktionierten Gesteinen. Der Komplex ist ebenfalls aus mehreren Intrusionen zusammengesetzt. Zu den ältesten Gesteinen zählt der »poikilitische Syenit« (ein agpaitisches Gestein, das dem »Naujait« von Ilimaussaq ähnelt). Das größte Volumen hat eine danach gebildete agpaitische Intrusion mit ausgeprägter magmatischer Schichtung (»*layered units*«), vergleichbar mit der Schichtung in Layered Mafic Intrusions (▶ Abschn. 3.3). Die zyklischen Lagen (Abb. 3.60) sind jeweils einige Meter oder Dutzende Meter mächtig. Idealtypisch beginnen sie mit einem Gestein aus überwiegend Nephelin (Urtit). Nach oben hin nimmt der Gehalt an Kalifeldspat graduell zu (Foyait), noch weiter oben wird auch Ägirin ein Hauptmineral (Lujavrit). In der gesamten Schicht kommen akzessorisch Minerale wie Loparit, Eudialith, Aenigma-

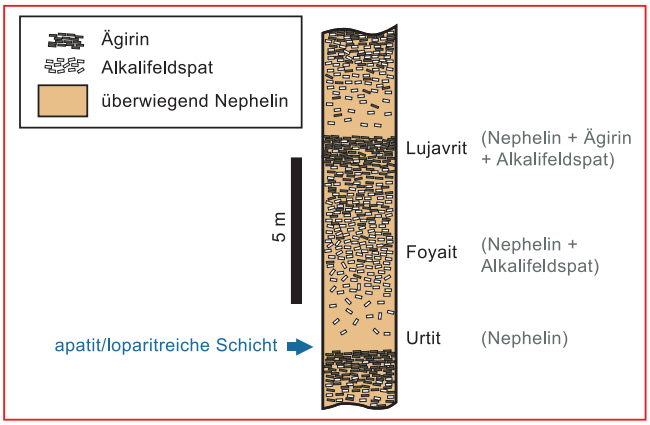


Abb. 3.60 Schematisches Profil aus dem zyklisch geschichteten Teil von Lovozero. Unzählige Male wiederholt (wenn auch nicht immer vollständig) reicht diese Schichtung bis in mehrere Kilometer Tiefe. Durchschnittlich entspricht das Gestein einem agpaitischen Nephelinsyenit. Akzessorisch enthält es weitere Minerale wie Apatit, Loparit, Eudialith, Aenigmatit. Zum Teil gibt es an der Basis der Zyklen ökonomisch interessante Mengen an Apatit und Loparit (SEE-Nb-Erz). Nach Arzamastsev 1994.

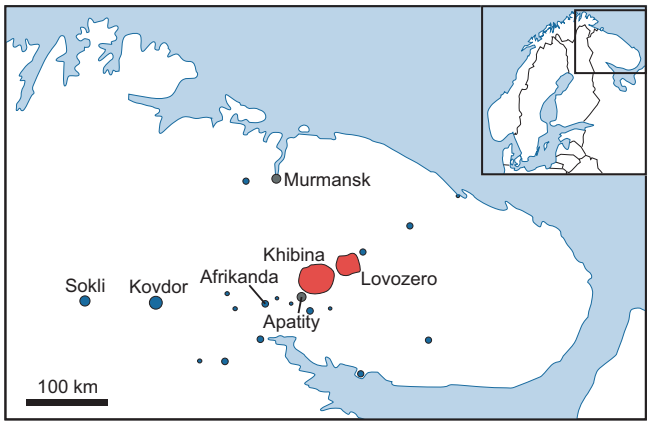


Abb. 3.61 Auf der Kola-Halbinsel gibt es eine Reihe von Alkaligesteinskomplexen, die im Devon in einem Grabensystem entstanden sind. Die größten, Khibina und Lovozero, bestehen weitgehend aus agpaitischen Nephelinsyeniten (rot). Die anderen (blau) bestehen überwiegend aus (ultra-)mafischen Kumulaten und enthalten zum Teil Karbonatite und Phoscorite.

tit, Astrophyllit und Murmanit vor. Manchmal gibt es an der Basis der Schicht (im Urtit) einen Horizont mit hohem Gehalt an Apatit (> 10 %) und Loparit (> 1 %). Zeitweise wurden diese in kleinen Steinbrüchen gefördert, es können Phosphat, Tantal, Niob und Seltenerdelemente gewonnen werden. Im Gegensatz zu Layered Mafic Instrusions gibt es kein »kryptisches Layering«, was die Zusammensetzung der Minerale angeht. Féménias et al. (2005a) argumentieren, dass jede Schicht ein unabhängig intrudierter Sill sei.

Später intrudierten unterschiedlich zusammengesetzte Lujavrite, die im Zentrum einen flachen Körper über der lagigen Intrusion bilden. Bei diesen handelt es sich um die am stärksten fraktionierten Gesteine der Intrusion. Der größte Teil dieser Lujavrite enthält Eudialith, es gibt aber zum Beispiel auch stärker angereicherten Murmanit-Lujavrit.

Auf der Kola-Halbinsel finden sich eine ganze Reihe weiterer Alkaligesteinskomplexe und unzählige magmatische Gänge (Abb. 3.61). Sie sind im Devon in einem System von kontinentalen Gräben entstanden (Downes et al. 2005). Die meisten Komplexe bestehen überwiegend aus ultramafischen Kumulaten (»Nephelinit-Clan« oder »Melilithit-Clan«), in einigen Fällen zusammen mit Karbonatit und Phoscorit (▶ Abschn. 3.10.1), wobei vor allem Kovdor wirtschaftlich bedeutend ist.

3.12 Ivigtut

Die Kryolithlagerstätte Ivigtut (auch: Ivittuut) in Südgrönland ist zwar längst erschöpft, aber sie war historisch von großer Bedeutung. Es handelt sich um den einzigen Ort, an dem das seltene Mineral Kryolith (Na_3AlF_6) in größerer Menge vorkommt (Abb. 3.62). Dieses ist für die Aluminiumproduktion unentbehrlich: Dabei wird nämlich eine Mischung aus Aluminiumoxid und Kryolith aufgeschmolzen und das Aluminium durch Elektrolyse in der Schmelze gewonnen. Die Rolle von Kryolith ist dabei, den Schmelzpunkt zu senken: Al_2O_3 schmilzt bei 2072 °C, die eutektische Temperatur der Mischung liegt bei der Hälfte. Heute wird synthetisch erzeugter Kryolith verwendet, aber lange Zeit war Kryolith aus Grönland die einzige Wahl.

Die Lagerstätte wurde ab 1856 abgebaut, zunächst in erster Linie für die Produktion von NaOH, dann auch für die direkte chemische Erzeugung von Aluminium, das anfangs teurer als Gold war. Mit der Erfindung des oben beschriebenen Prozesses (1884) entwickelte sich die Lagerstätte zu einem wichtigen Wirtschaftszweig der dänischen Kolonie.

Die Lagerstätte ist eine spätmagmatische oder hydrothermal-metasomatische Bildung in der Dachregion eines kleinen fluorreichen A-Typ-Granits (Pauly & Baily 1999, Goodenough et al. 2000, Köhler et al. 2008), der wie Ilimaussaq im proterozoischen

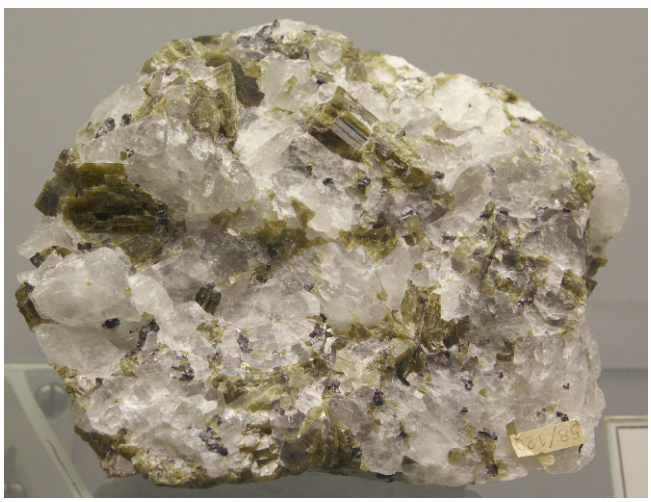


Abb. 3.62 Kryolith (weiß) mit Siderit (bräunlich) und Sphalerit (schwarz) von Ivigtut (Grönland). © F. Neukirchen / Mineralogische Sammlungen der TU Berlin.

Gardar-Grabensystem entstand. Die Hauptmasse der Lagerstätte ist ein gebändertes Erz aus Kryolith + Siderit ($FeCO_3$), es gibt aber auch eine Zone mit reinem Kryolith, eine Zone mit Kryolith + Fluorit und Zonen mit Fluorit + Topas und mit Siderit + Quarz. Der Granit ist stellenweise zu Greisen (▶ Abschn. 4.6) umgewandelt.

Nach Pauly & Baily (1999) war das vom Granit freigesetzte magmatische Fluid eine aggressive Fluor-Wasser-Mischung. Als der obere Teil des Granits bereits erstarrt war, reagierte er mit dem aus der Tiefe nachströmenden Fluid zu Greisen. Das Fluid nahm dabei Natrium und Aluminium auf und entwickelte sich, weil der Schmelzpunkt fluorhaltiger Systeme sehr niedrig ist, zu einer fluorreichen Schmelze. In dieser sei es wiederum beim weiteren Abkühlen (500–600 °C) zur Entmischung in eine fluorreiche und eine SiO_2-reiche Schmelze gekommen. Erstere habe das Kryolith-Siderit-Erz gebildet, die andere das Siderit-Quarz-Gestein. Die fluorreiche, wasserhaltige Schmelze habe sich zu einem hydrothermalen Fluid entwickelt, darauf hin sei es zu Gasexplosionen gekommen, mit der Entstehung von Fluorit-Kryolith-Brekzien und der Fluorit-Topas-Zone. Zuletzt sind noch hydrothermale Adern entstanden. Der reine Kryolithkörper soll durch gletscherähnliches Fließen entstanden sein.

Nach Köhler et al. (2008) sind die Flüssigkeitseinschlüsse in allen Teilen der Lagerstätte eine Mischung aus einem NaCl-H_2O-Fluid und einem CO_2-Fluid, wobei das Wasser ein ursprünglich meteorisches Tiefenwasser ist und das CO_2 aus dem Mantel beziehungsweise dem Magma stammt. Wann es zu dieser Fluidmischung kam, ist allerdings nicht klar. Möglicherweise ermöglichte das Wasser erst die Entmischung in zwei Schmelzen. Die Autoren gehen zudem davon aus, dass es einen kontinuierlichen Übergang von der alkali- und fluorreichen Schmelze zu einem alkali- und fluorreichen hydrothermalen Fluid gab.

Generell haben alle Magmatite des Gardar-Grabens einen hohen Fluorgehalt, mit den höchsten Gehalten rund um Ivigtut (Köhler et al. 2009), was auf eine entsprechende Anreicherung des Mantels zurückgehen muss.

Literatur

Ames, D. E., A. Davidson und N. Wodicka, 2008. Geology of the giant Sudbury polymetallic mining camp, Ontario, Canada. Economic Geology 103, 1057–1077.

Arndt, N. T., G. K. Czamanske, R. J. Walker, C. Chauvel und V. A. Fedorenko, 2003. Geochemistry and origin of the intrusive hosts of the Noril'sk-Talnakh Cu-Ni-PGE sulfide deposits. Economic Geology 98, 495–515.

Arzamastsev, A. A., 1994. Unique Paleozoic Intrusions of the Kola Peninsula. Geological Institute of the Kola Science Centre, Apatity.

Arzamastsev, A. A., L. V. Arzamastseva, A. V. Travin, B. V. Belyatsky, A. M. Shamatrin, A. V. Antonov, A. N. Larionov, N. V. Rodionov und S. A. Sergeev, 2007: Duration of formation of magmatic system of polyphase Paleozoic alkaline complexes of the central Kola: U-Pb, Rb-Sr, Ar-Ar Data. Doklady Earth Sciences 413A, 432–436.

Ashwal, L. D., 1993. Anorthosites. Springer, Berlin.

Bailey, J. C., H. Sørensen, T. Andersen, L. N. Kogarko, J. Rose-Hansen, 2006. On the origin of microrhythmic layering in arfvedsonite lujavrite from the Ilímaussaq alkaline complex, South Greenland. Lithos 91, 301–318.

Ballhaus, C., 1998. Origin of podiform chromite deposits by magma mingling. Earth and Planetary Science Letters 156, 185–193.

Ballhaus, C. und P. Sylvester, 2000. Noble metal enrichment processes in the Merensky Reef, Bushveld complex. Journal of Petrology 41, 545–561.

Barnes, S. J., 2007. Cotectic precipitation of olivine and sulfide liquid from komatiite magma and the origin of komatiite-hosted disseminated nickel sulfide mineralization at Mount Keith and Yakabindie, Western Australia. Economic Geology 299–304.

Bell, K. (Hrsg.), 1989. Carbonatites: Genesis and evolution. Chapman & Hall, London.

Bell, K. und J. Keller, 1995. Carbonatite volcanism: Oldoinyo Lengai and the petrogenesis of natrocarbonatites. Springer, Heidelberg.

Bell, K. und G. R. Tilton, 2001. Nd, Pb and Sr isotopic compositions of East African carbonatites: Evidence for mantle mixing and plume inhomogeneity. Journal of Petrology 42, 1927–1945.

Boudreau, A. E. und A. R. McBirney, 1997. The Skaergaard layered series. Part III. Non-dynamic layering. Journal of Petrology 38, 1003–1020.

Brooker, R. A. und B. A. Kjarsgaard, 2011. Silicate-carbonate liquid immiscibility and phase relations in the System SiO_2-Na_2O-Al_2O_3-CaO-CO_2 at 0.1–2.5 GPa with applications to carbonatite genesis. Journal of Petrology 52, 1281–1305.

Büchl, A., G. Brügmann und V. G. Batanova, 2004. Formation of podiform chromitite deposits: implications from PGE abundances and Os isotopic compositions of chromites from the Troodos complex, Cyprus. Chemical Geology 208, 217–232.

Caran, Ş ., H. Çoban , M. E. J. Flower, C. J. Ottley und K. Yılmaz, 2010. Podiform chromitites and mantle peridotites of the Antalya ophiolite, Isparta Angle (SW Turkey): Implications for partial melting and melt-rock interaction in oceanic and subduction-related settings. Lithos 114, 307–326.

Castor, S. B., 2008. The Mountain Pass rare-earth carbonatite and associated ultrapotassic rocks, California. Canadian Mineralogist 46, 779–806.

Cawthorn, R. G., 2007. Cr and Sr: Keys to parental magmas and processes in the Bushveld Complex, South Africa. Lithos 95, 381–198.

Cawthorn, R. G. und S. J. Webb, 2001. Connectivity between the western and eastern limbs of the Bushveld Complex. Tectonophysics 330, 195–209.

Černý, P., 1992. Geochemical and petrogenetic features of mineralization in rare-element granitic pegmatites in the light of current research. Applied Geochemistry 7, S. 393–416.

Černý, P. und T. S. Ercit, 2005. The classification of granitic pegmatites revisited. The Canadian Mineralogist 43, S. 2005–2026.

Charlier, B. und T. L. Grove, 2012. Experiments on liquid immiscibility along tholeiitic liquid lines of descent. Contributions to Mineralogy and Petrology 164, 27–44.

Charlier, B., J.-C. Duchesne, J. Vander Auwera, 2006. Magma chamber processes in the Tellnes ilmenite deposit (Rogaland Anorthosite Province, SW Norway) and the formation of Fe-Ti ores in massif-type anorthosites. Chemical Geology 234, 264–290.

Clarke, B., R. Uken, J. Reinhardt, 2009. Structural and compositional constraints on the emplacement of the Bushveld Complex, South Africa. Lithos 111, 21–36.

Darling, J. R., C. J. Hawkesworth, P. C. Lightfoot, C. D. Storey und E. Tremblay, 2010. Isotopic heterogeneity in the Sudbury impact melt sheet. Earth and Planetary Science Letters 289, 347–356.

Dawson, J. B., 1962. Sodium carbonate lavas from Oldoinyo Lengai, Tanganyika. Nature 195, 1075–1076.

De Waal, S. A., Z. Xu, C. Li und H. Mouri, 2004. Emplacement of viscous mushes in the Jinchuan ultramafic intrusion, Western China. Canadian Mineralogist 42, 371–392.

Distler, V. V., V. V. Kryachko und M. A. Yudovskaya, 2008. Ore petrology of chromite-PGE mineralization in the Kempirsai ophiolite complex. Mineralogy and Petrology 92, 31–58.

Dowling, S. E. und R. E. T. Hill, 1998. Komatiite-hosted nickel sulphide deposits, Australia. Special Jubilee Issue of Australian Geological Survey Organisation Journal 17, 121–127.

Downes, H., E. Balaganskaya, A. Beard, R. Liferovich und D. Demaiffe, 2005. Petrogenetic processes in the ultramafic, alkaline and carbonatitic magmatism in the Kola Alkaline Province: A review. Lithos 85, 48–75.

Eales, H. V., 2000. Caveats in defining the magmas parental to the mafic rocks of the Bushveld Complex, and the manner of their emplacement: review and commentary. Mineralogical Magazine 66, 815–832.

Eales, H. V., 2002. Implications of the chromium budget of the Western Limb of the Bushveld Complex. South African Journal of Geology 103, 141–150.

Féménias, O., N. Coussaert, S. Brassinnes und D. Demaiffre, 2005a. Emplacement processes and cooling history of layered cyclic unit II-7 from the Lovozero alkaline massif (Kola Peninsula, Russia). Lithos 83, 371–393.

Féménias, O., D. Ohnstetter, N. Coussaert, J. Berger und D. Demaiffre, 2005b. Origin of micro-layering in a deep magma chamber: Evidence from two ultramafic-mafic layered xenoliths from Puy Beaunit. Lithos 83, 347–370.

Frietsch, R. und J.-A. Perdahl, 1995. Rare earth elements in apatite and magnetite in Kiruna-type iron ores and some other iron ore types. Ore Geology Reviews 9, 489–510.

Giehl, C., M. Marks, M. Nowak, 2013. Phase relations and liquid lines of descent of an iron-rich peralkaline phonolitic melt: an experimental study. Contributions to Mineralogy and Petrology 165, 283–304.

Gittins, J., und R. E. Harmer, 1997. What is ferrocarbonatite? A revised classification. Journal of African Earth Sciences 25, 159–168.

Gittins, J., R. E. Harmer und D. S. Barker, 2005. The bimodal composition of carbonatites: Reality or misconception? Lithos 85, 129–139.

Godel, B., S.-J. Barnes und W. D. Maier, 2011. Parental magma composition inferred from trace element in cumulus and intercumulus silicate minerals: An example from the Lower and Lower Critical Zones of the Bushveld Complex, South-Africa. Lithos 125, 537–552.

Goodenough, K. M., B. G. J. Upton und R. M. Ellam, 2000. Geochemical evolution of the Ivigtut granite, South Greenland: a fluorine-rich »A-type« intrusion. Lithos 51, 205–221.

Graser, G., J. Potter, J. Köhler und G. Markl, 2008. Isotope, major, minor and trace element geochemistry of late-magmatic fluids in the peralkaline Ilímaussaq intrusion, South Greenland. Lithos 106, 207–221.

Groves, D. I. und N. M. Vielreicher, 2001. The Phalaborwa (Palabora) carbonatite-hosted magnetite-copper sulfide deposit, South Africa: an end-member of the iron-oxide copper-gold-rare earth element deposit group? Mineralium Deposita 36, 189–194.

Guest, N. J., 1956. The volcanic activity of Oldoinyo L'Engai, 1954. Rec. Geol. Surv. Tanganyika 4, 56–59.

Halama, R., T. Vennemann, W. Siebel und G. Markl, 2005. The Grønnedal-Ika carbonatite-syenite compex, South Greenland: Carbonatite formation by liquid immiscibility. Journal of Petrology 46, 191–217.

Harlov, D. E., U. B. Andersson, H.-J. Förster, J. O. Nyström, P. Dulksi und C. Broman, 2002. Apatite-monazite relations in the Kiirunavaara magnetite-apatite ore, northern Sweden. Chemical Geology 191, 47–72.

Harmer, R. E. und J. Gittins, 1997. The origin of dolomitic carbonatites: field and experimental constraints. Journal of African Earth Sciences 25, 5–18.

Harmer, R. E. und J. Gittins, 1998. The case for primary, mantle-derived carbonatite magma. Journal of Petrology 39, 1895–1903.

Hoatson, D. M., S. Jaireth und A. L. Jaques, 2006. Nickel sulfide deposits in Australia: Characteristics, resources, and potential. Ore Geology Reviews 29, 177–241.

Holness, M. B., G. Stripp, M. C. S. Humphreys, I. V. Veksler, T. F. D. Nielsen und C. Tegner, 2011. Silicate liquid immiscibility within the crystal mush: late-stage magmatic microstructures in the Skaergaard intrusion, East Greenland. Journal of Petrology 52, 175–222.

Holwell, D. A., I. McDonald und I. B. Butler, 2011. Precious metal enrichment in the Platreef, Bushveld Complex, South Africa: evidence from homogenized magmatic sulfide melt inclusions. Contributions to Mineralogy and Petrology 161, 1011–1026.

Hoover, J. D., 1978. Petrologic features of the Skaergaard Marginal Border Group. Carnegie Institution Washington Yearbook 77, 732–739.

Hou, T., Z. Zhang und T. Kusky, 2011. Gushan magnetite-apatite deposit in the Ningwu basin, lower Yangtze River Valley, SE China: Hydrothermal or Kiruna-type? Ore Geology Reviews 43, 333–346.

Irvine, T. N., 1977. Origin of chromitite layers in the Muskox intrusion, Geology 5, 273–277.

Irvine, T. N., 1980. Magmatic density currents and cumulus processes. American Journal of Science 280A, 1–58.

Irvine, T. N., J. C. Ø. Andersen und C. K. Brooks, 1998. Included blocks (and blocks within blocks) in the Skaergaard intrusion: Geologic relations and the origin of rhythmic modally graded layers. Geological Society of America Bulletin 110, 1398–1447.

Jakobsen, J. K., I. V. Veksler, C. Tegner und C. K. Brooks, 2011. Crystallization of the Skaergaard intrusion from an emulsion of immiscible iron- and silica-rich liquids: evidence from melt inclusions in plagioclase. Journal of Petrology 52, 345–373.

Jami, M., A. C. Dunlop und D. R. Cohen, 2007. Fluid inclusion and stable isotope study of the Esfordi apatite-magnetite deposit, central Iran. Economic Geology 102, 1111–1128.

Jami, M., A. C. Dunlop und D. R. Cohen, 2009. Fluid inclusion and stable isotope study of the Esfordi apatite-magnetite deposit, central Iran – a reply. Economic Geology 104, 140–143.

Jang, Y. D., H. R. Naslund und A. R. McBirney, 2001. The differentiation trend of the Skaergaard intrusion and the timing of magnetite crystallization: iron enrichment revisited. Earth and Planetary Science Letters 189, 189–196.

Jones, J. H., D. Walker, D. A. Pickett, M. T. Murrel, P. Beattie, 1995. Experimental investigations of the partitioning of Nb, Mo, Ba, Ce, Pb, Ra, Th, Pa, and U between immiscible carbonate and silicate liquids. Geochimica et Cosmochimica Acta 59, 1307–1320.

Keays, R. R. und P. C. Lightfoot, 2004. Formation of Ni-Cu-Platinum Group Element sulfide mineralization in the Sudbury impact melt sheet. Mineralogy and Petrology 82, 217–258.

Keller, J., 1981. Carbonatitic volcanism in the Kaiserstuhl alkaline complex: Evidence for highly fluid carbonatitic melts at the earth's surface. Journal of Volcanology and Geothermal Research 9, 423–431.

Keppler, H., 2003. Water solubility in carbonatite melts. American Mineralogist 88, 1822–1824.

Kinnaird, J. A., F. J. Kruger, P. A. M. Nex und R. G. Cawthorn, 2002. Chromitite formation – A key to understanding processes of platinum enrichment: Institution of Mining and Metallurgy Transactions, Section B, Applied Earth Science 111, B23–B35.

Kjarsgaard, B. A. und D. L. Hamilton, 1989. The genesis of carbonatites by immiscibility. In: K. Bell (Hrsg.), carbonatites: Genesis and evolution. Chapman & Hall, London.

Kjarsgaard, B. A. und T. D. Peterson, 1991. Nephelinite-carbonatite liquid immiscibility at Shombole volcano, East Africa: Petrographic and experimental evidence. Mineralogy and Petrology 43, 293–314.

Kogarko, L. N., V. A. Kononova, M. P. Orlova und A. R. Woolley, 1995. Alkaline rocks and carbonatites of the world. Part 2: Former USSR. Chapman and Hall, London.

Köhler, J., J. Konnerup-Madsen, G. Markl, 2008. Fluid geochemistry in the Ivigtut cryolite deposit, South Greenland. Lithos 103, 369–392.

Köhler, J., J. Schönenberger, B. Upton und G. Markl, 2009. Subduction-related mantle metasomatism and fluid exsolution from alkalic melts. Lithos 113, 731–747.

Kruger, F. J., 2005. Filling the Bushveld Complex magma chamber: lateral expansion, roof and floor interaction, Magmatic uniformities, and the formation of giant chromite, PGE and Ti-V magnetite deposits. Mineralium Deposita 40, 451–472.

Krumrei, T., E. Pernicka, M. Kaliwoda und G. Markl, 2007. Volatiles in a peralkaline system: Abiogenic hydrocarbons and F-Cl-Br systematics in the naujaite of the Ilimaussaq intrusion, South Greenland. Lithos 95, 298–314.

Küster, D., 2009. Granitoid-hosted Ta mineralization in the Arabian-Nubian Shield: Ore deposit types, tectono-metallogenetic setting and petrogenetic framework. Ore Geology Reviews 35, 68–86.

Lee, M. J., J. I. Lee, D. Garcia, J. Moutte, C. T. Williams, F. Wall und Y. Kim, 2006a. Pyrochlore chemistry from the Sokli phoscorite-carbonatite complex, Finland: Implications for the genesis of phoscorite and carbonatite association. Geochemical Journal 40, 1–13.

Lee, M. J., J. I. Lee, S. D. Hur, Y. Kim, J. Moutte und E. Balaganskaya 2006b. Sr-Nd-Pb isotopic compositions of the Kovdor phoscorite-carbonatite complex, Kola Peninsula, NW Russia. Lithos 91, 250–261.

Li, C., S.-J. Barnes, E. Makovicky, J. Rose-Hansen und M. Makovicky, 1996. Partitioning of nickel, copper, iridium, rhenium, platinum, and palladium between monosulfide solid solution and sulfide liquid: Effects of composition and temperature. Geochimica et Cosmochimica Acta 60, 1231–1238.

Li, C., E. M. Ripley und E. A. Mathez, 2003. The effect of S on the partitioning of Ni between olivine and silicate melt in MORB. Chemical Geology 201, 295–306.

Lightfoot, P. C. und C. E. G. Farrow, 2002. Geology, geochemistry, and mineralogy of the Worthington Offset Dike: A genetic model for offset dike mineralization in the Sudbury Igneous Complex. Economic Geology 97, 1419–1446.

Lightfoot, P. C. und R. R. Keays, 2005. Siderophile and chalcophile metal variations in flood basalts from the Siberian Trap, Noril'sk Region: Implications for the origin of the Ni-Cu-PGE ores. Economic Geology 100, 439–462.

Lightfoot, P. C., R. R. Keays and W. Doherty, 2001. Chemical evolution and origin of nickel sulfide mineralization in the Sudbury Igneous Complex, Ontario, Canada. Economic Geology 96, 1855–1875.

London, D., 2005. Granitic pegmatites: an assessment of current concepts and directions for the future. Lithos 80, S. 281–303.

London, D., 2008. Pegmatites. Special Publication 10, Mineralogical Association of Canada.

London, D., 2009. The origin of primary textures in granitic pegmatites. Canadian Mineralogist 47, 697–724.

Maier, W. D. und S.-J. Barnes, 2010. The petrogenesis of platinum-group element reefs in the Upper Main Zone of the Northern Lobe of the Bushveld Complex on the farm Moordrift, South Africa. Economic Geology 105, 841–854.

Maier, W. D., S.-J. Barnes und D. I. Groves, 2013. The Bushveld Complex, South Africa: formation of platinum-palladium, chrome- and vanadium-rich layers via hydrodynamic sorting of a mobilized cumulate slurry in a large, relatively slowly cooling, subsiding magma chamber. Mineralium Deposita 48, 1–56.

Markl, G. und L. Baumgartner, 2002. PH changes in peralkaline late-magmatic fluids. Contributions to Mineralogy and Petrology 144, 331–346.

Markl, G., M. Marks, G. Schwinn und H. Sommer, 2001. Phase equilibrium constraints on intensive crystallization parameters of the Ilimaussaq Complex, South Greenland. Journal of Petrology 42, 2231–2258.

Markl, G., M. A. W. Marks und B. R. Frost, 2010. On the controls of oxygen fugacity in the generation and crystallization of peralkaline melts. Journal of Petrology 51, 1831–1847.

Marks, M. und G. Markl, 2001. Fractionation and assimilation processes in the alkaline augite syenite unit of the Ilimaussaq intrusion, South Greenland, as deduced from phase equilibria. Journal of Petrology 42, 1947–1969.

Marks, M. A. W., T. Vennemann, W. Siebel und G. Markl, 2004. Nd-, O-, and H-isotopic evidence for complex, closed-system fluid evolution of the peralkaline Ilimaussaq intrusion, South Greenland. Geochimica et Cosmochimica Acta 68, 3379–3395.

Marks, M. A. W., F. Neukirchen, T. Vennemann und G. Markl, 2009. Textural, chemical, and isotopic effects of late-magmatic carbonatitic fluids in the carbonatite-syenite Tamazeght complex, High Atlas Mountains, Morocco. Mineralogy and Petrology 97, 23–42.

Marks, M. A. W., K. Hettmann, J. Schilling, B. R. Frost und G. Markl, 2011. The mineralogical diversity of alkaline igneous rocks: critical factors for the transition from miaskitic to agpaitic phase assemblages. Journal of Petrology 52, 439–455.

Martin, R. F., 2006. A-type granites of crustal origin ultimately result from open-system fenitization-type reactions in an extensional environment. Lithos 91, 125–136.

Martin, R. F. und C. De Vito, 2005. The patterns of enrichment in felsic pegmatites ultimately depend on tectonic setting. The Canadian Mineralogist, 43, 2027–2048.

Matveev, S. und C. Ballhaus, 2002. Role of water in the origin of podiform chromitite deposits. Earth und Planetary Science Letters 203, 235–243.

McBirney, A. R., 1989. The Skaergaard Layered Series: I. Structure and average compositions. Journal of Petrology 30, 363–379.

McBirney, A. R., 2009. Factors governing the textural development of Skaergaard gabbros: A review. Lithos 111, 1–5.

McBirney, A. R. und A. Nicolas, 1997. The Skaergaard Layered Series. Part II. Magmatic flow and dynamic layering. Journal of Petrology 38, 569–580.

Melcher, F., W. Grum, G. Simon, T. V. Thalhammer und E. F. Stumpfl, 1997. Petrogenesis of the ophiolitic giant chromite deposits of Kempirsai, Kazakhstan: a study of solid and fluid inclusions in chromite. Journal of Petrology 38, 1419–1458.

Mitchell, A. A. und R. N. Scoon, 2007. The Merensky Reef at Winnaarshoek, Eastern Bushveld Complex: A primary magmatic hypothesis based on a wide reef facies. Economic Geology 102, 971–1009.

Mitchell, R. H., 2005. Carbonatites and carbonatites and carbonatites. The Canadian Mineralogist 43, 2049–2068.

Molnár, F., D. H. Watkinson und P. C. Jones, 2001. Multiple hydrothermal processes in footwall units of the North Range, Sudbury Igneous Complex, Canada, and implications for the genesis of vein-type Cu-Ni-PGE deposits. Economic Geology 96, 1645–1670.

Mondal, S. K. und E. A. Mathez, 2007. Origin of the UG2 chromitite layer, Bushveld complex. Journal of Petrology 48, 495–510.

Mungall, J. W., D. R. A. Andrews, L. J. Cabri, P. J. Sylvester und M. Tubrett, 2005. Partitioning of Cu, Ni, Au, and platinum-group elements between monosulfide solid solution and sulfide melt under controlled oxygen and sulfur fugacities. Geochimica et Cosmochimica Acta 69, 4349–4360.

Murck, B. W. und I. H. Campbell, 1986. The effects of temperature, oxygen fugacity and melt composition on the behaviour of chromium in basic and ultrabasic melts. Geochimica et Cosmochimica Acta 50, 1871–1887.

Naldrett, A. J., 1992. A model for the Ni-Cu-PGE ores of the Noril'sk region and its application to other areas of flood basalt. Economic Geology 87, 1945–1962.

Naldrett, A. J., 2004. Magmatic sulfide deposits. Springer, Heidelberg.
Naldrett, A. J., J. Kinnaird, A. Wilson und G. Chunnett, 2008. Concentration of PGE in the Earth's crust with special reference to the Bushveld complex. Earth Science Frontiers 15, 264–297.
Naldrett, A. J. und A. H. Wilson, 1990. Horizontal and vertical variations in noble-metal distribution in the Great Dyke of Zimbabwe: A model for the origin of the PGE mineralization by fractional segregation of sulfide. Chemical Geology 88, 279–300.
Naldrett, A. J., A. Wilson, J. Kinnaird, M. Yudovskaya und G. Chunnet, 2012. The origin of chromitites and related PGE mineralization in the Bushveld Complex: new mineralogical and petrological constraints. Mineralium Deposita 47, 209–232.
Naslund, H. R., 1983. Petroloy of the Upper Border Series of the Skaergaard Intrusion. Journal of Petrology 25, 185–212.
Naslund, H. R., F. Henriques, J. O. Nystrom, W. Vivallo und F. M. Dobbs, 2002. Magmatic iron ores and associated mineralization: examples from the Chilean high Andes and coastal Cordillera. In T. M. Porter (Hrsg.), Hydrothermal iron oxide-copper-gold and related deposits: A global perspective. Australian Mineral Foundation, Adelaide, Australia.
Ngwenya, B. T., 1994. Hydrothermal rare earth mineralisation in carbonatites of the Tundulu complex, Malawi: Processes at the fluid/rock interface. Geochimica et Cosmochimica Acta 58, 2061–2072.
Nivin, V. A., P. J. Treloar, N. G. Konopleva und S. V. Ikorsky, 2005. A review of the occurrence, form and origin of C-bearing species in the Khibiny Alkaline Igneous Complex, Kola Peninsula, NW Russia. Lithos 85, 93–112.
Oberthür, T., D. W. Davis, T. G. Blenkinsop und A. Höhndorf, 2002. Precise U-Pb mineral ages, Rb-Sr and Sm-Nd systematics for the Great Dyke, Zimbabwe – constraints on late Archean events in the Zimbabwe craton and Limpopo belt. Precambrian Research 113, 293–305.
Pauly, H. und J. C. Bailey, 1999. Genesis and evolution of the Ivigtut cryolite deposit, South Greenland. Meddelelser om Grønland, Geoscience 28. Kopenhagen.
Pfaff, K., T. Krumrei, M. Marks, T. Wenzel, T. Rudolf und G. Markl, 2008. Chemical and physical evolution of the ›lower layered sequence‹ from the nepheline syenitic Ilímaussaq intrusion, South Greenland: Implications for the origin of magmatic layering in peralkaline felsic liquids. Lithos 106, 280–296.
Pfaff, K., T. Wenzel, J. Schilling, M. Marks und G. Markl, 2010. A fast and easy-to-use approach to cation site assignment for eudialyte-group minerals. Neues Jahrbuch für Mineralogie 187, 69–81.
Philpotts, A. R., 1982. Compositions of immiscible liquids in volcanic rocks. Contributions to Mineralogy and Petrology 80, 201–218.
Pons, J., P. Barbey, H. Nachit, J.-P. Burg, 2006. Development of igneous layering during growth of pluton: The Tarçouate Laccolith (Morocco). Tectonophysics 413, 271–286.
Prevec, S. A., P. C. Lightfoot und R. R. Keays, 2000. Evoluton of the sublayer of the Sudbury Igneous Complex: geochemical, Sm-Nd isotopic and petrologic evidence. Lithos 51, 271–292.
Prichard, H. M., C. R. Neary, P. C. Fisher und M. J. O'Hara, 2008. PGE-rich podiform chromitites in the Al 'Ays Ophiolite Complex, Saudi Arabia: An example of critical mantle melting to extract and concentrate PGE. Economic Geology 103, 1507–1529.
Rickers, K., R. Thomas und W. Heinrich, 2006. The behavior of trace elements during the chemical evolution of the H_2O-, B-, and F-rich granite-pegmatite-hydrothermal system at Ehrenfriedersdorf, Germany: a SXRF study of melt and fluid inclusions. Mineralium Deposita 41, S. 229–245.
Rohrbach, A. und M. W. Schmidt, 2011. Redox freezing and melting in the Earth's deep mantle resulting from carbon-iron redox coupling. Nature 472, 209–214.
Roussel, D. H., J. S. Fedorowich, B. O Dressler, 2003. Sudbury Breccia (Canada): a product of the 1850 Ma Sudbury event and host to footwall Cu-Ni-PGE deposits. Earth-Science Reviews 60, 147–174.
Ryabchikov, I. D. und L. N. Kogarko, 2006. Magnetite compositions and oxygen fugacities of the Khibina magmatic system. Lithos 92, 35–45.
Salvi, S., A. E. Williams-Jones, 1995. Zirconosilicate phase relations in the Strange Lake (Lac Brisson) pluton, Quebec-Labrador, Canada. American Mineralogist 80, 1031–1040.
Schilling, J., F.-Y. Wu, C. McCammon, T. Wenzel, M. A. W. Marks, K. Pfaff, D. E. Jacob und G. Markl, 2011. The compositional variability of eudialyte-group minerals. Mineralogical Magazine 75, 87–115.
Schoenberg, R., F. J. Kruger, T. F. Nägler, T. Meisel, J. D. Kramers, 1999. PGE enrichment in chromitite layers and the Merensky Reef of the western Bushveld Complex; a Re-Os and Rb-Sr isotope study. Earth and Planetary Science Letters 172, 49–64.
Scott, R. G., und K. Benn, 2002. Emplacement of sulfide deposits in the copper cliff offset dike during collapse of the sudbury crater rim: evidence from magnetic fabric studies. Economic Geology 97, 1447–1458.
Seabrook, C. L., R. G. Cawthorn und F. J. Kruger, 2005. The Merensky Reef, Bushveld Complex: Mixing of minerals not mixing of magmas. Economic Geology 100, 1191–1206.
Sillitoe, R. H. und D. R. Burrows, 2002. New field evidence bearing on the origin of the El Laco magnetite deposit, Northern Chile. Economic Geology 97, 1101–1109.
Simmons, S., 2007. Pegmatite genesis: Recent advances and areas of future research. Conference Abstract, Granitic Pegmatites: The State of the Art – International Symposium, Porto, Portugal.
Smith, M. P., P. Henderson und L. S. Campbell, 2000. Fractionation of the REE during hydrothermal processes: Constraints from the Bayan Obo Fe-REE-Nb deposit, Inner Mongolia, China. Geochimica et Cosmochimica Acta 64, 3141–3160.
Solovova, I. P., I. D. Ryabchikov, A. V. Girnis, A. Pedersen und T. Hansteen, 2002. Reduced magmatic fluids in basalt from the island of Disko, central West Greenland. Chemical Geology 183, 365–371.
Sørensen, H., 1997. The agpaitic rocks – an overview. Mineralogical Magazine 61, 485–498.
Sørensen, H., 2001. Brief introduction to the geology of the Ilimaussaq alkaline complex, South Greenland. Geology of Greenland Survey Bulletin 190, 7–24.
Sørensen, H., H. Bohse, J. C. Bailey, 2006. The origin and mode of emplacement of lujavrites in the Ilímaussaq alkaline complex, South Greenland. Lithos 91, 286–300.
Spandler, C., J. Mavrogenes und R. Arculus, 2005. Origin of chromitites in layered intrusions: Evidence from chromite-hosted melt inclusions from the Stillwater Complex. Geology 33, 893–896.
Therriault, A. M., A. D. Fowler, R. A. F. Grieve, 2002. The Sudbury Igneous Complex: A differentiated impact melt sheet. Economic Geology 97, 1521–1540.
Thomas, R., P. Davidson, H. Beurlen, 2012. The competing models for the origin and internal evolution of granitic pegmatites in the light of melt and fluid inclusion research. Mineralogy and Petrology 106, 55–73.
Thy, P., C. E. Lesher, T. F. D. Nielsen, C. K. Brooks, 2006. Experimental constraints on the Skaergaard liquid line of descent. Lithos 92, 154–180.
Ulff-Møller, F., 1990. Formation of native iron in sediment-contaminated magma: I. A case study of the Hanekammen Complex on Disko Island, West Greenland. Geochimica et Cosmochimica Acta 54, 57–70.
Van der Merwe, J. und R. G. Cawthorn, 2005. Structures at the base of the Upper Group 2 chromitite layer, Bushveld Complex, South Africa, on Karee Mine (Lonmin Platinum). Lithos 83, 214–228.

Veksler, I. V., C. Petibon, G. A. Jenner, A. M. Dorfman und D. B. Dingwell, 1998. Trace element partitioning in immiscible silicate-carbonate liquid systems: an initial experimental study using a centrifuge autoclave. Journal of Petrology 39, 2095–2104.

Veksler, I. V., A. M. Dorfman, A. A. Borisov, R. Writh und D. B. Dingwell, 2007. Liquid immiscibility and the evolution of basaltic magma. Journal of Petrology 48, 2187–2210.

Voordouw, R., J. Gutzmer und N. J. Beukes, 2009. Intrusive origin of Upper Group (UG1, UG2) stratiform chromitite seams in the Dwars River area, Bushveld Complex, South Africa. Mineralogy and Petrology 97, 75–94.

Wager, L. R. und G. M. Brown, 1968. Layered igneous rocks. Freeman, San Francisco.

Wall, F. und A. N. Zaitsev, (Hrsg.), 2004. Phoscorites and Carbonatites from Mantle to Mine. Mineralogical Society Series, vol. 10.

Wilson, A. H., C. Z. Murahwi und B. Coghill, 2000. Stratigraphy, geochemistry and platinum group element mineralisation of the central zone of the Selukwe Subchamber of the Great Dyke, Zimbabwe. Journal of African Earth Sciences 30, 833–853.

Woolley, A. R., 1987. Alkaline rocks and carbonatites of the World. Part 1: North and South America. British Museum, London and University of Texas Press.

Woolley, A. R., 2001. Alkaline rocks and carbonatites of the World. Part 3: Africa. The Geological Society, London.

Xu, C., H. Zhang, Z. Huang, C. Liu, L. Qi, W. Li und T. Guan, 2004. Genesis of the carbonatite-syenite complex and REE deposit at Maoniuping, Sichuan Province, China: Evidence from Pb isotope geochemistry. Geochemical Journal 38, 67–76.

Xu, C., L. Wang, W. Song und M. Wu, 2010. Carbonatites in China: A review for genesis and mineralization. Geoscience Frontiers 1, 105–114.

Yang, K.-F., H.-R. Fan, M. Santosh, F.-F. Hu und K.-Y. Wang, 2011. Mesoproterozoic carbonatitic magmatism in the Bayan Obo deposit, Inner Mongolia, North China: Constraints for the mechanism of super accumulation of rare earth elements. Ore Geology Reviews 40, 122–131.

Yang, Z. und A. Woolley, 2006. Carbonatites in China: A review. Journal of African Earth Sciences 27, 559–575.

Zaitsev, A. und K. Bell, 1995. Sr and Nd isotope data of apatite, calcite and dolomite as indicators of source, and the relationships of phoscorites and carbonatites from the Kovdor massif, Kola peninsula, Russia. Contributions to Mineralogy and Petrology 121, 324–335.

Zhang, Z., J. Mao, A. D. Saunders, Y. Ai, Y. Li, L. Zhao, 2009. Petrogenetic modeling of three mafic-ultramafic layered intrusions in the Emeishan large igneous province, SW China, based on isotopic and bulk chemical constraints. Lithos 113, 369–392.

Zingg, A. J., 1996. Recrystallization and the origin of layering in the Bushveld Complex. Lithos 37, 15–37.

4 Hydrothermale Lagerstätten

Das Geothermalfeld Sol de la Mañana (Bolivien) bei Sonnenaufgang. © F. Neukirchen.

Heißes Wasser ist ein sehr effektives Medium für den Transport und die Anreicherung bestimmter Elemente, die anschließend aus dem Wasser ausgefällt werden. Das kann an ganz unterschiedlichen Orten passieren, beispielsweise an einer heißen Quelle am Meeresboden, entlang einer Verwerfung, in feinen Rissen oberhalb eines Granitplutons, in einer Höhle oder in Gesteinsporen. Durch gleichzeitiges Auflösen des Nebengesteins kann der Raum für die Ausfällung auch erst geschaffen werden, was als Verdrängung bezeichnet wird. Eine weitere Möglichkeit ist die sogenannte Metasomatose, womit die Umwandlung eines Gesteins durch die Zufuhr bestimmter Elemente gemeint ist: Beispielsweise können hydrothermale Lösungen so heftig mit Kalkstein reagieren, dass er zu einem völlig anderen Gestein, einem Skarn, umgewandelt wird. Entsprechend unterschiedlich sind die in diesem Kapitel vorgestellten Lagerstätten, trotz der Gemeinsamkeit, dass heißes Wasser die Hauptrolle spielt. Statt von Wasser sollten wir genau genommen lieber von hydrothermalen Lösungen oder wasserreichen Fluiden reden, da es sich natürlich nicht um reines Wasser handelt. Diese Fluide (▶ Kasten 4.1) enthalten auch wechselnde Mengen an gelöstem Salz (insbesondere NaCl und CaCl), Kohlendioxid und Hydrogenkarbonat, Schwefelwasserstoff, Schwefeldioxid und diverse andere Stoffe, deren Anwesenheit sich zum Teil stark auf die Löslichkeit von Metallen auswirkt.

Wer eine Runde in einem Thermalbad schwimmt, hat auf entspannte Weise direkten Kontakt mit einem hydrothermalen Fluid. In Vulkangebieten können wir uns ebenfalls einen ersten Eindruck verschaffen. An Fumarolen tritt Dampf aus, manchmal zusammen mit schwefelhaltigen Gasen, aus denen elementarer Schwefel zu bizarren baumförmigen Kristallaggregaten sublimiert. In der Nähe aktiver Vulkane gibt es häufig heiße Quellen, kochende Schlammtümpel und manchmal auch Geysire. In manchen Fällen ist das Wasser an der Quelle sogar heißer als der Siedepunkt – das ist durch den starken Druckabfall beim Auf-

F. Neukirchen, G. Ries, *Die Welt der Rohstoffe*,
DOI 10.1007/978-3-662-48242-1_4, © Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2016

stieg und an der Quelle selbst möglich – und kocht heftig sprudelnd vor sich hin. Metalle werden in diesen Geothermalfeldern jedoch nur in winzigen Mengen abgelagert, sie tragen zusammen mit Mikroorganismen zu der großen Palette an Farben bei, die in den Quellen und in deren Umgebung zu beobachten sind. Es könnte sein, dass etwas tiefer Gold ausgefällt wird (▶ Abschn. 4.3). Eine häufige Bildung an heißen Quellen ist Kieselsinter: Krusten aus wasserhaltigem, amorphem SiO_2 (Opal). Das liegt daran, dass die Löslichkeit von SiO_2 beim Abkühlen des Wassers stark abnimmt, das Wasser ist daher an SiO_2 übersättigt. Opal bildet sich nur an oder knapp unter der Erdoberfläche, darunter kristallisiert SiO_2 stattdessen als Quarz aus. Dabei können perfekt geformte Kristalle wachsen, man denke nur an Bergkristalle, die sich auf alpinen Klüften bilden. In vielen hydrothermalen Lagerstätten ist Quarz das häufigste Mineral, in anderen sind zum Beispiel Kalzit, Fluorit oder Baryt am häufigsten. Die Bergleute konnten früher damit nichts anfangen, sie bezeichneten diese »unnützen« Minerale eines Ganges als »Gangart«. Heutzutage sind Fluorit und Baryt selbst begehrte Rohstoffe (▶ Abschn. 7.14).

Sowohl die Gangart als auch die Erze hydrothermaler Lagerstätten sind durch Lösung bestimmter Elemente in einem Fluid und anschließende Übersättigung und Ausfällung entstanden. Die Fällungsreaktionen sind Gleichgewichtsreaktionen, die prinzipiell in beide Richtungen ablaufen können, je nachdem, ob das Wasser an den entsprechenden Stoffen unter- oder übersättigt ist. Die Übersättigung wird nicht immer durch Abkühlen des Wassers hervorgerufen: Tatsächlich kann das nur dann eine Rolle spielen, wenn Magma bis in flache Bereiche der Erdkruste aufgestiegen ist oder wenn Wasser sehr schnell aus großer Tiefe aufsteigt (▶ Kasten 4.2). In allen anderen Fällen fehlt ein entsprechender Temperaturgradient, der ein schnelles Abkühlen des heißen Wassers erst möglich macht. Es gibt jedoch auch andere Methoden, um eine Lösung zur Übersättigung zu bringen.

Der **pH-Wert**, also die Konzentration von H^+-Ionen, wird bei Porenwasser durch das Gestein gepuffert. Eine Säure wird durch Reaktion mit Kalkstein oder durch Alteration von Feldspat neutralisiert. Im Gegensatz dazu setzt die Oxidation von Sulfidmineralen Schwefelsäure frei. Ein heißes, salziges, nahezu neutrales Tiefenwasser kann sich beim Aufsteigen und Abkühlen zu einer Säure entwickeln, weil sich das Gleichgewicht der Dissoziation von HCl verschiebt. Die Vermischung zweier unterschiedlicher Fluide führt zu einer plötzlichen Veränderung des pH. Auch die Reaktion mit einem Gestein, das nicht mit dem Fluid im Gleichgewicht ist, verändert den pH.

Sehr effektiv ist in vielen Fällen eine Änderung des pH-Werts des Wassers. Das gilt auch für die Ausfällung von Quarz: Die Löslichkeit von SiO_2 in einem alkalischen Fluid ist wesentlich höher als in Wasser mit neutralem pH bei derselben Temperatur. Ganz ähnlich wirkt sich eine Veränderung des pH-Werts auf die Löslichkeit von Metallen aus, unter anderem, weil die Stabilität von Komplexen (▶ Kasten 4.3) vom pH-Wert abhängt.

Das **Redoxpotenzial (Eh)** ist ein Maß dafür, wie oxidiert oder reduziert die im Wasser gelösten Ionen und Komplexe sind. Die Angabe bezieht sich auf die elektrochemische Reduktion beziehungsweise Oxidation relativ zur Standard-Wasserstoffelektrode. Auch das Wasser selbst kann als Quelle von Sauerstoff unter Freisetzung von H^+ dienen, was wiederum den pH-Wert verändert. Das Redoxpotenzial steht natürlich im Zusammenhang mit dem Sauerstoffgehalt, der als **Sauerstofffugazität (fO_2)** angegeben wird (▶ Kasten 3.5).

Redoxreaktionen können ebenfalls eine Ausfällung auslösen. Viele Metalle haben mehrere Oxidationsstufen, die sich stark in ihrer Löslichkeit unterscheiden. So ist Fe^{2+} recht gut löslich, Fe^{3+} hingegen nicht. Auch Schwefel hat mehrere Oxidationsstufen und er kann sowohl reduziert (Sulfide: S^{2-}), elementar, als auch oxidiert (S^{4+}, S^{6+}, z. B. in Sulfat: SO_4^{2-}; oder SO_2, HSO_4^- usw.) sein. Da diese Ionen zusammen mit Metallen lösliche Komplexe bilden können, wirkt sich die Oxidation oder Reduktion des Schwefels auch auf die Löslichkeit von Metallen aus. Entsprechend kann eine Änderung des Sauerstoffgehalts oder besser gesagt des Redoxpotenzials Eh zur Ausfällung führen. Das Re-

Kasten 4.1 Was ist ein Fluid?

Dieses Kapitel dreht sich um Wasser. Genau genommen um wässrige Lösungen, die auch gelöste Feststoffe wie Salze und gelöste Gase wie CO_2 enthalten. Doch je tiefer wir in die Erdkruste vordringen, desto weniger ist es sinnvoll, von Wasser zu reden. Übersteigen Druck und Temperatur den kritischen Punkt, können wir nicht einmal mehr zwischen flüssigem Wasser und gasförmigen Dampf unterscheiden, statt eines Siedepunkts gibt es nur noch eine langsame Änderung der Dichte. Wir haben es mit einem überkritischen Fluid zu tun und dieses ist mit CO_2 und anderen Gasen in beliebigen Verhältnissen mischbar.

Fluid ist in der Geologie ein Überbegriff für alle Flüssigkeiten, Gase und überkritischen Fluide. Das kann beinahe reines Wasser sein oder Dampf, eine mit Salz gesättigte Sole, eine Säure oder eine Base, Erdöl, ein Gas wie CO_2, SO_2, H_2S, CH_4 und so weiter – und beliebige Mischungen daraus, soweit das möglich ist. Im Extremfall kann sogar Magma dazu gezählt werden (und manchmal gibt es einen fließenden Übergang von einer wasserreichen spätmagmatischen Restschmelze zu einem hydrothermalen Fluid). In der Regel ist jedoch ein wasserreiches Fluid gemeint.

Kasten 4.2 Katathermal, mesothermal, epithermal, pneumatolytisch

Früher, als man die Abkühlung noch für den wichtigsten Faktor bei der Entstehung hydrothermaler Lagerstätten hielt, teilte man diese nach ihrer Bildungstemperatur ein: in epithermal (unter 200 °C; bzw. telethermal unter 100 °C), mesothermal (200–300 °C) und katathermal beziehungsweise hypothermal (über 300 °C). Da jedoch andere Faktoren wichtiger sind, ergibt diese Einteilung wenig Sinn und tatsächlich fallen viele nach diesem Schema klassifizierte Beispiele aus dem entsprechenden Temperaturbereich heraus. Die Begriffe werden noch immer benutzt, aber die Bedeutung hat sich verschoben: Epithermal meint nun Bildungen in geringer Tiefe (die Wassertemperatur kann zwischen 100 und 320 °C liegen), mesothermal solche in mittlerer Tiefe (wenige Kilometer) und hypothermal bezieht sich auf große Tiefe (zwangsläufig bei hoher Temperatur). Manche Geologen sprechen lieber von epizonal, mesozonal und hypozonal, um die Unabhängigkeit von der Temperatur zu betonen. Die Begriffe sind im heutigen Gebrauch nicht genau definiert und dienen nur zur groben Orientierung.

In der älteren deutschsprachigen Literatur findet sich das Wort »pneumatolytisch« für hydrothermale Bildungen oberhalb von 400 °C – durch aus einem Magma entweichendes Wasser in der unmittelbaren Umgebung des Plutons. Unter diesem Begriff wurden vor allem Greisen (► Abschn. 4.6) und manche Skarne (► Abschn. 4.9) zusammengefasst. »Pneumatolytische« Lagerstätten wurden sogar als eigenständige Kategorie von hydrothermalen Bildungen unterschieden: Vereinfacht stellte man sich einen Übergang vom »spätmagmatischen Stadium« (Pegmatite) über das »pneumatolytische Stadium« zum »hydrothermalen Stadium« vor. Die Unterscheidung war damit begründet, dass diese hochtemperierten Fluide eine geringe Dichte aufweisen, vergleichbar mit Wasserdampf. Man dachte daher, dass eine Änderung des Drucks (durch Aufstieg) größere Auswirkungen auf die Ausfällung von Erzen habe als die Abkühlung. Inzwischen wissen wir, dass der Druck kaum etwas mit der Bildung dieser Lagerstätten zu tun hat, der Begriff »pneumatolytisch« wird daher kaum noch verwendet. Die entsprechenden Lagerstätten werden jetzt – wie es im englischsprachigen Raum schon immer der Fall war – zu den hydrothermalen Bildungen gezählt.

Die Begriffe »Wasserdampf« oder »Gas« sind in diesem Zusammenhang insofern irreführend, als es sich um überkritische Fluide handelt: Es gibt also keinen Siedepunkt (mit einem Übergang zwischen gasförmigem und flüssigem Zustand bei einer definierten Temperatur), sondern eine kontinuierliche Veränderung der Dichte über ein großes Druck- oder Temperaturintervall hinweg. Entsprechend gibt es auch keine plötzliche Veränderung im Verhalten der Fluide, wie es die Unterscheidung von pneumatolytisch und hydrothermal nahelegt. Ein überkritisches Fluid kann beim Aufsteigen durchaus in eine flüssige und eine Dampfphase aufgetrennt werden. Dies passiert beispielsweise bei Kupferporphyren (► Abschn. 4.4) und sorgt dort für eine Trennung und Anreicherung der Metalle, führt aber nicht zum Ausfällen von Erzen.

Anders verhält es sich nahe der Erdoberfläche in epithermalen Systemen (► Abschn. 4.3). Hier kann das aufsteigende Wasser durch den verringerten Druck aufkochen und so tatsächlich das Ausfällen von Erzen auslösen. Aber gerade diese Systeme hatte man nicht als »pneumatolytisch« bezeichnet.

doxpotenzial ändert sich etwa durch Reaktion des Fluids mit Mineralen im Nebengestein, mit Grafit, organischem Kohlenstoff oder Methan oder durch Aufstieg in stärker oxidierte Bereiche, durch Vermischung mit einem anderen Fluid oder durch die Aktivität von Bakterien.

Bei vielen hydrothermalen Lagerstätten ist die Ausfällung auf eine Vermischung unterschiedlicher Fluide zurückzuführen – insbesondere einer aus der Tiefe aufsteigenden heißen und salzreichen Lösung mit meteorischem Wasser (dem aus versickertem Regen stammenden Grundwasser) beziehungsweise mit dem Formationswasser von Sedimenten (zum Teil ehemaliges Meerwasser). Die Fällungsreaktionen ähneln den Versuchen im Reagenzglas, die manche vielleicht aus einem Praktikum der anorganischen Chemie kennen. Welches Erzmineral bei der Ausfällung gebildet wird, ist ebenfalls von Temperatur, pH und Eh abhängig. Diese werden wiederum von den Eigenschaften der beteiligten Fluide und vom Mischungsverhältnis kontrolliert. Manche Minerale wie Pyrit haben ein sehr großes Stabilitätsfeld und kommen daher in unter sehr unterschiedlichen Bedingungen entstandenen Lagerstätten vor. Andere Minerale haben ein kleines Stabilitätsfeld und können nur entstehen, wenn die Bedingungen diesem entsprechen.

Ein Beispiel einer Fällungsreaktion ist die Bildung von Sphalerit durch:

$$Zn^{2+} + H_2S = ZnS + 2\,H^+$$

Diese Gleichgewichtsreaktion verschiebt sich nach rechts, wenn das Wasser an Sphalerit übersättigt ist – also die Konzentration von Zn^{2+} und H_2S höher ist, als das Wasser bei gegebenen Bedingungen (Temperatur, pH, Eh, Salzgehalt und so weiter) lösen kann. Diese Reaktion setzt H^+ frei, verringert also den pH-Wert. Das H^+ kann dann beispielsweise Kalkstein lösen und dadurch Raum schaffen, in dem anschließend weitere Erze ausgefällt werden. Falls andersherum ein lediglich gesättigtes, aber bereits saures Fluid auf Kalkstein trifft und diesen auflöst, wird die Säure neutralisiert. Dies löst die Ausfällung von Sphalerit aus, weil sich das Gleichgewicht der Fällungsreaktion nach rechts verschiebt. In beiden Fällen verdrängt das Erz den Kalkstein. Die Neutralisation der Säure kann natürlich auch durch Alteration (siehe ► Kasten 4.14) eines anderen Gesteins erreicht werden. Die Reaktion ist jedoch nicht nur vom pH abhängig, sondern auch vom Eh, weil dieses das Gleichgewicht zwischen Sulfid (bzw. H_2S) und Sulfat kontrolliert. Verändert sich dieses Gleichgewicht, so ver-

Tab. 4.1 Zonierung mit zunehmender Tiefe (Teufenunterschied) in einem hypothetischen hydrothermalen Gangsystem. Dieses empirisch bestimmte Schema kann nur zur groben Orientierung dienen. Normalerweise sind in einem Gang nur wenige Zonen vorhanden und die Reihenfolge kann abweichen. Vereinfacht nach Robb 2005, basierend auf Emmons 1936.

Tiefe	Metall	Erzminerale
nahe Erdoberfläche	Hg	Cinnabarit
	Sb	Stibnit
	Au-Ag	Gold, Elektrum, Akanthit
	Ag-Mn	Akanthit, Rhodochrosit
	Pb	Galenit
	Zn	Sphalerit
	Cu-As-Sb	Chalkopyrit, Fahlerze
	Cu	Chalkopyrit
tief	Mo, W, Sn	Molybdänit, Scheelit, Kassiterit

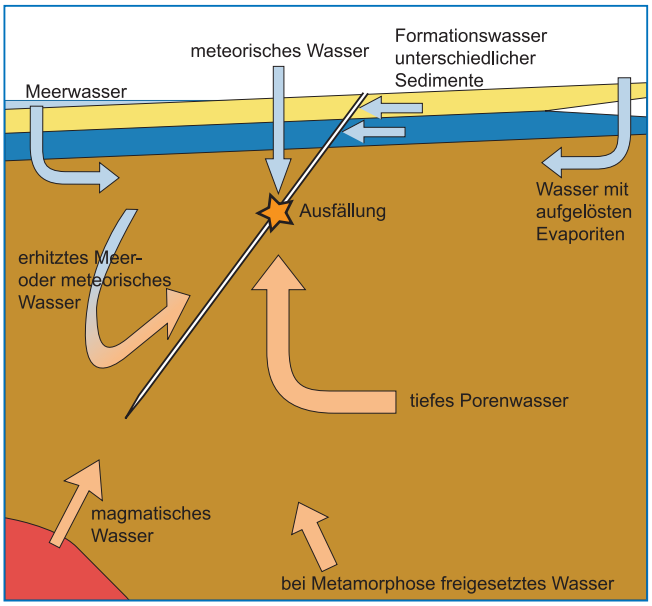


Abb. 4.1 In einem Hydrothermalsystem kommt es häufig dann zur Ausfällung, wenn sich heißes, aus der Tiefe aufsteigendes Wasser mit kühlem, oberflächennahem Wasser vermischt. Die beteiligten Fluide können unterschiedlicher Herkunft und Zusammensetzung sein, auch Mischungen sind möglich. Wasser, das durch die Poren eines Gesteins strömt, reagiert mit diesem und verändert sich dabei.

ändert sich auch die Konzentration von H_2S. Eine Reduktion von Sulfat verschiebt somit das Gleichgewicht unserer Fällungsreaktion ebenfalls auf die rechte Seite. Andersherum wirkt sich die Ausfällung von Sphalerit auch auf andere Gleichgewichtsreaktionen mit H_2S oder H^+ aus und kann daher zur Ausfällung oder Auflösung anderer Minerale führen.

Da die Abhängigkeit der Löslichkeit von Faktoren wie Temperatur, Eh und pH-Wert bei jedem Metall etwas anders ist, kommt es zu einer guten Sortierung der Metalle. Innerhalb einer Lagerstätte variiert die Zusammensetzung der Erze oft mit der Tiefe, was als Teufenunterschied bezeichnet wird. ◘ Tab. 4.1 zeigt eine hypothetische Abfolge, die empirisch aus der Kombination vieler Gänge ermittelt wurde. Das Schema ist eine grobe Vereinfachung, weil es sich eben nicht um ein lineares System handelt und das Wasser auch nicht unbedingt alle genannten Metalle mitbringt, es gibt aber einen guten ersten Überblick. In der Regel sind nur wenige Zonen (oder nur eine) vorhanden. Die Reihenfolge kann auch anders sein. Manchmal sind auch mehrere Zonen teleskopartig »ineinandergeschoben« (engl. *telescoping*).

Sobald sich die Lagerstätte nahe der Erdoberfläche befindet, kommt zu dieser primären Zonierung noch hinzu, dass sich eine Oxidationszone ausbildet, in der primäre Erze oxidiert und durch sekundäre Erzminerale ersetzt werden (▶ Kasten 4.16). Dabei entsteht eine sekundäre Zonierung mit der Abreicherung löslicher Metalle im oberflächennahen »eisernen Hut« (engl. *gossan*) und deren Anreicherung in der sogenannten Zementationszone am Grundwasserspiegel.

Einige Lagerstätten enthalten mehrere Generationen von Erzen, die zu verschiedenen Zeiten aus unterschiedlichen Fluiden entstanden sind und sich in ihrem Metallgehalt unterscheiden. Natürlich kann es passieren, dass bei späteren Episoden Metalle remobilisiert werden, indem Minerale aufgelöst und andere Minerale an anderer Stelle ausgefällt werden. Durch eine Untersuchung von Flüssigkeitseinschlüssen (▶ Kasten 4.4) können wir Details über diese Fluide erfahren.

Viele hydrothermale Systeme hängen mit Magmatismus zusammen. Dabei spielt nicht nur das Wasser eine Rolle, das aus dem Magma entweicht, sondern auch meteorisches Wasser oder Meerwasser: Die magmatische Hitze führt zu Konvektion des Wassers in Gesteinsrissen und Poren, lösliche Stoffe werden dabei aus dem Gestein ausgelaugt und das erhitzte Wasser wird immer salz- und metallreicher.

Aber auch fernab von magmatisch aktiven Regionen gibt es Hydrothermalsysteme (◘ Abb. 4.1). Das Wasser kann beispielsweise durch metamorphe Reaktionen freigesetzt werden. Tatsächlich sind viele der Reaktionen, die ein Gestein auf dem Weg in die Tiefe zurücklegt, Entwässerungen, bei denen wasserhaltige Minerale durch wasserärmere Minerale ersetzt werden. In anderen Fällen haben wir es mit Formationswasser zu tun, das lange Zeit in den Poren eines Sedimentgesteins gefangen war, oft handelt es sich noch um das Wasser des Meeres, in dem die Sedimente abgelagert worden waren. Es tauscht mit dem Gestein bestimmte Stoffe aus, bis sich ein von Druck, Temperatur, pH und Eh abhängiges Gleichgewicht einstellt. Wenn der Sedimentstapel auch Lagen aus Salz enthält, kann dieses Wasser eine salzreiche Sole sein. Wasser kann auch in das Grundgebirge eindringen und dort über Jahrmillionen hinweg mit dem Gestein reagieren, bis schließlich Gestein und Wasser ein chemisches Gleichgewicht erreichen.

Damit die gelöste Fracht an anderer Stelle wieder ausgefällt werden kann, muss das Porenwasser des Gesteins sozusagen in höhere Bereiche gepumpt werden (◘ Abb. 4.2). Im Sedimentbecken im Vorland eines Gebirges kann es zu einem vom Gebirge weg gerichteten Wasserstrom kommen, der durch das hydrau-

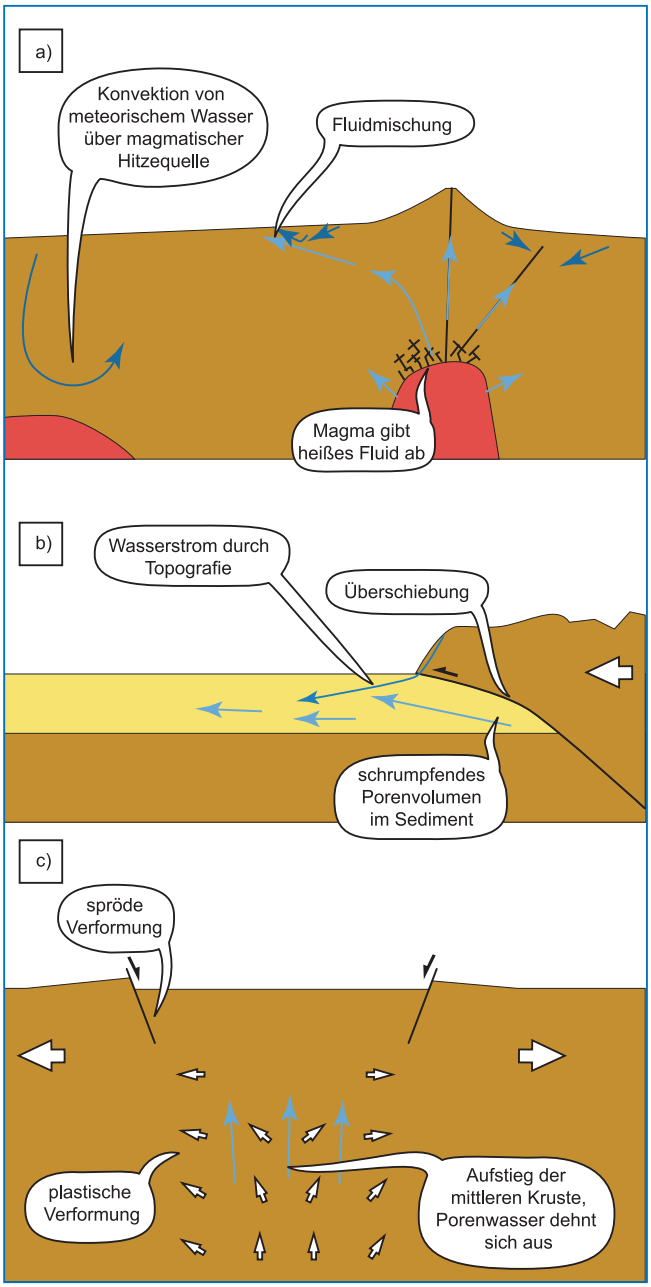


Abb. 4.2 Hydrothermales Wasser kann auf unterschiedliche Weise nach oben »gepumpt« werden. a) Das Wasser kann aus einem Magma freigesetzt werden, magmatisches Wasser steigt aufgrund der Hitze von selbst auf. Auch Porenwasser kann durch magmatische Hitze aufsteigen. b) Bei Überlagerung von Sedimenten (entweder durch weitere Sedimente oder durch Überschiebung bei einer Gebirgsbildung) verringert sich das Porenvolumen. Porenwasser steigt auf oder wird vor der Gebirgsfront hergetrieben. Dazu kommt ein durch die Topografie des Gebirges ausgelöster Wasserstrom durch die Sedimente im Vorlandbecken, der auch nach der aktiven Überschiebung anhält. c) Bei starker Dehnung entsteht ein Grabenbruch. Dabei steigt Wasser aus der mittleren Kruste auf, weil sich dort das Porenwasser aufgrund der Druckentlastung ausdehnt. Nicht gezeigt: Bei Erdbeben kann Wasser an der bewegten Verwerfung aufsteigen (seismisches Pumpen).

lische Potenzial der Berge angetrieben wird. Eine weitere Möglichkeit ist die Überlagerung der Gesteine, entweder durch Ablagerung weiterer Sedimente oder durch Überschiebung von tektonischen Decken in einem Gebirge. Das betreffende Sediment befindet sich nun in größerer Tiefe, was mit einer Verkleinerung des Porenvolumens einhergeht. Das Porenwasser muss zwangsläufig nach oben ausweichen. Schieben sich die Gesteinsdecken eines Gebirges über das davor liegende Sedimentbecken, wird das Wasser in den Sedimenten quasi vor der Gebirgsfront hergetrieben.

Auf den ersten Blick weniger einleuchtend ist, dass ein ähnlicher Effekt durch das genaue Gegenteil ausgelöst wird, durch den Aufstieg von Gesteinen. Durch Erosion werden in einem Gebirge Gesteine freigelegt, die vorher in größerer Tiefe lagen. Das Porenvolumen der Gesteine ändert sich dabei nicht, wohl aber der Druck des darin enthaltenen Wassers. Weil der Druck abnimmt, dehnt sich das Wasser aus und muss daher aufsteigen. Etwas ganz Ähnliches passiert in einem Grabensystem. Dass sich ein Graben in der oberen Kruste durch ein Absinken von Krustenschollen bemerkbar macht, spielt dabei keine Rolle, es geht vielmehr darum, was mit der mittleren und unteren Kruste passiert. Die gesamte Kruste wird nämlich durch Dehnung ausgedünnt, was zur Folge hat, dass sich die mittleren und unteren Teile der Kruste in geringerer Tiefe wiederfinden. In der mittleren Kruste ist das Porenvolumen des Gesteins zwar recht klein – entsprechend wenig Wasser ist vorhanden, das sich ausdehnt. Dafür ist jedoch ein gewaltiges Gesteinsvolumen betroffen. Entsprechend steigen an den Verwerfungen der Grabensysteme bedeutende Mengen von hydrothermalem Wasser auf (Staude et al. 2009).

An aktiven Verwerfungen kann ein weiterer Effekt eine Rolle spielen. Häufig ist nach Erdbeben zu beobachten, dass an Quellen in der unmittelbaren Umgebung kurzfristig deutlich mehr Wasser austritt. Der Grund ist, dass in der Tiefe unter Überdruck stehendes Wasser in die neu entstandenen Risse strömt, was wiederum die Rissbildung verstärkt. Ein solches »seismisches Pumpen« kann zum episodischen Aufsteigen hydrothermaler Fluide führen.

Die Wege, die dem hydrothermalen Wasser zur Verfügung stehen, spielen bei der Entstehung von Lagerstätten eine nicht zu vernachlässigende Rolle. Abbauwürdige Lagerstätten entstehen nur dann, wenn möglichst große Fluidmengen ihre Fracht in einem relativ kleinen Gesteinsvolumen ausfällen. Für die »Fokussierung« des Hydrothermalsystems sind lokale Variationen in der Wasserleitfähigkeit von Verwerfungen und Klüften wichtig und damit die Geometrie von Verwerfungen und Kluftnetz. Es gibt also tektonische Situationen, die vorteilhaft für die Entstehung größerer Lagerstätten sind. Ein Beispiel sind Verzweigungen von Verwerfungen oder Sprünge zwischen seitlich versetzten Segmenten einer großen Verwerfung.

Eigentlich wäre es angebracht, im Anschluss an das Kapitel über magmatische Lagerstätten mit solchen hydrothermalen Bildungen fortzufahren, die in einem direkten Zusammenhang zu Magmatismus stehen – Kupferporphyr, Skarn und Greisen kämen wohl an erster Stelle. Wir beginnen stattdessen mit hydrothermalen Gängen und Adern, da wir uns bei diesen einige Grundlagen aneignen können, die auch zum Verständnis der

Kasten 4.3 Lösung als Komplexe

In reinem Wasser können typische hydrothermal gebildete Erzminerale wie etwa Sphalerit (ZnS) nur in winzigen Spuren als Zn^{2+} und S^{2-} gelöst werden, selbst wenn das Wasser heiß ist. Um mehrere Größenordnungen steigt die Löslichkeit, wenn zum Beispiel Kochsalz (NaCl) im Wasser gelöst ist (Na^+ und Cl^-). Das Chlorid verbindet sich mit dem Metallion zu einem Komplex, beispielsweise $[ZnCl]^+$, indem es ein Elektronenpaar an das Zinkion abgibt. Die resultierende Bindung ähnelt einer kovalenten Bindung, mit dem Unterschied, dass beide Elektronen von einem der Partner stammen. Chemiker bezeichnen den Elektronenpaardonator als Lewis-Base, den Elektronenpaarakzeptor als Lewis-Säure.
Das an das Metallion angehängte Chlorid wird Ligand genannt. Es gibt auch Komplexe, bei denen mehrere Liganden, beispielsweise $[ZnCl_2]$, $[ZnCl_3]^-$, $[ZnCl_4]^{2-}$, oder ganze Moleküle mit dem Metallion verbunden sind. Außer Cl^- kommen beispielsweise F^-, O^{2-}, OH^-, H^-, S^{2-}, SO_4^{2-}, NO_3^-, HS^-, CN^-, HCO_3^-, CO_3^{2-}, PO_4^{3-}, CH_3COO^-, $C_2O_4^{2-}$, NH_3 und CO als Liganden infrage – soweit sie vorhanden sind. Chlorid ist in hydrothermalen Lösungen besonders wichtig, weil es oft in hohen Konzentrationen vorhanden ist und auch noch mit vielen Metallen Komplexe bilden kann.
Generell bevorzugen Metallionen ihrem Ionenpotenzial (Ladung/Radius) entsprechend bestimmte Liganden. Die sogenannten harten Lewis-Säuren (z. B. W^{6+}, Mo^{x+}, U^{6+}, V^{4+}, Alkali- und Erdalkalimetalle) nehmen am liebsten harte Lewis-Basen (z. B. O^{2-}, OH^-, HCO_3^-, CO_3^{2-}, SO_4^{2-}). Weiche Lewis-Säuren (z. B. Au^+, Ag^+, Cu^+, Hg^{2+}) nehmen am liebsten weiche Lewis-Basen (z. B. HS^-). Jeweils dazwischen stehen zweiwertige Übergangsmetalle (z. B. Zn^{2+}, Pb^{2+}, Fe^{2+}) und als Ligand Cl^-, sie können mit harten, mittleren und mit weichen Partnern kombiniert werden.
In der Regel ist die Löslichkeit von Metallkomplexen deutlich höher als die der reinen Ionen. Häufig steigt die Löslichkeit exponentiell mit zunehmender Temperatur. Manche Metallionen wie Fe^{3+} und U^{4+} (beides harte Lewis-Basen) sind, auch wenn die passenden Liganden vorhanden sind, quasi unlösbar. Der Metallgehalt eines metallreichen Wassers liegt in einer Größenordnung, die am Besten als ppm (1 ppm = 0,0001 %) angegeben wird.
Ein hydrothermales Wasser enthält in der Regel einen ganzen Katalog verschiedener Metallkomplexe in unterschiedlichen Konzentrationen. Sowohl die Stabilität als auch die Löslichkeit der jeweiligen Komplexe ist abhängig von der Temperatur, vom pH, Eh und von der Salinität. Eine Änderung dieser Faktoren kann zur Instabilität von Komplexen und damit zur Übersättigung und Ausfällung bestimmter Minerale führen. Manchmal wird eine Vielzahl von Reaktionen ausgelöst, die gleichzeitig oder nacheinander ablaufen. Unter Umständen reicht bereits der Kontakt des Fluids mit einem zuvor gebildeten Mineral aus, um kleinräumig Fällungsreaktionen auszulösen, sodass typische Abfolgen von einander überwachsenden Mineralen entstehen (Staude et al. 2012b).

Kasten 4.4 Flüssigkeitseinschlüsse

Minerale enthalten oft winzige Flüssigkeitseinschlüsse, die Hinweise auf die an der Mineralisation beteiligten Fluide geben (Roedder 1984). Oft sehen diese aus wie die Libelle einer Wasserwaage, weil sie bei Raumtemperatur eine Gasblase enthalten. Wird die Probe bis zur sogenannten Homogenisierungstemperatur erhitzt, verschwindet die Gasblase. Aus der Homogenisierungstemperatur ergibt sich die Dichte des Fluids und (je nach Druckabschätzung) die ungefähre Temperatur zum Zeitpunkt des Einschlusses. Durch Einfrieren der Flüssigkeit und anschließendes Auftauen kann die Schmelztemperatur des Eises ermittelt werden, was wiederum einen Hinweis auf den Salzgehalt gibt. Beides wird an einem sogenannten Heiz-Kühl-Tisch durchgeführt, das ist eine spezielle Probenkammer, die auf dem Tisch eines Mikroskops montiert wird.
Inzwischen kann man sogar die genaue Zusammensetzung einzelner Flüssigkeitseinschlüsse messen. Dazu nutzt man eine LA-ICP-MS (Laserablation induktiv-gekoppelte Plasma-Massenspektrometrie), bei der sich ein Laserstrahl in die Probe brennt. Das zu einem Plasma »verdampfte« Material wird in einem Massenspektrometer analysiert.

anderen Typen wichtig sind. Magma wird in den anschließenden Abschnitten eine wichtige Rolle spielen. Im weiteren Verlauf des Kapitels werden wir uns dann immer weiter vom Magmatismus entfernen, bis wir uns schließlich in ruhigen Sedimentbecken wiederfinden – mit einem fließenden Übergang zu den im darauf folgenden Kapitel besprochenen Prozessen der Sedimentation und Diagenese.

4.1 Adern und Gänge

Eine offene Spalte bietet nicht nur einen Aufstiegsweg für hydrothermale Fluide, sondern auch den Raum, um darin Minerale auszufällen. Häufig sind das einfach Quarz oder Kalzit, manchmal stattdessen Baryt oder Fluorit (► Abschn. 7.14). Einige Gänge enthalten neben diesen sogenannten Gangarten auch Erzminerale.

Abb. 4.3 Gangparallele Lagen (»Banderz«) aus Galenit (grau), Sphalerit (braun), Chalkopyrit (goldfarben) und Quarz (weiß). Bad Grund (Harz). © F. Neukirchen / Mineralogische Sammlungen der TU Berlin.

Abb. 4.4 Gangbrekzie (»Ringelerz«, »Kokardenerz«) aus dem Harz. Das zerbrochene Gestein wurde mit Galenit (grau), Quarz und Kalzit (weiß) verkittet. © F. Neukirchen / Mineralogische Sammlungen der TU Berlin.

Adern und **Gänge** unterscheiden sich nur in ihrer Größe, es gibt aber zwischen den Begriffen keine genau definierte Grenze. Im Englischen heißen beide *»vein«*, wobei sehr große Quarzgänge auch als *»lode«* bezeichnet werden.

Es gibt haarfeine Äderchen, zentimeterbreite Adern und schließlich Gänge, die Dutzende Zentimeter oder gar mehrere Meter breit sind. Viele Gänge lassen sich Hunderte Meter oder wenige Kilometer im Gelände verfolgen. Ein Gang kommt selten allein, typisch sind Gangsysteme mit vielen neben- und hintereinander gestaffelten Gängen. Ein berühmtes Beispiel ist Mother Lode, ein 190 km langes System gold- und silberhaltiger Quarzgänge am Rand der Sierra Nevada in Kalifornien, wobei die einzelnen Gänge bis zu 15 m breit und wenige Kilometer lang sind.

Manche Gänge bestehen fast nur aus einem Mineral. Andere sind aus mehr oder weniger regelmäßigen Lagen zusammengesetzt (◘ Abb. 4.3), die spiegelsymmetrisch oder unregelmäßig angeordnet sind. Wieder andere sind Brekzien, zerbrochenes Gestein, das anschließend mit hydrothermal gebildeten Mineralen wieder verkittet wurde (◘ Abb. 4.4).

Die meisten hydrothermalen Gänge sind in den oberen Kilometern der Erdkruste entstanden, wo das Gestein so kühl ist, dass es spröde auf Verformung reagiert. In kontinentaler Kruste geht spröde Verformung in grob 10–15 km Tiefe in plastische Verformung über, bei der keine offenen Spalten aufreißen können.

Klüfte sind eine Variante von offenen Spalten, die zum Beispiel durch Druckentlastung beim Aufstieg eines Gebirges aufreißen. Auf diesen alpinen Klüften sind manchmal schöne Bergkristalle zu finden, aber keine nennenswerten Erze.

Hydrothermale Gänge entstehen stattdessen vor allem im Zusammenhang mit Verwerfungen. An einer Verwerfung bewegen sich zwei Krustenblöcke aneinander vorbei. Normalerweise entstehen dabei keine Hohlräume, weil die Bewegung an einer Fläche abläuft. Etwas anderes ist es, wenn die Verwerfung keine glatte Ebene ist, sondern Knicke oder Wölbungen aufweist. Der Grund dafür sind Inhomogenitäten des Gesteins, zum Beispiel Schichten, die unterschiedlich auf Verformung reagieren, oder vorhandene Brüche, die bei einer früheren Verformung mit einer anderen Richtung entstanden sind. In diesem Fall können kleine offene Spalten entstehen (◘ Abb. 4.5). Bei mehrfachen Wölbungen entsteht ein Gang, dessen Breite an- und abschwillt (»*pinch and swell*«), der am Ende ausdünnt und sich eventuell etwas weiter wieder öffnet.

Das passiert vor allem an kleineren Verwerfungen, die nur einen minimalen Versatz haben. Oft sind das kleine Brüche im Zusammenhang mit größeren Scherzonen (◘ Abb. 4.5c), insbesondere, wenn sich Verwerfungen verzweigen oder wenn es einen Sprung zwischen zwei seitlich versetzten Segmenten gibt (Scharnier oder Übertritt, engl. *step over*). Dabei sind zwei Segmente einer Verwerfung durch Netzwerke kleiner Brüche verbunden, an denen es je nach Geometrie entweder zu starker Dehnung oder zu starker Kompression kommt.

Schon in einen kleinen, isolierten Riss strömt Wasser aus dem umgebenen Gestein. Weitreichende Risse führen zu einem konzentrierten Wasserstrom, was wiederum die Rissbildung begünstigt. Die Bewegung an einer Verwerfung kann ein langsames Kriechen sein oder eine plötzliche sprunghafte Verschiebung, die sich als Erdbeben bemerkbar macht. Bei einem Erdbeben kann es zu einem komplizierten Wechselspiel zwischen Bruch, erhöhter Permeabilität, einem Strom von Fluiden, die ursprünglich unter Überdruck im Gestein gefangen waren, und Ausfällung von Mineralen kommen (Oliver & Bons 2001, Micklethwaite et al. 2010).

Man darf sich nicht vorstellen, dass im Fall eines Gangs eine meterbreite Spalte aufgerissen ist, die anschließend verfüllt wurde: Die Ausfällung von hydrothermalen Mineralen läuft gleichzeitig mit dem Öffnen der Spalte ab. Diese ist relativ schnell ausgefüllt, entsprechend kommt es nicht unbedingt zu einem lange anhaltenden Wasserstrom durch breite Spalten, sondern zu einem wiederholten Öffnen und Versiegeln. Verbliebene Hohlräume sind die Ausnahme. Welche Minerale in einem Riss ausgefällt werden, hängt von der Zusammensetzung des hydrother-

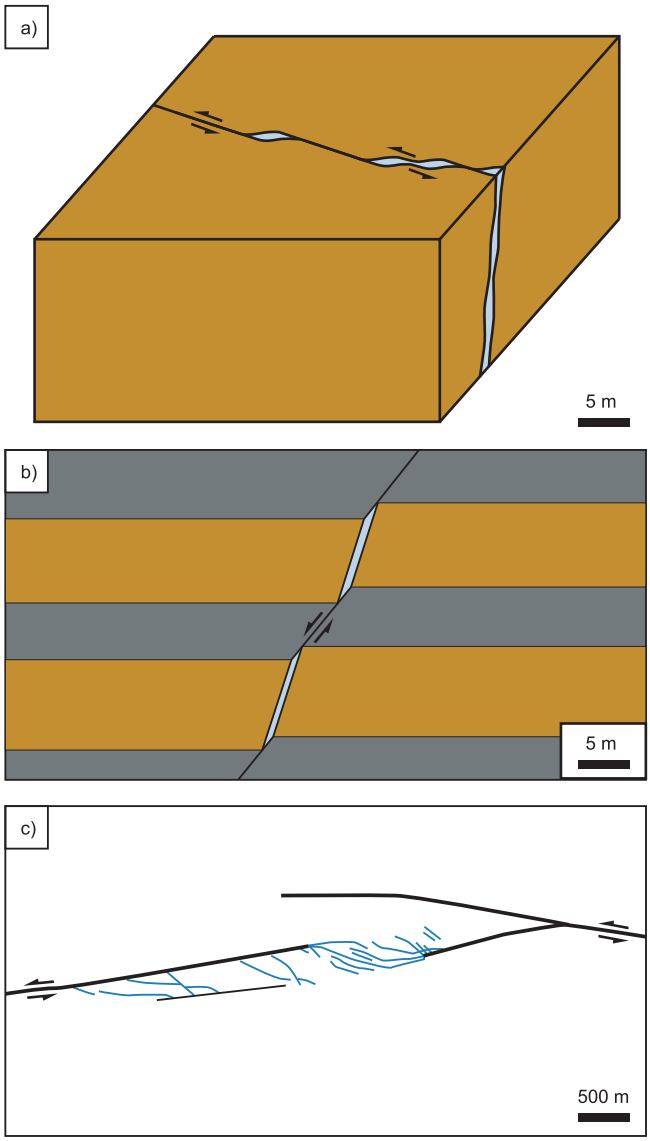


Abb. 4.5 Hydrothermale Gänge und Adern sind Spalten, die sich geöffnet haben und sogleich durch Minerale, welche aus dem eindringenden Wasser ausgefällt wurden, wieder verfüllt wurden. Das Öffnen und Verfüllen kann sich mehrfach wiederholen. a) Offene Spalten können an einer Verwerfung (hier eine Seitenverschiebung) mit geringem Versatz entstehen, wenn diese keine glatte Fläche ist, sondern Wölbungen aufweist. Die Breite der Spalte schwillt an und ab. Darin kommt es zu einem fokussierten Wasserfluss. b) Dieses Beispiel zeigt einen Gang in einer Abschiebung, die in unterschiedlich auf Verformung reagierenden Gesteinsschichten mit einem anderen Winkel einfällt. c) Oft handelt es sich bei Gängen um kleine Brüche mit geringem Versatz, die sich im Scharnier zwischen zwei Segmenten einer größeren Verwerfung befinden (c nach Micklethwaite et al. 2010).

malen Wassers ab sowie von der Temperatur, dem pH, Eh und von Veränderungen dieser Faktoren. Häufig ist der entscheidende Auslöser die Vermischung eines aus der Tiefe aufsteigenden hydrothermalen Wassers mit dem Wasser aus den Poren des benachbarten Gesteins. Nicht selten passiert dies nahe der Grenze zwischen Grundgebirge und Sedimentbedeckung, weil hier zwangsläufig kontrastierende Fluide aufeinandertreffen.

Die Mischungsverhältnisse der beteiligten Fluide und Faktoren wie Temperatur, pH und Eh variieren sowohl innerhalb des Ganges als auch im Laufe der Zeit. Gänge sind also aus Mineralen unterschiedlicher Generationen zusammengesetzt und jede Generation ist in Abhängigkeit mit der Tiefe zoniert. Selbstverständlich können auch ältere Minerale wieder gelöst und die Metalle an anderer Stelle unter anderen Bedingungen in Form anderer Minerale erneut ausgefällt werden.

Wir ahnen bereits, dass es eine große Vielzahl unterschiedlicher Gänge gibt, die einen sehr verschiedenen Metallgehalt aufweisen. Trotz aller Vielzahl finden sich allerdings typische Kombinationen von Metallen beziehungsweise Mineralen. Die jeweils gemeinsam vorkommenden Minerale werden als Paragenese bezeichnet. Anhand typischer Paragenesen können Gänge in sogenannte Gangformationen eingeteilt werden. Wichtige Kombinationen sind Blei-Zink (bzw. Blei-Silber-Zink, hierzu zählt ein großer Teil der mittelalterlichen Silberminen), Eisen-Mangan, Kobalt-Nickel-Arsen-Silber-Bismut-Uran, Zinn-Silber-Bismut, Blei-Zink-Kupfer und so weiter.

Das hydrothermale Wasser kann ganz unterschiedlicher Herkunft sein. Wir werden in diesem Kapitel einige Beispiele kennenlernen, die einen direkten Zusammenhang zu Magmatismus haben, zum Beispiel epithermale Adern (▶ Abschn. 4.3), polymetallische Gänge vom Kordilleren-Typ (▶ Kasten 4.9), die polymetallischen Gänge in Cornwall (▶ Kasten 4.19) und Zinngänge in Bolivien (▶ Abschn. 4.5). Orogene Goldadern (▶ Abschn. 4.2) entstanden hingegen in der Regel durch metamorphes Wasser.

Viele Gänge entstanden jedoch durch tiefes Porenwasser, das ursprünglich einmal Regenwasser (meteorisches Wasser) oder Meerwasser (Formationswasser von Sedimenten) war und das Metalle und andere Stoffe aus dem Gestein ausgelaugt hat. Welche Metalle das sind, hängt natürlich vom Gestein ab, aus dem das Fluid stammt. Auch hierbei spielen die Löslichkeit von Mineralen und die Sättigung im Wasser eine Rolle. So können bestimmte Elemente, die im Gestein eigentlich nur in geringer Konzentration enthalten sind, bevorzugt ausgelaugt werden.

Wir haben bereits gesehen, dass dieses tiefe Porenwasser bei starker Dehnung der Kruste regelrecht nach oben gepumpt wird, während gleichzeitig die aktive Tektonik zum Öffnen von Spalten führen kann. Entsprechend gibt es viele Gänge entlang von Grabensystemen, beispielsweise auf beiden Seiten des Oberrheingrabens: im Schwarzwald (▶ Abschn. 4.1.1) und in den Vogesen. Manchmal tritt das Wasser auch an einer Quelle als Thermal- oder Mineralwasser aus (▶ Kasten 4.5). Tatsächlich sind viele hydrothermale Gänge, die sich rund um einen Granit befinden, nicht durch magmatische Fluide entstanden, sondern erst wesentlich später, als die Kruste gedehnt wurde. Granite haben oft viele Klüfte, was sie zu einem deutlich besseren Wasserleiter macht als benachbarte Gneise oder andere metamorphe Gesteine. In den Gängen findet sich dann trotzdem eine für Granite typische Kombination von Metallen, weil diese aus dem Granit ausgelaugt wurden. Natürlich kann es in einem Bergbaurevier nebeneinander alte, tatsächlich durch magmatische oder metamorphe Fluide gebildete Gänge und jüngere, durch tiefes Porenwasser gebildete Gänge geben.

Historisch war die Bedeutung von hydrothermalen Ganglagerstätten wesentlich größer, als es heute der Fall ist. Sie haben

Kasten 4.5 Mineral- und Thermalwasser im Schwarzwald

Das Grundgebirge ist bis in eine Tiefe von mehr als 10 km (bis zum Übergang von spröder zu plastischer Verformung) von einem Netz aus Klüften durchzogen, die mit Wasser gefüllt sind. Das tiefe Grundwasser steigt an vielen Orten im Schwarzwald auf und tritt als Mineral- oder Thermalwasser an einer Quelle zutage (Stober & Bucher 1999a, b). Im Gegensatz zum flachen Grundwasser, das kaum gelöste Stoffe enthält, ist das Mineralwasser reich an CO_2, Ca^{2+}, Na^+, Mg^{2+} und HCO_3^-, also ein typischer »Sprudel«. Das warme Thermalwasser stammt aus größerer Tiefe und hat einen noch höheren Gehalt an gelösten Stoffen, wobei es sich vor allem um Chloride (Salz) handelt, insbesondere Na^+ und Cl^-. Mischungen beider Wassersorten kommen im Schwarzwald nicht vor, die hydraulischen Systeme scheinen also getrennt zu sein. Thermalwasser ist vor allem entlang der Verwerfungen des Oberrheingrabens zu finden, aber auch in den Graniten. Das liegt nicht an der magmatischen Wärme, die diese Granite schon lange nicht mehr haben, vielmehr ermöglichen die Dichte und Orientierung des Kluftnetzes eher einen Aufstieg von Wasser aus großer Tiefe, als das im Kluftnetz der Gneise der Fall ist, in denen typischerweise Mineralwasserquellen zu finden sind.
Das CO_2 des Mineralwassers kommt vermutlich aus größerer Tiefe, etwa aus dem Erdmantel. In Wasser gelöst, bildet es eine schwache Säure, die das umgebene Gestein angreift. In Granit und Gneis ist Plagioklas am anfälligsten für chemische Verwitterung. Er wird teilweise durch Tonminerale ersetzt, während Ca^{2+}, Na^+, HCO_3^- und SiO_2 im Wasser gelöst werden. Mit zunehmender Tiefe nehmen Na^+, SO_4^{2-} und Cl^- als Beitrag von weniger anfälligen Mineralen wie Kalifeldspat, Glimmer und so weiter zu, da das Kluftnetz weniger durchlässig ist und Wasser entsprechend mehr Zeit darin verbringt. Je mehr CO_2 vorhanden ist, desto höher wird im Wasser der Gehalt an gelösten Stoffen. Gleichzeitig wird bei der chemischen Verwitterung Wasser verbraucht, da die gebildeten Verwitterungsprodukte wie Tonminerale Wasser beziehungsweise $(OH)^-$ einbauen. Auf diese Weise wird die Konzentration im Wasser indirekt noch erhöht. Aus dem Wasser scheiden sich irgendwann schon wieder Minerale wie Zeolithe oder Kalzit aus, was nicht nur die Zusammensetzung des Wassers verändert, sondern auch die Kluftwände versiegelt und das Gestein vor weiterer Alteration schützt.
Die aus einer Tiefe von mehreren Kilometer aufsteigenden Thermalwässer verdanken ihre Zusammensetzung ebenfalls der Verwitterung von Plagioklas und Glimmer, was in dieser Tiefe vor allem Na^+ und Cl^- freisetzt – in mafischen Gesteinen wie Gabbro oder Amphibolit wären es stattdessen Ca^{2+} und Cl^- (Bucher & Stober 2010). Im Fall des Schwarzwaldes wissen wir aus dem Cl/Br-Verhältnis, dass ein Teil des Salzes schon vor der Reaktion mit dem Gestein vorhanden war: Es handelt sich um fossiles Meerwasser.

zwar oft einen sehr hohen Erzgrad, das Volumen ist jedoch viel zu klein für einen großen Tagebau und die Geometrie – schmal und lang – erschwert unter Tage den Einsatz großer Maschinen. Die hohen Kosten des Abbaus machen Gänge trotz des hohen Erzgrades weniger interessant.

An dieser Stelle lohnt es sich, beispielhaft einen genaueren Blick auf die Gänge des Schwarzwaldes und des Erzgebirges zu werfen. Der Oberharz ist ein weiteres wichtiges Gebiet mit Blei-Silber-Zink-Gängen, ähnliche Vorkommen sind in aller Welt weit verbreitet. Eisen- und Eisen-Mangan-Gänge enthalten meistens vorwiegend Hämatit, mit mehr oder weniger großen Mengen oxidischer Manganerze wie Pyrolusit oder Psilomelan. Es gibt aber auch Gänge, die stattdessen das Eisenkarbonat Siderit enthalten, beispielsweise im Siegerland. Im Verlauf dieses Kapitels werden uns weitere hydrothermale Mineralisierungen in Gängen begegnen.

4.1.1 Hydrothermale Gänge im Schwarzwald

Der Schwarzwald mit seinen rund 1000 hydrothermalen Gängen ist ein gutes Beispiel, weil er gut erforscht und bei aller Vielfalt relativ übersichtlich ist. Schon die Römer begannen mit dem Abbau von Silbererzen, die Blütezeit des Silberbergbaus folgte im Mittelalter und endete im 14. Jahrhundert. Nach einer langen Pause begann der Abbau im 18. Jahrhundert erneut, neben Silber waren nun auch Zink, Kobalt und Kupfer gefragt. Im 20. Jahrhundert ging es schließlich um die einst wertlosen Gangarten Fluorit und Baryt, in der Grube Clara bei Oberwolfach werden diese noch immer abgebaut.

Der Schwarzwald und die Vogesen hoben sich im Tertiär, die beiden Mittelgebirge sind die gehobenen Schultern des gleichzeitig abgesenkten Oberrheingrabens. Dabei wurden die mesozoische Sedimentbedeckung des Schwarzwaldes bis auf Reste im Nordschwarzwald abgetragen und das Grundgebirge wurde freigelegt (◘ Abb. 4.6). Dieses besteht weitgehend aus Gneis und Granit und geht auf die variszische Gebirgsbildung (im Devon und Karbon) zurück. Quer durch den Südschwarzwald zieht sich eine der Nähte dieser Gebirgsbildung: Die sogenannte Badenweiler-Lenzkirch-Zone besteht aus Sedimenten und Inselbogen-Vulkaniten, die nach Norden subduziert wurden. Eine weitere Sutur verläuft weitgehend unter Sedimenten versteckt durch den Nordschwarzwald bei Baden-Baden.

Wenige Quarzgänge mit Zinn-, Kupfer-, Wolframerzen und Turmalin entstanden bereits mit dem Eindringen von Granitmagma in der Spätphase der Gebirgsbildung. Mit der fortgesetzten Dehnung und Erosion des variszischen Gebirges bildeten sich über den ganzen Schwarzwald verteilt weitere Quarzadern (orogene Quarzgänge, ▶ Abschn. 4.2), die oft Antimonminerale enthalten, vereinzelt auch Silber, Gold, Bismut oder Uran, darunter die Uranlagerstätte Menzenschwand. Diese Gänge entstanden durch Abkühlen von heißem Wasser (etwa 240–400 °C), das zuvor bei metamorphen Reaktionen (Baatartsogt et al. 2007, Staude et al. 2011) freigesetzt worden war.

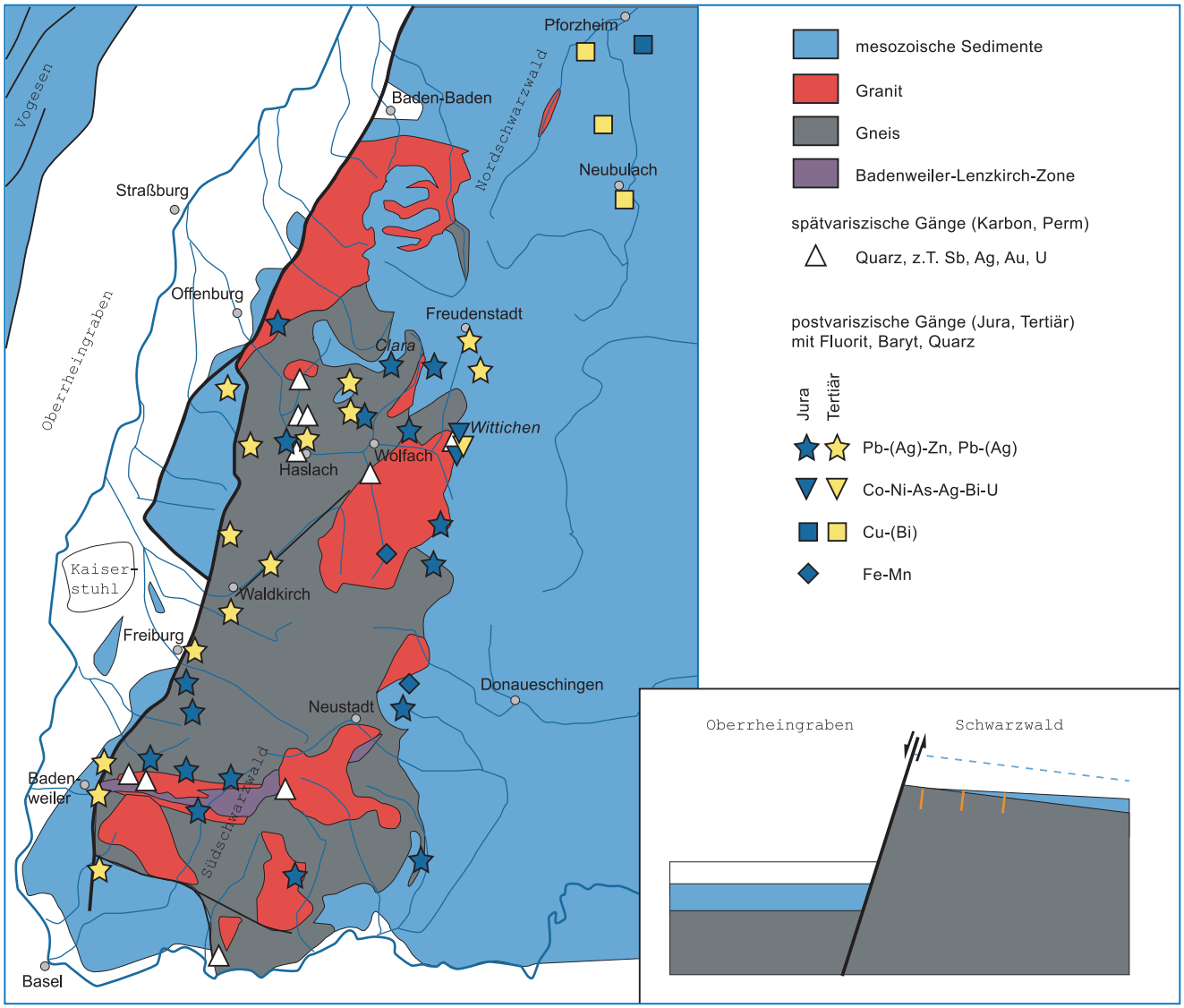


Abb. 4.6 Vereinfachte geologische Karte des Schwarzwaldes mit einer Auswahl hydrothermaler Gänge. Die meisten rissen durch Dehnung im Jura oder (im Zusammenhang mit dem Oberrheingraben) im Tertiär auf und wurden mit Fluorit, Baryt oder Quarz sowie mit Erzmineralen verfüllt. Zusammengestellt nach Staude et al. 2009, 2011, Schwinn et al. 2006, Pfaff et al. 2009.

In der Trias war das variszische Gebirge bereits abgetragen, zeitweise lagerten Flüsse Sand ab, später drang das Meer ein und eine Abfolge von Evaporiten (Salz, Gips) und vor allem mächtigen Kalksteinen und Tonsteinen bedeckte die Region. Weitere Sedimente wurden im Meer der Jurazeit abgelagert.

Fast alle Gänge des Schwarzwaldes entstanden erst lange nach der variszischen Gebirgsbildung in Phasen, in denen die Region gedehnt wurde. Wir wissen bereits, dass Dehnung zu einem Aufstieg von Wasser aus der mittleren Kruste führt. Gleichzeitig rissen durch die Dehnung offene Spalten auf, an denen das Wasser aufsteigen konnte. Das passierte entlang von alten (variszischen) Verwerfungen, insbesondere an Seitenverschiebungen, die mit gleichzeitiger Dehnung wieder aktiviert wurden, sowie später entlang neuer Verwerfungen parallel zum Oberrheingraben. Die pulsartige hydrothermale Aktivität fand in zwei Phasen ihren Höhepunkt (Pfaff et al. 2009, Staude et al. 2009): Die erste – im Jura – stand im Zusammenhang mit der Öffnung des Nordatlantiks, die zweite – im Tertiär – mit der Entstehung des Oberrheingrabens. Die verantwortlichen Fluide waren im ganzen Schwarzwald über den langen Zeitraum hinweg erstaunlich ähnlich (Schwinn & Markl 2005, Schwinn et al. 2006). Noch immer gibt es einige Quellen, an denen Mineral- oder Thermalwasser zutage tritt (▶ Kasten 4.5).

Das aufsteigende Wasser hatte einen hohen Gehalt an gelösten Stoffen, insbesondere Salz. Vermutlich handelt es sich ursprünglich um meteorisches Wasser oder Meerwasser, das lange Zeit in 7–10 km Tiefe im Grundgebirge verbracht hat und sich dort durch Reaktionen mit dem Gestein stark verändert hat (Schwinn et al. 2006, Baatartsogt et al. 2007), bis es im Gleichgewicht mit Granit oder Gneis (Schwinn & Markl 2005) stand – beziehungsweise in einem schmalen Streifen im Südschwarzwald auch mit den subduzierten Gesteinen der Badenweiler-Lenzkirch-Zone (Staude et al. 2011). Bestimmte Elemente wurden bevorzugt aus dem Gestein ausgelaugt, im alterierten Gestein

wurden dabei Minerale wie Feldspat und Glimmer unter anderem durch Tonminerale ersetzt.

Dieses in Spalten aufsteigende Wasser mischte sich, vor allem in der Nähe des Kontakts zwischen Grundgebirge und der Sedimentbedeckung, mit kühlem meteorischen Wasser beziehungsweise mit dem Formationswasser der Sedimente (Schwinn et al. 2006, Staude et al. 2010, 2011, 2012a), das ebenfalls gelöste Stoffe enthielt. Die Vermischung der unterschiedlichen Lösungen war der Auslöser für die Ausfällung von Baryt, Fluorit, Quarz und Erzmineralen. Sobald sich eine Spalte geöffnet hatte, wurde diese also relativ schnell wieder ausgefüllt – bis sie sich erneut öffnete, ein Prozess, der sich oft mehrfach wiederholte.

Die ausgefällten Minerale unterscheiden sich von Gang zu Gang und von Generation zu Generation. Das liegt an der Zusammensetzung der beteiligten Fluide (und den jeweiligen Gesteinen, mit denen sie im Gleichgewicht standen) und am jeweiligen Mischungsverhältnis. Auch das Nebengestein macht sich bemerkbar, da eindringendes Wasser mit diesem reagiert, wobei sich dieser Faktor durch eine zunehmende Alteration verändert (Pfaff et al. 2012). Die sogenannten Gangarten Baryt, Fluorit und Quarz machen meist den größten Teil der Füllung aus, wobei in der Regel eines der drei Minerale überwiegt. Was die Erzminerale angeht, lassen sich regionale Unterschiede ausmachen. Im Südschwarzwald ist die Kombination von silberhaltigem

Abb. 4.7 Zwei Generationen von Galenit (PbS, Bleiglanz). Grube Friedrich-Christian, Wildschapbach (Schwarzwald). © F. Neukirchen, Sammlung Markl / Tübingen.

Galenit (PbS, Bleiglanz; ◘ Abb. 4.7) und Sphalerit (ZnS, Zinkblende) typisch (also Pb-Ag-Zn-Gänge). Ähnliche Gänge im Mittleren Schwarzwald enthalten überwiegend Galenit ohne Zinkblende (Pb-Ag-Gänge). Bei Eisenach und bei Triberg gibt es Fe-Mn-Gänge. Ungewöhnlich für den Schwarzwald sind die Co-Ni-As-Ag-Bi-U-Gänge von Wittichen (▶ Kasten 4.6). Die Kupfergänge, die im Nordschwarzwald den Buntsandstein durch-

Kasten 4.6 Kobalt-Nickel-Arsen-Silber-Bismut-Uran-Gänge in Wittichen

Im Revier von Wittichen (Staude et al. 2012b) kommen (von der letzten Erzgeneration abgesehen) keine Sulfide vor, sondern stattdessen unterschiedliche Kobalt-Nickel-Arsen-Silber-Bismut-Uran-Minerale, insbesondere gediegen Bismut, gediegen Silber und Pechblende. Damit unterscheiden sich diese polymetallischen Gänge völlig von den relativ einfach zusammengesetzten Gängen des übrigen Schwarzwaldes.
Zunächst ist bemerkenswert, dass vier große Verwerfungen, die alle seit spätvariszischer Zeit kontinuierlich aktiv sind, wie die Balken eines Kreuzes auf Wittichen zulaufen (Elztal-, Kinzigtal-, Schramberger Verwerfung und Schwäbisches Lineament). Im Gebiet von Wittichen verzweigen sich diese in eine Vielzahl von kleineren Verwerfungen. Das unterschiedliche Verhalten von Granit (bei Wittichen) und Gneis auf Verformung spielt auch eine Rolle. Diese tektonische Situation ermöglicht ein häufiges Aufreißen von Spalten und einen großen Durchfluss von Fluiden. Entsprechend ist die Füllung der Gänge eine Abfolge aus vielen zu unterschiedlichen Zeiten gebildeten Generationen, von denen man anhand von Datierungen mindestens acht unterscheiden kann. Im Gegensatz zum übrigen Schwarzwald, wo man jeden Gang einer von drei Hauptphasen (spätvariszisch, Jura oder Tertiär) zuordnen kann, waren die Gänge von Wittichen in allen drei Phasen aktiv.
Wie im übrigen Schwarzwald auch wurden die hydrothermalen Minerale vor allem durch Vermischung von aufsteigendem Wasser (heiß, salzig) mit dem Formationswasser der Sedimente (kühl, salzig) ausgefällt. Dabei stammt wohl ein Teil der Metalle (insbesondere Kupfer) mit dem Formationswasser aus den Sandsteinen, die den Granit überlagern. In den jüngsten Generationen ist ein Wechsel zu blei- und zinkreichem Wasser festzustellen, was auf zunehmende Reaktion mit Kalksteinen der Trias zurückgeführt wird, aus denen entsprechende diagenetische Minerale bekannt sind. Das Bismut wurde hingegen aus Granit ausgelaugt, also aus dem Nebengestein beziehungsweise in größerer Tiefe aus der Quellregion des aufsteigenden Wassers.
Typisch für Wittichen ist das Vorkommen von gediegen Bismut und Silber, die wiederum mit Pechblende beziehungsweise Kobalt- und Nickelarseniden überwachsen sind. Eine wichtige Rolle scheinen kleinräumige Veränderungen des pH-Werts während der Vermischung gespielt zu haben, wobei die Ausfällung bestimmter Minerale den pH-Wert weiter verändert und zur Ausfällung weiterer Minerale geführt hat. Zunächst muss der pH-Wert des Wassers ungewöhnlich hoch gewesen sein, denn nur aus alkalischem Wasser können Bismut und Silber gemeinsam als gediegene Metalle ausgefällt werden. Diese Reaktion verringert den pH-Wert, für Bismut zum Beispiel:

$$4Bi^{3+} + 6H_2O \rightarrow 4Bi + 12H^+ + 3O_2$$

Der niedrigere pH destabilisiert wiederum im Wasser vorhandene Uranylkomplexe, daher folgt auf gediegen Bismut sofort die Ausscheidung von Pechblende.
Im 18. Jahrhundert war Wittichen der größte Silber- und Kobaltproduzent in Südwestdeutschland, im 20. Jahrhundert wurde der Abbau von Kobalt und Uran erwogen.

schlagen, führen vor allem Chalkopyrit und Fahlerz, außerdem Bismuterze.

Unterschiede zwischen Norden und Süden liegen in erster Linie daran, dass durch unterschiedlich starke Hebung und Erosion ein anderes Niveau freigelegt worden ist: Im Süden ist ein tiefer Bereich des Grundgebirges aufgeschlossen, im Mittleren Schwarzwald befinden wir uns nur knapp unterhalb der ehemaligen Sedimentbedeckung, während im Norden über dem Grundgebirge noch immer Sandstein liegt, den die dortigen Gänge (innerhalb von Horstschollen) durchschlagen. Der geringeren Tiefe entsprechend nimmt der Einfluss des Formationswassers der Sedimente nach Norden hin zu (Staude et al. 2010, 2011, Ströbele et al. 2012).

Die Zutaten der hydrothermalen Minerale stammen sowohl aus dem aufsteigenden Tiefenwasser als auch aus dem Formationswasser der Sedimente. Beide haben bestimmte Stoffe aus den entsprechenden Gesteinen ausgelaugt (Staude et al. 2010, 2011). Das im Fluorit enthaltene Fluor beispielsweise war vor allem ein Bestandteil von Glimmer oder Amphibol, die in Granit und Gneis häufig sind. Kalzium und Barium waren Bestandteile von Feldspat. Die Verwitterung von fein im Gestein verteilten Sulfiden setzt Metallionen und S^{2-} frei, der teilweise zu SO_4^{2-} oxidiert wird. Schwefel kann aber auch aus dem Formationswasser der Sedimente stammen, in denen zum Beispiel Lagen aus Gips eingeschaltet sind (Staude et al. 2011). Gerade in den jüngsten Gängen ist Baryt am häufigsten (Staude et al. 2009), was mit einem zunehmenden Einfluss von Formationswasser erklärt wird – aufgrund der im Oberrheingraben versenkten Sedimente, beziehungsweise weil im Nordschwarzwald die Mineralisation innerhalb der Sedimente selbst stattfand. Auch ein Teil der Metalle kann mit dem Formationswasser aus den Sedimenten stammen. Für Blei konnte gezeigt werden, dass es sowohl mit dem Tiefenwasser aus dem Grundgebirge als auch mit dem Formationswasser aus den Sedimenten kam, wobei sich auch hier das unterschiedliche Mischungsverhältnis im jeweiligen Tiefenniveau auswirkt (Ströbele et al. 2012). Das Kupfer der Gänge von Wittichen stammt vermutlich aus dem Sandstein (Staude et al. 2012b).

Vereinzelt gibt es in den Gängen Hohlräume, in denen schöne Kristalle zu finden sind. Diese entstanden in der Regel zu einem deutlich späteren Zeitpunkt als die übrige Gangfüllung, und zwar durch eine lokale Remobilisierung. Beispielsweise wird angenommen, dass die als »Meißelspat« bekannten Barytkristalle der Grube Clara erst im Pleistozän (dem Eiszeitalter) wuchsen (Staude et al. 2011).

4.1.2 Polymetallische Gänge im Erzgebirge

Das Erzgebirge (Abb. 4.8) zählt zu den historisch bedeutendsten Bergbauregionen. Allein im Freiberger Revier gibt es weit über 1000 hydrothermale Gänge (Abb. 4.9), die sich durch eine sehr vielfältige Zusammensetzung auszeichnen. Das Silber

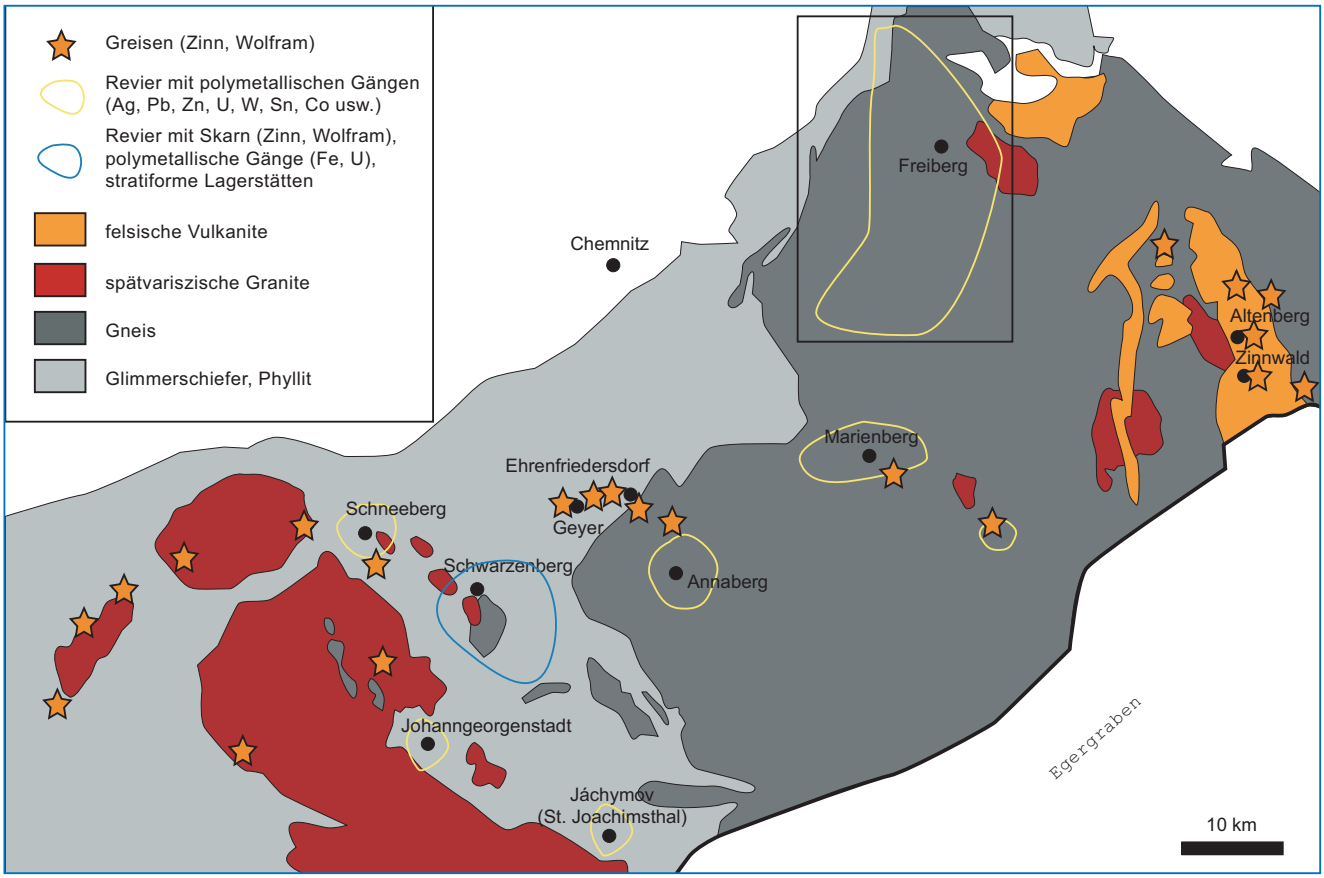


Abb. 4.8 Vereinfachte geologische Karte des Erzgebirges mit wichtigen Bergbaurevieren. Nach Seifert & Sandmann 2006.

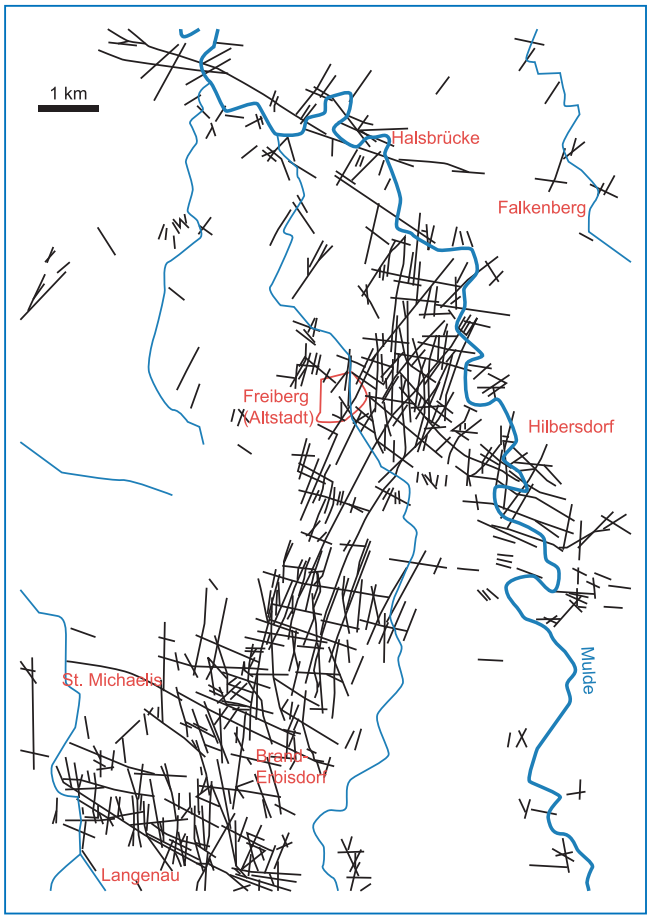


Abb. 4.9 Im Freiberger Revier gibt es über 1000 hydrothermale Gänge unterschiedlicher Größe, die ein regelrechtes Netz aufspannen. Sie enthalten nicht nur Silber, sondern auch Blei, Zink, Uran und eine ganze Reihe weiterer Metalle. Nach Seifert & Sandmann 2006.

wurde 1168 entdeckt, 1185 folgte die Gründung der Stadt Freiberg, die in kurzer Zeit zur reichsten Stadt Sachsens wurde. Mehr als 5000 t Silber wurden vom Ende des 12. bis zum Ende des 19. Jahrhunderts produziert, zusammen mit kleinen Mengen Kupfer und Zinn. Zwischen 1950 und 1969 wurden Blei, Zink, Silber und Uran abgebaut und als Nebenprodukte Germanium, Kadmium, Bismut, Gold, Thallium und Indium gewonnen. Noch immer gibt es Erzreserven, die auf knapp 5 Mt geschätzt werden. Die Elemente Indium und Germanium wurden 1863 und 1886 an der Bergakademie Freiberg in lokalen Erzen (Sphalerit und Argyrodit) entdeckt (Seifert & Sandmann 2006).

Das Silber kommt in Freiberg nicht nur in silberhaltigem Galenit und in silberreichem Fahlerz (Freibergerit), sondern auch in Form von Silbermineralen wie Proustit (Ag_3AsS_3), Pyrargyrit (Ag_3SbS_3), Miargyrit ($AgSbS_2$) und als gediegen Silber vor.

Nach Freiberg wurden weitere Reviere mit sehr ähnlichen silberreichen polymetallischen Gängen entdeckt und ausgebeutet: Schneeberg (ab 1471), Annaberg (ab 1491), Jáchymov (St. Joachimsthal, ab 1516), Marienberg (1520) und Johanngeorgenstadt (1654). Die in Jáchymov geprägte Münze, der Joachimsthaler, gab dem Taler und dem Dollar seinen Namen.

Nach dem Niedergang des Silberbergbaus im 16. Jahrhundert wurde in Schneeberg und Annaberg der Abbau von Kobalt immer wichtiger, aus dem die Farbe Kobaltblau hergestellt wurde. Der Name des Elements leitet sich von Kobolden ab, die angeblich im tiefen Bereich der Gänge leben: Die Erze (vor allem Skutterudit, früher Speiskobalt genannt) sehen den Silbermineralen ähnlich, aber da mit damaligen Methoden kein Metall daraus gewonnen werden konnte, glaubten die Bergleute, das Silber sei von Kobolden aufgegessen worden. Später wurde im Erzgebirge auch Nickel gewonnen. Das Nebenprodukt Bismut wurde als antiseptisches Mittel eingesetzt und im Buchdruck in der Legierung der Bleilettern verwendet. Insbesondere im Revier von Schwarzenberg wurde auch Eisenerz abgebaut.

Nach dem Zweiten Weltkrieg begann im ganzen Erzgebirge (und auch in Thüringen und im Elbsandsteingebirge) der Abbau von Uran durch die SDAG Wismut. Die DDR war damals der drittgrößte Uranproduzent der Welt, die geförderten 231 000 t Uran machten die Sowjetunion zur Nuklearmacht. Der Abbau erfolgte nicht nur in den mit modernen Methoden neu geöffneten ehemaligen Silberbergwerken, sondern auch in neu entdeckten Vorkommen. Besonders ergiebig war das Schneeberger Revier, vor allem bei Schlema, das zu den größten Uran-Ganglagerstätten der Welt zählt. Von Bedeutung war auch Johanngeorgenstadt, wo Uran schon im 19. Jahrhundert für die Farbherstellung abgebaut wurde. Von hier stammte auch die Pechblende, in der das Element Uran 1789 von Klaproth entdeckt wurde. Marie Curie nutzte für ihre Forschung Pechblende aus dem tschechischen Jáchymov (St. Joachimsthal). Ohne etwas über Radioaktivität zu wissen, waren natürlich auch die früheren Bergleute der Strahlung ausgesetzt. Besonders schädlich sind strahlende Staubpartikel und das beim Zerfall freigesetzte radioaktive Gas Radon. Krankheiten wie chronischer Husten und Lungenkrebs traten häufig auf und wurden als »Bergsucht« oder »Schneeberger Krankheit« bezeichnet.

Von den polymetallischen Gängen abgesehen gibt es noch weitere wichtige Lagerstätten. Zinn wurde möglicherweise schon in der Bronzezeit aus den Flüssen gewaschen, gesichert ist der intensive Abbau von Zinnseifen (► Abschn. 5.9) im Mittelalter. Ortsnamen wie Seiffen und Graupen gehen darauf zurück. Später begann der Abbau der primären Lagerstätten, sowohl in kleinen Tagebauen als auch unter Tage. Dabei handelt es sich vor allem um Greisen (► Abschn. 4.6). Mit diesen zusammen kommen auch Zinngänge vor. Die wichtigsten Zinngreisen waren Altenberg (eine der größten Zinnlagerstätten der Erde), Zinnwald und mehrere Vorkommen bei Ehrenfriedersdorf und Geyer. Im Westerzgebirge und im Vogtland gibt es auch Wolfram-Molybdän-Greisen. Nennenswert sind noch Skarne (► Abschn. 4.9) mit Zinn, Wolfram, Eisen und so weiter, vor allem bei Geyer und im Revier von Schwarzenberg. Nennenswert sind noch stratiforme Lagerstätten mit Magnetit oder Kupfersulfiden und Skarne.

Die Entstehung der Lagerstätten begann gegen Ende der variszischen Gebirgsbildung. Bei dieser kollidierten die Superkontinente Laurussia und Gondwana sowie einige kleinere dazwischenliegende Terrane. Ältere Sedimente und Granite wurden dabei im Gebiet des heutigen Erzgebirges zu Glimmerschiefern, Phylliten und unterschiedlichen Gneisen umgewandelt. Als die Kollision bereits abgeschlossen war, stiegen mehrere S-Typ-Granite auf.

Tab. 4.2 Gangformationen im Freiberger Revier und ihre Zusammensetzung in chronologischer Reihenfolge.

spätvariszische Mineralisation	
Kassiteritformation (Sn-W)	
Gangart:	Quarz
Erz:	Kassiterit, Wolframit, Scheelit, Molybdänit, Hämatit
Anmerkung:	in Freiberg nur untergeordnet, häufiger in Revieren mit Zinn- oder Wolframgreisen
kiesig-blendige Bleierzformation (kb)	
Gangart:	Quarz
Erz:	1) kiesige Abfolge: Arsenopyrit, Pyrit, (Markasit, Pyrrhotin, Gold)
	2) Zink-Zinn-Kupfer-Abfolge: Sphalerit, Chalkopyrit, Tetraedrit, (Chalkosin, Bornit, Stannit)
	3) Bleiabfolge: Galenit (Sphalerit, Arsenopyrit, Pyrit, Markasit)
Anmerkung	Ag-reich, In-haltig, Cd-haltig in Freiberg ca. 400 Gänge auch in anderen Revieren
edle Braunspatformation (eb)	
Gangart:	Karbonate (Siderit, Rhodochrosit, Ankerit, Dolomit, Kalzit, Magnesit)
Erz:	1) Sulfid-Karbonat-Abfolge: Arsenopyrit, Pyrit, Sphalerit, Chalkopyrit, Galenit, Freibergerit
	2) Ag-Sb-Abfolge: Freibergerit, Jamesonit, Berthierit, Boulangerit, Stibnit, Bournonit, Freieslebenit, Miargyrit, Pyrargyrit, Stephanit, Polybasit, Dyskrasit, Argentit, Proustit, gediegen Silber
Anmerkung:	sehr silberreich in Freiberg ca. 400 Gänge auch in anderen Revieren
Uran-Quarz-Karbonat-Formation (uqk)	
Gangart:	Quarz, Karbonate, (Fluorit)
Erz:	Pechblende, Hämatit
Anmerkung:	in Freiberg nur untergeordnet, wichtig u. a. in Schneeberg, Johanngeorgenstadt
postvariszische Mineralisation	
Eisen-Baryt-Formation (eba)	
Gangart:	Quarz, Chalcedon (auch als Achat, Amethyst), Baryt, (Fluorit)
Erz:	Hämatit oder Siderit oder erzfrei
Anmerkung:	in Freiberg ca. 100 Gänge
Fluorit-Baryt-Formation (fba = bafl)	
Gangart:	1) hartes Trum: Quarz, (Baryt, Fluorit)
	2) weiches Trum: Fluorit, Baryt, (Quarz)
Erz:	Galenit, Sphalerit (Honigblende, Schalenblende), Tetraedrit, Chalkopyrit, Pyrit, Markasit
Anmerkung:	in Freiberg ca. 200 Gänge
Bi-Co-Ni-Ag-Formation	
Gangart:	1) Quarz, (Baryt, Fluorit)
	2) Karbonate: Siderit, Ankerit, Dolomit, Kalzit, (Quarz)
Erz:	1) arsenidische Abfolge: gediegen Bismut, gediegen Silber, Skutterudit, Rammelsbergit, Safflorit, gediegen Arsen, Gersdorffit, Pechblende
	2) Silber-Sulfid-Abfolge (»edle Geschicke«): Galenit, Chalkopyrit, Sphalerit, Pyrit, Freibergerit, Jamesonit, Miargyrit, Proustit, Stephanit, Polybasit, Argyrodit, Argentit, gediegen Silber, Bravoit, Millerit, Breithauptit
Anmerkung:	diese Formation kam in Freiberg vor allem an Kreuzungen von Gängen vor; germaniumhaltig wichtig in Schneeberg, Marienberg, Annaberg, Johanngeorgenstadt, Jáchymov

Anschließend wurde das Gebirge stark gedehnt (Orogenkollaps) und es kam zu einem schnellen Aufstieg und einer starken Erosion. In dieser Zeit entstanden einige winzige Granitintrusionen (A-Typ). Sie sind zum Teil sehr fluor- und zinnreich (»Zinngranite«) und in ihren Dachregionen sind Greisen und Zinngänge zu finden (Breiter 2012). Im Osterzgebirge befinden sich diese in den Tuffen eines kurz zuvor ausgebrochenen Calderavulkans. Im Erzgebirge gibt es aber auch S-Typ-Granite mit Greisen.

Vermutlich spielen für die weitere Entwicklung die zahlreichen Lamprophyrgänge eine wichtige Rolle. Dabei handelt es sich um ein alkalireiches ultramafisches magmatisches Gestein, das viel Glimmer enthält. Dieses Magma entstand offensichtlich durch Aufschmelzen eines metasomatisch stark angereicherten lithosphärischen Mantels. Die Gänge entstanden in mehreren Generationen in der Spätphase der variszischen Kollision und während der anschließenden Dehnung. Gerade in den Bergbaurevieren mit polymetallischen Gängen sind sie häufig und es wird vermutet, dass ein guter Teil der später hydrothermal ausgefällten Metalle ursprünglich aus den Lamprophyren stammt (Seifert 2008).

Die polymetallischen Gänge sind durch eine Abfolge unterschiedlicher Mineralisierungen entstanden, die zu unterschiedlichen Zeiten abliefen. Anhand ihres Mineralgehalts (Paragenese) teilt man sie in verschiedene Gangformationen ein, in denen man zum Teil wiederum nacheinander mineralisierte Abfolgen unterscheiden kann (siehe ◘ Tab. 4.2). In einem Gang können mehrere dieser Formationen auftreten. Generell zeigen die Gänge starke Veränderungen im Erzgrad, Mineral- und Metallgehalt, sowohl entlang ihrer Länge als auch mit der Tiefe (Teufenunterschied). Mit der Tiefe nimmt der Silbergehalt ab, der Uran- und Kobaltgehalt nehmen zu.

Während die Zinngänge noch durch Hydrothermalsysteme im Zusammenhang mit den Graniten entstanden, gibt es bei den anschließenden Mineralisierungen wohl keinen direkten Zusammenhang mit Magmatismus. Durch mehrere Dehnungsphasen bildeten sich nacheinander die »kiesig-blendige Formation«, die »edle Braunspatformation« und die »Uran-Quarz-Formation«, die alle noch als spätvariszisch bezeichnet werden.

Bei noch späteren (postvariszischen) Dehnungsphasen wurden weitere Erze gebildet (darunter die Bi-Co-Ni-As-Formation) und immer wieder ältere Bildungen remobilisiert und an anderer Stelle ausgefällt. Das passierte insbesondere im Mesozoikum während des Aufreißens des Atlantiks. Die jüngsten Bildungen entstanden im Tertiär im Zusammenhang mit dem Egergraben, der auch für die aktuelle Hebung des Erzgebirges in Form einer Pultscholle verantwortlich ist.

Der Bergbau wurde im Erzgebirge nach der Wende eingestellt, doch die hohen Rohstoffpreise haben in den letzten Jahren dazu geführt, dass immer häufiger von einer möglichen Renaissance geredet wird. Fluorit und Baryt werden seit Kurzem wieder gewonnen, es könnte aber auch zu einem Abbau von Zinn, Indium, Lithium, Silber und anderen Metallen kommen (▶ Kasten 1.8).

4.2 Orogene Goldadern

Gold kommt, von den sekundären Seifenlagerstätten (▶ Abschn. 5.9) abgesehen, in erster Linie in Quarzadern und -gängen vor. Diese sind entweder im Zusammenhang mit Vulkanismus entstanden (die epithermalen Goldadern des folgenden Abschnitts) oder während einer Gebirgsbildung (Orogenese). Orogene Goldadern (Groves et al. 1998, 2003, Goldfarb et al. 2001, Bierlein et al. 2006) werden in der älteren Literatur als »mesothermale Goldadern« bezeichnet. Im Englischen heißen die größeren Quarzgänge »*lode*« (◘ Abb. 4.10).

Die Quarzadern und -gänge sind zwischen wenigen Zentimetern und wenigen Metern breit und maximal wenige Kilometer lang. Häufig handelt es sich um ganze Systeme von neben- und hintereinander gestaffelten Gängen (◘ Abb. 4.11). Die Tiefe, in der sie entstanden sind, ist sehr variabel, sie reicht durch die obere und mittlere Kruste, von knapp unter der Erdoberfläche bis in 15 oder gar 20 km Tiefe. Entsprechend groß ist die Temperaturspanne von 130–700 °C, wobei die meisten im Bereich von 5–10 km und 250–350 °C liegen – etwa an der Grenze zwischen spröder und plastischer Verformung beziehungsweise knapp darüber. Sie befinden sich, ihrer Tiefe entsprechend, in metamorphen Gesteinen. Am häufigsten sind das Gesteine der Grünschieferfazies, aber auch der Subgrünschiefer-, Amphibolit- und sogar Granulitfazies.

Die Gänge bestehen fast ausschließlich aus Quarz, mit bis zu 15 % Karbonaten und wenigen Prozent Sulfiden (vor allem Pyrit, Pyrrhotin oder Arsenopyrit). Gediegen Gold (◘ Abb. 4.12) tritt in Form winziger Körnchen auf, entweder frei zwischen den Quarzkörnern (»Freigold«, »Berggold«) oder als Einschlüsse in den Sulfiden (»unsichtbares Gold«). Selten kommt das »Freigold« auch als größere blech- oder baumförmige Gebilde vor. Durchschnittlich enthält das Gold rund 10 % Silber, manchmal aber auch deutlich mehr (Elektrum). Besonders goldreiche Gänge wurden manchmal als »Bonanza« bezeichnet. Davon abgesehen können im Einzelfall auch Albit, Glimmer, Chlorit, Scheelit, Turmalin, Stibnit, Cinnabarit, diverse Gold-Silber-Telluride, Bismut-, Kobalt-, Uran-, Kupfer-, Blei- oder Zinkminerale in orogenen Quarzgängen vorkommen – in Abhängigkeit von der Tiefe. Es gibt auch orogene Quarzadern ohne Gold, relativ häufig sind zum Beispiel Antimon-Quarzgänge mit Stibnit. Die weitaus meisten Quarzgänge und -adern enthalten leider keine interessanten Minerale.

Die Quarzgänge befinden sich vor allem in den »Scharnieren« (◘ Abb. 4.5c) von seitlich versetzten Segmenten großer Verwerfungen und Scherzonen, mit je nach Temperatur spröder oder plastischer Verformung. Oft sind diese Verwerfungen ursprünglich die Nähte, an denen Terrane an einen Kontinent »angeklebt« wurden. Es gibt aber auch Beispiele in den Faltenachsen von stark deformierten Turbiditen (den Ablagerungen untermeerischer Trübeströme, »*turbidite-hosted gold*«).

In erster Linie ist bei der Metamorphose von Gesteinen freigesetztes Wasser für die Bildung der orogenen Quarzgänge verantwortlich. Bei einer Gebirgsbildung kommt es zur Überschiebung von Gesteinsdecken und dabei zu einer deutlichen Verdickung der Kruste. Die unterschobenen Gesteine befinden

Abb. 4.10 Die Homestake Mine (South Dakota, USA) war eine der größten Goldminen der USA. Die goldhaltigen Quarzgänge sind gut in der Wand des Tagebaus zu sehen. © Rachel Harris / Wikimedia.

Abb. 4.11 Wo viele orogene Goldgänge nebeneinander auftreten, lohnt sich der Abbau im Tagebau. Super-Pit-Goldmine bei Kalgoorlie, Eastern Goldfields des Yilgarn-Kratons, Westaustralien. © Getty Images/iStockphoto.

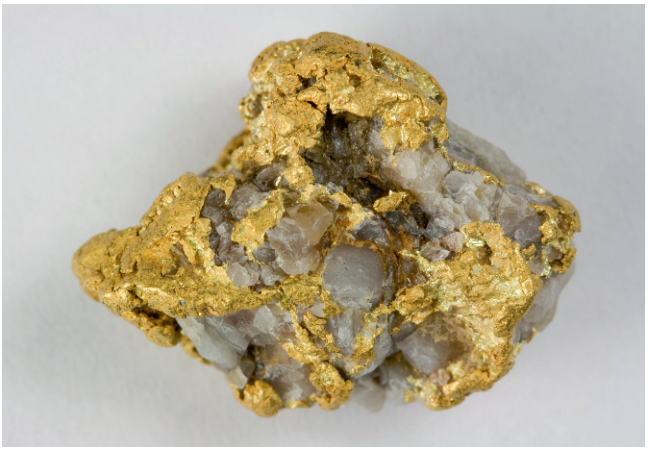


Abb. 4.12 Gediegen Gold auf Quarz, Nevada (USA). © Jeffrey Daly / Fotolia.

sich in zunehmender Tiefe und damit bei einem höheren Druck und einer höheren Temperatur. Daher werden sie zu metamorphen Gesteinen umgewandelt. Viele dieser Reaktionen sind Entwässerungen: Im Gestein werden wasserhaltige (bzw. OH^--haltige) Minerale durch trockenere ersetzt. Das freigesetzte Wasser steigt durch die Kruste auf.

Die Freisetzung von metamorphem Wasser beginnt bereits in geringer Tiefe und setzt sich beim Abtauchen immer weiter fort. Viele dieser Reaktionen hängen eher von der Temperatur ab als vom Druck. Da es immer etwas dauert, bis ein Gestein, das seine maximale Tiefe erreicht hat, auch auf die entsprechende Temperatur erhitzt ist, laufen die Reaktionen zum Teil erst ab, wenn die Hauptphase der Gebirgsbildung bereits vorbei ist. Entsprechend sind die meisten orogenen Quarzadern in einem sehr späten Stadium der Gebirgsbildung entstanden (spätorogen). Weitere Quarzadern können nach der Gebirgsbildung entstehen, wenn das Gebirge gedehnt wird (postorogen).

Das freigesetzte Wasser ist heiß (etwa so heiß wie das Gestein), hat normalerweise einen geringen Salzgehalt und einen etwa neutralen pH. Der Gehalt an CO_2 ist sehr variabel. Wenn Druck und Temperatur erhöht sind (ab einer Tiefe von wenigen Kilometern) sind H_2O und CO_2 beliebig mischbar und natürlich gibt es auch metamorphe Reaktionen, bei denen CO_2 freigesetzt wird. Das Wasser stammt aus einem großen Gesteinsvolumen, aus dem es Gold und andere Stoffe auslaugt. Das Gold geht als $Au(HS)$ und $Au(HS)_2^-$ in Lösung. Der Goldgehalt im Wasser muss nicht besonders hoch sein, wichtiger sind ein fokussierter Wasserstrom und eine effektive Ausfällung. Dabei könnte eine Rolle spielen, dass aus einem CO_2-reichen Fluid beim Aufstieg irgendwann gasförmiges CO_2 aus dem Wasser entmischt. Als weiterer Grund kommt die Reaktion des Fluids mit dem Nebengestein infrage, die Gänge sind oft von einem Alterationshalo (vgl. ▶ Kasten 4.14) umgeben (mit Sulfiden, Karbonaten, Serizit, Chlorit, Albit oder anderen Mineralen, abhängig von der Tiefe). Nach einem dritten Modell (▶ Kasten 4.7) steigt das Wasser extrem schnell auf, bevor es in einer bestimmten Tiefe stecken bleibt und dort abkühlt. Nach dem neusten Modell sind Erdbeben für die Ausfällung von Gold verantwortlich (Weatherley & Henley 2013). Das »seismische Pumpen« von Wasser entlang von aktiven Verwerfungen wurde schon erwähnt. Die Autoren gehen davon aus, dass bei einem Erdbeben während des Aufreißens von Spalten die Druckschwankungen im Fluid so groß sind, dass es bei geringem Druck blitzartig verdampft. Die gelösten Stoffe fallen schlagartig aus und füllen die Spalte mit Quarz, etwas Gold und anderen Mineralen. Der Prozess wiederholt sich, solange sich neue Risse öffnen und Wasser nachströmt.

Zu den jüngsten Goldadern zählen die der Alpen, etwa in den Hohen Tauern und am Monte Rosa. In Europa entstanden weitere orogene Gänge bei der variszischen und kaledonischen Gebirgsbildung.

Sehr effektiv ist auch die Kollision kleiner Terrane (Minikontinente, Inselbögen, Basaltplateaus) mit einer Subduktionszone, weil dabei relativ große Mengen an Sedimenten abtauchen und einer Metamorphose ausgesetzt werden können. Die Terrane werden dabei an den Rand des Kontinents angeschweißt (sogenannte Akkretionsorogene), mit der Überschiebung kleiner Gesteinsdecken oder häufig an einer stark kompressiven Seitenverschiebung. Metamorphes Wasser steigt bevorzugt an der Naht auf und kann dort Quarzgänge abscheiden. Die Subduktion geht anschließend am neuen Kontinentalrand weiter. Im Mesozoikum wurde eine ganze Reihe von Terranen an den Westrand Nordamerikas angeschweißt. Dabei entstanden einige reichhaltige Gangsysteme, darunter Mother Lode (in Kalifornien am Rand der Sierra Nevada). Zeitgleich passierte dasselbe in Ostsibirien und Ostasien. Ebenfalls bei der Akkretion von Terranen, aber bereits im Paläozoikum, entstanden große Goldlagerstätten in Zentralasien (insbesondere im Tian Shan und in Kasachstan) sowie in der Mongolei.

Die weitaus meisten goldhaltigen Quarzgänge (◘ Tab. 4.3) entstanden jedoch bereits im Präkambrium. Die wichtigsten aus dem Archaikum befinden sich in den Kratonen von Kanada, Brasilien und Guyana, Süd-, Ost- und Westafrika, Australien und Indien, und zwar in den Granit- und Grünsteingürteln (»*greenstone-hosted gold*«), die selbst durch Subduktion und wiederholte Kollisionen von Terranen entstanden sind (siehe auch ▶ Kasten 3.12). Die Gänge durchschlagen alle Gesteine, die in diesen Kratonen zu finden sind: Grünschiefer (also metamorphe Basalte), Granite, Bändereisenerze (▶ Abschn. 5.2), Konglomerate, Turbidite. Im Phanerozoikum entstanden weitere Goldadern durch Kollision der ersten Kontinente. Das passierte häufig an Überschiebungen und kompressiven Seitenverschiebungen in Tonsteinen beziehungsweise Schiefern, die auf den Rändern der Kratone lagen (»*slate belt hosted gold*«).

Vermutlich kam in vielen Fällen zur normalen Metamorphose eine zusätzliche Wärmequelle dazu. Mehrere Prozesse wurden vorgeschlagen, die alle kurzfristig zu einem lokalen Aufwallen der Asthenosphäre führen. Eventuell kommt es sogar zur Schmelzbildung. Bei der Kollision zweier Kontinente hängt anfangs die vor der Kollision subduzierte ozeanische Platte noch an einem der beiden Kontinente. Wenn diese abreißt, kommt es zu einer schnellen Hebung und aufgrund der nachströmenden heißen Asthenosphäre zu einer Schmelzbildung. Einen ähnlichen Effekt hat das Abpellen des lithosphärischen Mantels (Delamination). Das kann unter einem Gebirge mit sehr dicker Kruste passieren, weil dann die Unterkruste sehr heiß ist. Eine andere Möglichkeit ist die Subduktion eines Mittelozeanischen Rückens,

Kasten 4.7 Wassergefüllte »mobile Brüche«

Wasser kann nicht nur in offenen Brüchen aufsteigen, es kann den Bruch auch selbst schaffen. Das passiert in geringer Tiefe, wenn Wasser unter Überdruck das Gestein zu einer Brekzie zerbricht. In der mittleren und unteren Kruste kann vermutlich etwas Ähnliches passieren. Das Wasser und die offenen Spalte steigen dabei gemeinsam als eine Art Blase auf (Bons 2001a, Oliver & Bons 2001). Dieser Prozess dürfte eine wichtige Rolle bei der Entstehung von orogenen Goldadern spielen.

In etwa 10–15 km Tiefe ist der Übergang von spröder Verformung der Gesteine zu plastischer Verformung. Bei plastischer Verformung entstehen keine offenen Brüche und das Volumen der wassergefüllten Poren ist sehr klein. Das Wasser in den Poren steht daher unter einem hohen Druck, der etwa dem Druck des Gesteins entspricht (lithostatischer Druck).

Bei einer starken Verformung kann sich dieses Porenwasser zu einer Art Blase ansammeln. Sobald diese eine kritische Größe erreicht hat, beginnt sie aufzusteigen (Abb. 4.13). Der Grund ist der vertikale Druckgradient im Wasser relativ zum Druckgradienten im Gestein: In der Spitze der Blase herrscht ein relativer Überdruck, an ihrem unteren Ende ein relativer Unterdruck. Die Spalte öffnet sich nach oben hin immer weiter, während sie unten wieder geschlossen wird.

Solche aufsteigenden Blasen ermöglichen trotz hohen Gesteinsdrucks die Entwässerung des Gesteins in metamorphen Reaktionen. Der Wasserdruck in den Poren fällt dabei schlagartig ab – und baut sich anschließend durch metamorphe Reaktionen langsam wieder auf.

Die Blase folgt bei ihrem Aufstieg dem Weg des kleinsten Widerstands, was häufig dem Weg entspricht, den bereits frühere Blasen genommen haben. An Unregelmäßigkeiten des Gesteins kann die Blase zeitweise hängen bleiben, bis sie sich mit späteren Blasen zu einer größeren vereinigt, die den Widerstand überwinden kann.

Der Aufstieg dieser Blase ist sehr schnell, in der Größenordnung von 1 m/s, sodass sich das Wasser nicht entsprechend abkühlt und unterwegs nur wenige der gelösten Stoffe ausgefällt werden. Am Übergang zur spröden Verformung

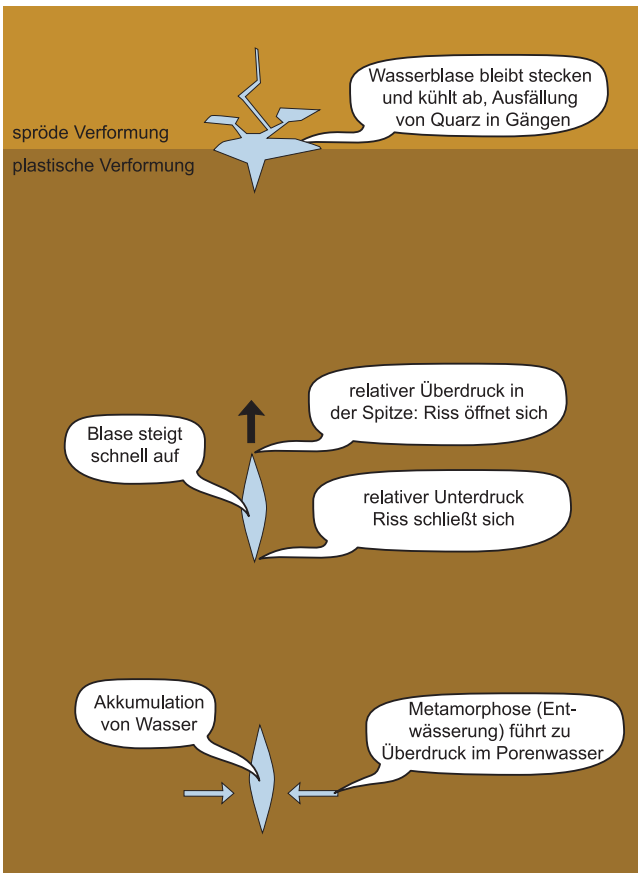


Abb. 4.13 In plastisch deformiertem Gestein können Wasserblasen als »mobile Brüche« mit großer Geschwindigkeit aufsteigen. In der Übergangszone zu spröder Verformung bleiben sie stecken, was zur Abkühlung und Ausfällung von Quarz führt. Inspiriert von Bons 2001a.

▼

könnten diese Blasen dann stecken bleiben. Der Grund sind Risse im Gestein (die aber nicht zwangsläufig miteinander verbunden sind), in denen der Wasserdruck geringer ist. Ein anderer Grund könnte sein, dass die Blase auf ein Gestein trifft, in dem es eher zu einer horizontalen Ausbreitung kommt. In beiden Fällen verliert die Blase den relativen Überdruck in der antreibenden Spitze. Das Wasser fließt nun langsam durch kleine Risse ab, dabei hat es Zeit, abzukühlen und eine große Menge Quarz auszufällen. Das Aufsteigen solcher Wasserblasen kann sich unzählige Male wiederholen. Die Quarzadern können somit langsam immer mächtiger werden.

Nach diesem Modell sind große Quarzgänge nicht der Aufstiegsweg von hydrothermalem Wasser, sondern die Stelle, an der das weiter unten schnell aufgestiegene Wasser stecken geblieben ist. Das Modell erklärt, warum Quarzgänge bevorzugt am Übergang von spröder zu plastischer Verformung beziehungsweise knapp darüber entstehen. Es benötigt zudem deutlich geringere Wassermengen, als es beim langsamen Aufstieg des Wassers der Fall wäre.

Tab. 4.3 Ausgewählte Provinzen mit orogenen Goldgängen und die bereits produzierte Menge in Millionen Unzen. Das Gold vom Nubischen Schild wurde bereits weitgehend in der Frühgeschichte gewonnen. Zusammengefasst nach Goldfarb et al. 2001.

Archaikum	
Barberton-Grünsteingürtel (Kapvaal-Kraton, Südafrika)	>10
Eastern-Goldfields-Superterran (Yilgarn-Kraton, Australien)	90
West-Yilgarn-Superterran (Yilgarn-Kraton, Australien)	18
südliche Superior-Provinz, insbesondere Abitibi-Grünsteingürtel (Kanada)	180
Slave-Provinz (Kanada)	16
Grünsteingürtel im östlichen Dharwar-Block (Indien)	27,6
Grünsteingürtel im Simbabwe-Kraton	17
Rio-das-Velhas-Grünsteingürtel (Minas Gerais, Brasilien, ▶ Kasten 4.8)	30
Proterozoikum	
Birimian-Grünsteingürtel (Ghana, Mali, Guinea, Burkina Faso)	50
Dakota-Segment mit Homestake (USA) (◘ Abb. 4.10)	>40
Nubischer Schild (Ägypten, Sudan, Äthiopien)	100?
Paläozoikum	
Lachlan-Faltengürtel (Australien)	34
südlicher Tian Shan mit u. a. Muruntau (Usbekistan, Kirgisien, Tadschikistan)	50
Ural (Russland)	>28
Mesozoikum	
Sierra Foodhills mit u. a. Mother Lode (USA)	35

wobei in der abtauchenden Platte ein Fenster aufreißt. Alternativ könnte das Zurückrollen der abtauchenden Platte zur Dehnung im Vulkanbogen führen. Im Archaikum dürfte auch regelmäßig ein Manteldiapir unter einer Subduktionszone aufgestiegen sein.

In einigen Fällen sind die Quarzgänge nicht nur durch metamorphe Fluide entstanden, magmatische Fluide können ebenfalls eine Rolle spielen. In der Umgebung sogenannter Goldporphyre (▶ Abschn. 4.4.2) sind sie sogar fast ausschließlich durch magmatische Fluide entstanden. Leider ist das den Quarzgängen nicht einfach anzusehen und die Unterscheidung von orogenen und »*intrusion-related*« Quarzgängen ist kaum möglich. Tatsächlich können beide Typen gleichzeitig entstehen, schließlich kann es bei den eben genannten Prozessen, die zu einer verstärkten Metamorphose führen, auch zur Schmelzbildung kommen.

4.3 Epithermale Gold- und Gold-Silber-Lagerstätten

Dieser Abschnitt behandelt Lagerstätten, die relativ oberflächennah (in 50–1000 m Tiefe) im Zusammenhang mit Vulkanismus entstehen (◘ Abb. 4.15). In erster Linie geht es dabei um die sauren und wasserreichen Magmen der Subduktionszonen. An der Erdoberfläche können sich diese Hydrothermalsysteme durch heiße Quellen, Geysire, Fumarolen oder saure Kraterseen bemerkbar machen, manchmal wird in einem Vulkankrater auch elementarer Schwefel abgeschieden. Die Temperatur des verantwortlichen Wassers kann entgegen der ursprünglichen Bedeutung von »epithermal« (▶ Kasten 4.2) sehr unterschiedlich sein: Typisch ist die Spanne zwischen 160 und 270 °C, es gibt aber auch Fälle mit mehr als 300 °C. Epithermale Lagerstätten haben ein kleines Volumen, aber dafür einen sehr hohen Erzgrad, insbesondere was Gold und Silber angeht. Außerdem kommen Kupfer, Blei, Zink, Arsen, Antimon, Selen, Tellur (es gibt sogar Vorkommen, die vorwiegend Telluride enthalten), Quecksilber und andere Metalle vor.

Generell werden zwei unterschiedliche Typen unterschieden: hochsulfidierte und niedrigsulfidierte epithermale Systeme (◘ Tab. 4.4, ◘ Abb. 4.16). Das bezieht sich vor allem darauf, ob der Schwefel im Fluid überwiegend oxidiert (SO_2, SO_4^{2-}, HSO_4^-) oder überwiegend reduziert (H_2S, HS^-) ist. Beide Typen unterscheiden sich nicht nur in den ausgefällten Mineralen, sondern auch in der Art, wie das Nebengestein alteriert wird (Cooke & Simmons 2000, Hedenquist et al. 2000, Sillitoe & Hedenquist 2003, Heinrich 2005). Zwischen den beiden Endgliedtypen gibt es auch mittelsulfidierte Fluide.

Hochsulfidierte epithermale Lagerstätten gibt es vor allem entlang der Subduktionszonen. Wichtige Beispiele sind El Indio (Chile), Pueblo Viejo (Dominikanische Republik), Pascua-Lama (Chile, Argentinien), Yanacocha (Peru), Goldfield (Nevada, USA), Lepanto (Philippinen), Chelopech (Bulgarien) und Bor (Serbien).

Kasten 4.8 Minas Gerais

Gold, Diamanten, Aquamarin, Topas und Turmalin – in der brasilianischen Provinz Minas Gerais (übersetzt: »allgemeine Minen«) fehlt es wahrlich nicht an Kostbarkeiten. In der Mitte des 16. Jahrhunderts drangen die ersten portugiesischen Expeditionen in diese Region ein, doch lange blieb es nur bei sporadischen Funden und einer geringen Besiedlung. Das änderte sich schlagartig zu Beginn des 18. Jahrhunderts, als es zu einem regelrechten Goldrausch kam. Prachtvolle Barockstädte schossen wie Pilze aus dem Boden und eine davon, Ouro Preto (übersetzt: »schwarzes Gold«), entwickelte sich zeitweise zur reichsten Stadt Amerikas (Abb. 4.14). Ein Jahrhundert lang spielte das Gold von Ouro Preto eine ähnliche Rolle wie zuvor das Silber von Potosí, es bildete regelrecht die Weltwährung. Im 19. Jahrhundert ging die Förderung dann stark zurück.

Bei den Lagerstätten handelt es sich um orogene Quarzgänge und die daraus gebildeten Seifenlagerstätten. Im Vergleich zu anderen orogenen Goldlagerstätten, die später in Australien, Kalifornien und Sibirien gefunden wurden, haben wir es hier allerdings nur mit einer mittelgroßen Lagerstätte zu tun. Der Name »schwarzes Gold« rührt von der häufigen Schwarzfärbung der Oberfläche durch Eisenhydroxide her. Wir befinden uns in einem Grünsteingürtel, in dem es auch Bändereisenerze gibt.

Die Quarzgänge entstanden im späten Proterozoikum während der Brasiliano-Gebirgsbildung, als der São-Fransisco-Kraton mit dem Kongo-Kraton kollidierte. Genauer gesagt entstanden sie erst nach der Gebirgsbildung, als das Gebirge stark gedehnt wurde (Chauvet et al. 2001) und regelrecht auseinander floss, was als Orogenkollaps bezeichnet wird. Dabei rutschen zuvor überschobene Decken zum Teil ein Stück zurück. Innerhalb der Decken, die hier vor allem aus metamorphen Sedimenten bestehen, kam es durch Dehnung zur Bildung von Rissen, die mit Quarz gefüllt wurden.

Während derselben Gebirgsbildung entstanden auch zahlreiche Pegmatite, viele davon enthalten Edelsteine. Es handelt sich um die weltweit größte Ansammlung von Edelsteinpegmatiten, aus denen schon mehrere Millionen Karat an Beryll, Chrysoberyll, Topas und Kunzit gefördert worden sind. Zwei Kimberlite, die für die Diamanten verantwortlich sind, folgten erst in der Kreidezeit (mehr dazu in *Edelsteine*, Neukirchen 2012).

Abb. 4.14 Die Goldstadt Ouro Preto in Minas Gerais, Brasilien. © Rosino.

Abb. 4.15 Provinzen mit orogenem Gold (nach Goldfarb et al. 2001) und wichtige epithermale Gold-Silber-Lagerstätten. Orogenes Gold findet sich vor allem in den Grünsteingürteln der archaischen Kratone (den ältesten »Kernen« der Kontinente) und an proterozoischen Kollisionszonen. Die wichtigsten jüngeren Vorkommen sind am Westrand Nordamerikas, in Ost- und Zentralasien. In Europa gibt es kleinere Vorkommen im Zusammenhang mit der alpidischen, variszischen und kaledonischen Gebirgsbildung. Epithermale Lagerstätten sind meist sehr jung und vor allem entlang der aktiven Subduktionszonen zu finden.

Tab. 4.4 Unterschiede von hoch- und niedrigsulfidierten epithermalen Systemen.

	hochsulfidiert	niedrigsulfidiert
Herkunft des Fluids	magmatisches Fluid	überwiegend erhitztes Grundwasser
Fluideigenschaften	oxidiert, sehr sauer	reduziert, neutral
Alteration	Kaolinit, Pyrophyllit, Alunit (fortgeschrittene Argillisierung) entfernt: Zone mit Illit	Serizit (oder Illit), Adular
Ort der Mineralisierung	versprengt im Gestein, seltener Adern	Adern, Gänge, manchmal versprengt
Gangart	Quarz, Baryt, Alunit	Quarz, Chalcedon, Adular, Kalzit, Baryt
Erz	Pyrit, Gold, Elektrum, Enargit, Fahlerze, Covellin, Chalkopyrit, Telluride, Selenide	Pyrit, Gold, Elektrum, Arsenopyrit, Sphalerit, Galenit, Fahlerze, Pyrargyrit, Akanthit, Cinnabarit, Telluride, Selenide

Die hochsulfidierten Fluide sind eher oxidiert. Es handelt sich um das magmatische Fluid, das von den Andesit- oder Granitmagmen abgegeben wird. Häufig entstehen diese Systeme im Zusammenhang mit Kupferporphyren. Relativ tief trennt sich aus dem dampfähnlichen Fluid eine salzreiche flüssige Sole, dabei werden Gold, Silber, Kupfer, Arsen und andere Metalle sowie CO_2, SO_2 und so weiter im Dampf angereichert – mehr dazu erfahren wir im folgenden Abschnitt im Zusammenhang mit Kupferporpyhren (▶ Abschn. 4.4). Beim weiteren Aufstieg zieht sich der überkritische »Dampf« zu flüssigem heißen Wasser zusammen, das normalerweise relativ salzarm, aber reich an SO_2 ist. Ein Teil des SO_2 verbindet sich mit Wasser zu Schwefelsäure, zusätzlich bildet sich auch etwas Salzsäure. Das abkühlende Fluid wird dadurch auf dem Weg zur Erdoberfläche immer saurer und aggressiver. Die Säure greift im Gestein die Feldspäte und andere Minerale an und wandelt diese in Tonminerale und andere Minerale um. Diese Alteration wird als Argillisierung bezeichnet (siehe ▶ Kasten 4.14). Erst entsteht Illit (ein Tonmineral), bei fortgesetzter Alteration bilden sich Kaolinit, Pyrophyllit und Alunit. Diese Alteration neutralisiert die Säure wieder. Doch je weiter die Alteration fortgeschritten ist, desto weniger Säure wird neutralisiert und desto saurer wird das Wasser: Typisch ist ein pH zwischen 1 und 3. Bei sehr niedrigem pH kann sogar Aluminium gelöst und abgeführt werden, im Extremfall bleibt nur noch ein poröses, quarzreiches Gestein zurück, das im Englischen als »*vuggy silica*« bezeichnet wird. Dieses aggressive Fluid entspricht dem Dampf von Hochtemperatur-Fumarolen in manchen Vulkankratern.

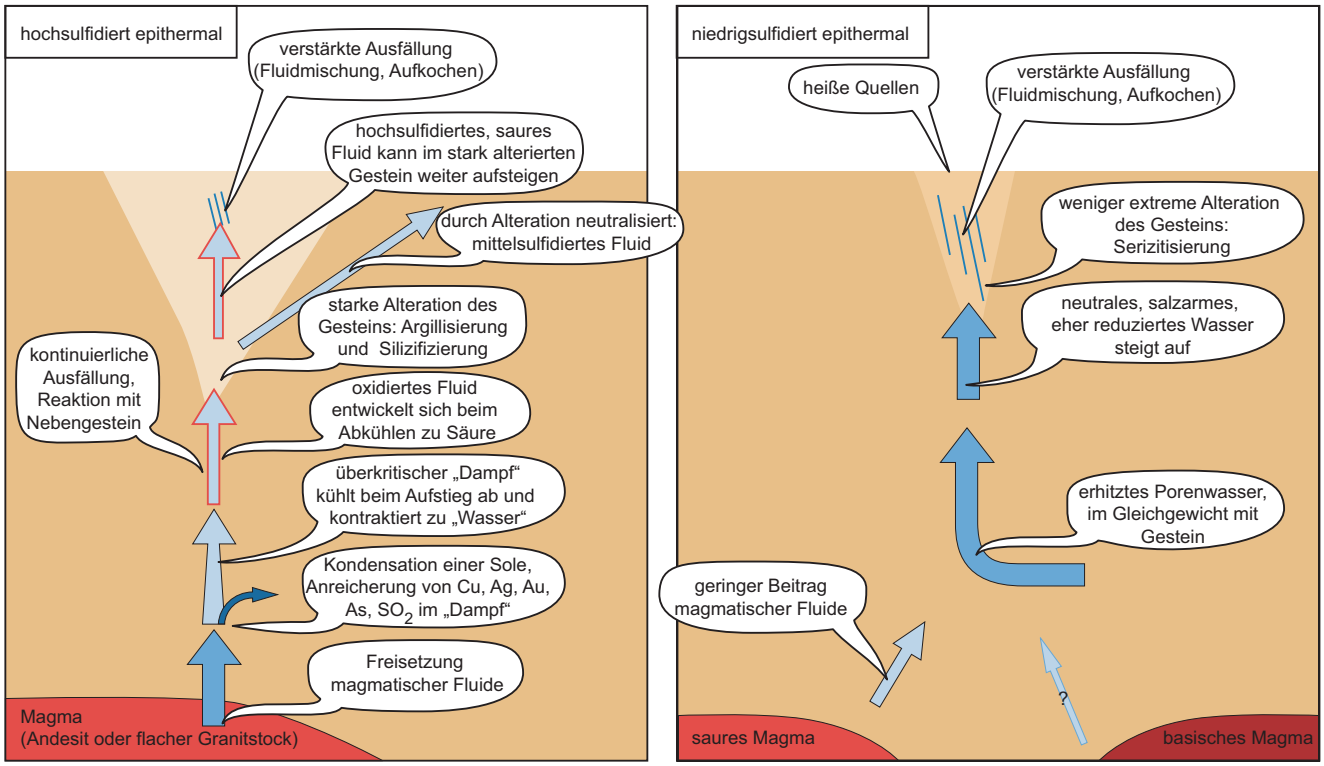


Abb. 4.16 Schematische Darstellung der Herkunft und Weiterentwicklung hydrothermaler Fluide bei hoch- und niedrigsulfidierten epithermalen Systemen. Die Ausfällung von Gold und Silber erfolgt in beiden Fällen vor allem nahe der Erdoberfläche.

Gold ist in diesem Fluid vor allem als $AuCl_2^-$ und AuHS gelöst. Nachdem die Argillisierung weit fortgeschritten ist, ermöglicht der niedrige pH einen Transport selbst in relativ kühlem Wasser. Nach einer geringen Ausfällung durch einfache Abkühlung während des Aufstiegs fällt Gold verstärkt nahe der Erdoberfläche aus (mikroskopisch kleine Körnchen zusammen mit Pyrit, Quarz, Alunit, Baryt). Der Auslöser ist entweder eine Vermischung des Wassers mit Grundwasser oder das Aufkochen durch den Druckabfall kurz vor dem Austritt an einer Quelle. Das passiert manchmal in kleinen Adern, häufiger versprengt in Gesteinsporen.

Neben Gold können auch andere Metalle antransportiert und ausgefällt werden, vor allem Silber, Kupfer und Arsen. Der Silbergehalt des Golds nimmt nach unten hin zu und die Goldkörner gehen in die Gold-Silber-Legierung Elektrum über. Im tieferen Bereich nimmt der Kupfergehalt zu und der Goldgehalt wird immer geringer. Typisch sind Kupfer-Arsen-Minerale wie Enargit und Fahlerze, außerdem Covellin und Chalkopyrit. Die genaue Zusammensetzung hängt natürlich auch vom Metallgehalt des Magmas ab und davon, was das Wasser unterwegs bereits verloren hat. In diesen Systemen verändert sich die Zusammensetzung des ankommenden Wassers ständig und damit auch, welche Minerale ausgefällt werden. In größerer Tiefe finden sich stattdessen Kupfer-(Gold-Silber-)Adern, die auch als »Kordilleren-Typ polymetallische Adern« bezeichnet werden. Sie enthalten überwiegend Enargit und Fahlerze (▶ Kasten 4.9).

Dringt das hochsulfidierte Wasser in noch nicht alterierte Gesteine ein, wird die Säure teilweise neutralisiert, es entstehen **mittelsulfidierte** Gänge, deren Mineralogie zwischen den beiden Haupttypen steht. Hierzu zählen große Silberlagerstätten wie Fresnillo (Zacatecas, Mexiko) und San Cristóbal (Bolivien) und einige große Gold-Silber-Lagerstätten wie Guanajuato, Pachuca-Real del Monte, Tayoltita (alle Mexiko), Tonopah, Comstock Lode (Nevada, USA), Creede (Colorado, USA), Baguio (Philippinen) und Rosia Montana (Rumänien).

Kommen wir zum zweiten Typ, den **niedrigsulfidierten** Systemen. Bei diesen ist das hydrothermale Wasser überwiegend vom Magma erhitztes Grundwasser, also ursprünglich Regenwasser, das in den Gesteinsporen mit dem Gestein in einem Gleichgewicht stand. Dazu kommen kleine Mengen von magmatischem Dampf (einschließlich CO_2, SO_2, NaCl), die sich in das Wasser gemischt haben. Das Wasser hat ungefähr einen neutralen pH, üblicherweise einen geringen Salzgehalt und der Schwefel ist überwiegend reduziert. Das Wasser von heißen Quellen, wie sie in der Umgebung vieler aktiver Vulkane zu finden sind, gehört meistens zu diesem Typ.

Gold ist vor allem als Au(HS) gelöst (◘ Abb. 4.17). Gold oder Elektrum wird ausgefällt, wenn das Wasser mit oberflächennahem Grundwasser vermischt wird, oder weil beim Aufstieg H_2S entgast – insbesondere wenn das Wasser durch den geringeren Druck aufkocht. Diesmal passiert das häufiger innerhalb von Adern und Gängen (Páez et al. 2011). Diese enthalten vor allem Chalcedon und Quarz, manchmal auch Kalzit, Adular (Feldspat), Illit (Tonmineral) oder Baryt. Auch diesmal ist Pyrit das häufigste Sulfid. Kupfer ist nur in geringer Menge vorhanden (Fahlerze, Chalkopyrit). Stattdessen kommen Arsenopyrit (FeAsS), Galenit (Bleiglanz, PbS), Sphalerit (Zinkblende, ZnS) und manchmal Cinnabarit (Zinnober, HgS) vor. Auch Silberminerale wie Pyrar-

Kasten 4.9 Kordilleren-Typ polymetallische Adern

Rund um einen Kupferporphyr sind häufig zahlreiche Adern und Gänge entstanden, die eine Vielzahl von Metallen enthalten, darunter Cu, Ag, Au, As, Sb, Hg, Te, Zn, Pb, Mn. Sie enthalten neben Sulfiden vor allem sogenannte Sulfosalze (Verbindungen mit AsS_3^{3-} oder SbS_3^{3-}) wie Enargit oder Fahlerze. Es handelt sich um den tieferen Teil der hoch- bis mittelsulfidierten epithermalen Systeme.
Häufig gibt es eine Zonierung mit zunehmender Entfernung vom Porphyrstock, weil sich die Fluide auf ihrem Weg durch Abkühlung, Ausfällung und Alteration des Nebengesteins verändern. Eine typische Abfolge wäre eine kupferreiche Zone im Zentrum, umgeben von Pb-Zn, umgeben von Au-Ag-As (Sillitoe 2010).

Aber auch intern sind die Adern zoniert und spiegeln die weiträumige Zonierung im kleinen Maßstab wieder. Dies zeigt, dass sich das Hydrothermalsystem im Laufe seines Lebens veränderte. Untersuchungen von Flüssigkeitseinschlüssen aus einer zonierten Ader von Morococha (Peru) haben gezeigt, dass Zonen der Ader sich in chronologischer Reihenfolge bei immer geringerem Druck bildeten: Das »Teleskoping« der Zonen in eine einzige Ader entstand demnach durch die gleichzeitige Erosion des überlagernden Gesteins um mehrere Kilometer (Catchpole et al. 2011).

gyrit (Ag_3SbS_3), Akanthit (Silberglanz, Ag_2S), Naumannit (Ag_2Se) und gediegen Silber treten auf.

Niedrigsulfidierte epithermale Lagerstätten sind weit verbreitet, einige Beispiele für besonders große Lagerstätten sind Ladolam (Papua-Neuguinea), Baley (Russland), Cripple Creek (Colorado, USA), Hishikari (Japan), Emperor (Fiji), Cerro Vanguardia, Esquel (Argentinien) und El Peñón (Chile). Zu diesem Typ zählen auch viele der goldreichen »Bonanzas« (einzelne Quarzgänge, die mehr als 30 t Gold enthalten), wobei sich die meisten Beispiele in Nevada befinden.

Hoch- und niedrigsulfidierte Adern kommen eher selten gemeinsam vor (ein Beispiel ist Bodie in Kalifornien, ◘ Abb. 4.18). Während hochsulfidierte Systeme typisch für Subduktionszonenvulkane sind, entstehen niedrigsulfidierte Adern eher bei einer starken Dehnung. Das kann im Backarc einer Subduktionszone oder in einem gedehnten Vulkanbogen sein, manchmal auch in anderen tektonischen Situationen (Sillitoe & Hedenquist 2003). Oft begleiten sie einen bimodalen Vulkanismus mit sowohl basischen als auch sauren Magmen und es könnte sein, dass die basischen Magmen einen Teil des Schwefels und eventuell auch der Metalle beigetragen haben. Es gibt auch niedrigsulfidierte Adern im Zusammenhang mit alkalinem Vulkanismus, die ausnahmsweise eher durch magmatische Fluide entstanden sind. Weil sie leicht durch Erosion verloren gehen, sind die meisten epithermalen Gold- und Silberlagerstätten geologisch jung und an aktiven Subduktionszonen zu finden.

Bevor wir uns den Kupferporphyren zuwenden, lohnt ein Blick auf Quecksilberlagerstätten (▶ Kasten 4.10) und auf die Vorkommen von gediegen Kupfer am Oberen See (▶ Kasten 4.11).

4.4 Kupferporphyr

Etwa drei Viertel des weltweit produzierten Kupfers, die Hälfte des Molybdäns, ein Fünftel des Golds und nahezu alles Rhenium und Selen stammen aus Kupferporphyren (zum Begriff siehe ▶ Kasten 4.12). Dabei handelt es sich um gigantisch große Lagerstätten (◘ Abb. 4.21). Sie weisen zwar nur einen geringen Erzgrad auf – typische Werte sind 0,5–1,5 % Kupfer (häufig unter 1 %), 0–0,04 % Molybdän, 0–1,5 g/t Gold sowie etwas Silber, Rhenium, Palladium, Tellur, Selen, Bismut, Zink, Blei, Arsen, Antimon –, aber wir haben es hier mit gewaltigen Volumen in der Größenordnung von Dutzenden Kubikkilometern zu tun (Sillitoe 2010). Der

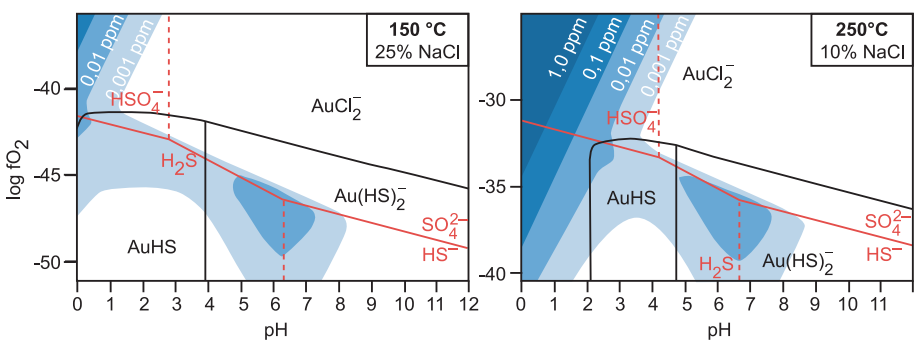


Abb. 4.17 Die Löslichkeit von Gold hängt stark von der Temperatur, vom pH-Wert und vom Sauerstoffgehalt (hier als fO_2) des Wassers ab. Die Grafik zeigt in Blau die Löslichkeit bei zwei ausgewählten Temperaturen, zusammen mit den jeweils vorherrschenden Komplexen. Die Redoxreaktion zwischen Sulfat und Sulfid (rot) puffert den Sauerstoffgehalt im abkühlenden Wasser. Nach Cooke et al. 2000.

Abb. 4.18 Nach Entdeckung der epithermalen Golderze wuchs Bodie innerhalb weniger Jahre zu einer der größten Städte Kaliforniens heran. Der Goldrausch hielt ein paar Jahrzehnte an. Heute ist die Geisterstadt eine Touristenattraktion. © Tom Hilton.

Kasten 4.10 Quecksilber und Zinnober von Almadén

Quecksilber ist das einzige Metall, das unter Normalbedingungen flüssig ist. Elementares Quecksilber kommt tatsächlich in der Natur in Form kleiner Tröpfchen vor: Gediegen Quecksilber ist das einzige flüssige Mineral (◘ Abb. 4.19). Das wichtigste Quecksilbermineral ist jedoch das Quecksilbersulfid Cinnabarit (Zinnober). Gediegen Quecksilber entsteht in der Oxidationszone aus Cinnabarit.

Quecksilber ist das flüchtigste Metall und in hydrothermalen Systemen geht es häufig verloren. So gibt es heiße Quellen mit einem hohen Quecksilbergehalt und in Vulkangebieten wird an Fumarolen quecksilberhaltiger Dampf freigesetzt. Wenn es in epithermalen Systemen zu einer nennenswerten Kristallisation von Cinnabarit kommt, dann passiert das relativ nahe der Erdoberfläche. Manchmal tritt Quecksilber zusammen mit Antimon- oder Arsenmineralen (Stibnit, Realgar, Auripigment) auf. Typisch ist eine Imprägnation der Poren eines Sandsteins oder in anderen porösen Gesteinen, im Sinter von heißen Quellen oder in Verdrängungslagerstätten wie Carlin-Typ (▶ Abschn. 4.11).

Die größte Quecksilberlagerstätte der Welt ist Almadén (Spanien), ein Drittel alles jemals geförderten Quecksilbers kam von hier. Die Region besteht aus Sedimenten wie Sandsteinen und Tonsteinen (Ordovizium bis Devon), die später während der variszischen Gebirgsbildung verfaltet und zu metamorphen Gesteinen umgewandelt wurden. Während der Sedimentation kam es zu Vulkanismus (Alkalibasalte, Vulkanbrekzien), in deren Zusammenhang sich hydrothermale Systeme ausbildeten. Ob das Quecksilber dabei aus den

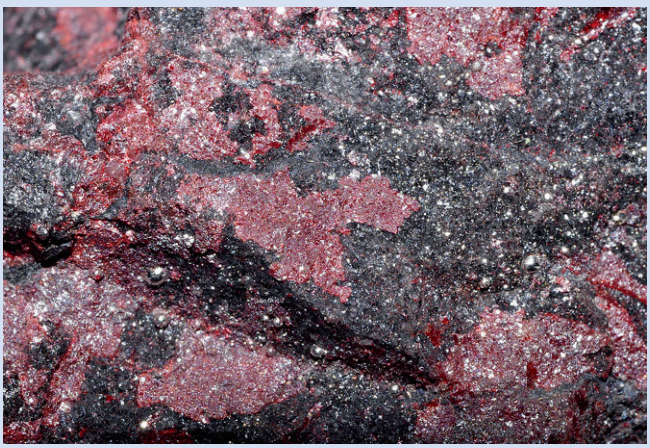


Abb. 4.19 Tröpfchen von gediegen Quecksilber auf Zinnober. © Parent Géry / Wikimedia.

▼

Magmen oder aus älteren Sedimenten stammt, ist nicht geklärt (Hall et al. 1997, Saupé & Arnold 1992).
Bei mehreren kleinen Lagerstätten rund um Almadén kommt Cinnabarit in Adern innerhalb der Vulkangesteine vor. Die meisten und größten Lagerstätten befinden sich in einer bestimmten Schicht aus Quarzit (metamorpher Sandstein), dessen Poren mit Cinnabarit imprägniert sind. Möglicherweise begann das bereits während der Ablagerung im noch nicht verfestigten Sand, indem sich an heißen Quellen austretendes Wasser mit Meerwasser vermischte. Während der variszischen Gebirgsbildung wurde der Cinnabarit zum Teil remobilisiert und in Adern zusammen mit Baryt und Dolomit erneut ausgefällt. Neben Cinnabarit kommen auch Tröpfchen von gediegen Quecksilber vor. Zum Teil tropfte das Quecksilber sogar aus den Stollenwänden.
Um Quecksilber aus Cinnabarit zu gewinnen, wird dieser geröstet. Bei rund 350 °C oxidiert er zu SO_2 und Quecksilberdampf, den man früher in gekühlten Keramikrohren kondensierte. Der Abbau begann vermutlich in der frühen Antike. Der zinnoberrote Cinnabarit diente als Farbpigment. Schon Plinius der Ältere schrieb, der Zinnober von Almadén sei am besten geeignet, um zeremonielle Roben zu färben. Im 16. Jahrhundert pachteten die Fugger die Minen und profitierten vom hohen Quecksilberbedarf in der Silbergewinnung in Südamerika, bevor die Lagerstätte Huancavelica in Peru entdeckt wurde. Aufgrund des Risikos einer Quecksilbervergiftung wollte kaum jemand freiwillig in den Minen arbeiten, daher wurden Gefangene zur Zwangsarbeit eingesetzt. Im 19. Jahrhundert ermöglichten neue Technologien einen sichereren Abbau. Aufgrund des geringen Quecksilberpreises wurden die Minen im Jahr 2000 stillgelegt.
In Europa gibt es zwei weitere große Lagerstätten. In Idrija (Slowenien) befindet sich Cinnabarit in einer SEDEX-Lagerstätte (▶ Abschn. 4.17) vor allem in Kalksteinen. In der Toskana (Italien), insbesondere am Monte Amiata, haben heiße Quellen im Zusammenhang mit dem jungen Vulkanismus Cinnabarit in Sandstein, Kalkstein und Vulkaniten abgelagert. Erwähnenswert sind auch Vorkommen von Silber und Quecksilber in sauren Vulkaniten am Moschellandsberg und am Stahlberg (Rheinland-Pfalz), wo Cinnabarit zusammen mit Mineralen wie Moschellandsbergit (Ag_2Hg_3) auftritt.

Kasten 4.11 Gediegen Kupfer vom Oberen See

Auf der Keweenaw-Halbinsel am Lake Superior (Michigan, USA) gibt es ein besonderes Vorkommen von Kupfer in Basalten. Der oberste Teil der jeweiligen übereinander liegenden Basaltströme ist zu Brekzien zerbrochen und reich an Gasblasen. In diesen wurden durch hydrothermale Lösungen gediegen Kupfer (◘ Abb. 4.20), Chlorit, Epidot, Zeolithe, Apophyllit, Prehnit, Pumpellyit, Quarz und Kalzit ausgefällt. Das Kupfer kam in Form filigraner Bäumchen und massiger Klumpen, die zum Teil Hunderte Tonnen wogen, vor. Bei dem Wasser handelte es sich möglicherweise um meteorisches Wasser, das in den Sedimenten des Grabensystems Salze aufgelöst und Kupfer ausgelaugt hatte (Brown 2006). Weitere spektakuläre Stufen von gediegen Kupfer gibt es in der Nähe in einem Tonstein, insbesondere in der White Pine Mine.

Abb. 4.20 Gediegen Kupfer aus der Caledonia Mine, Michigan, USA. © F. Neukirchen.

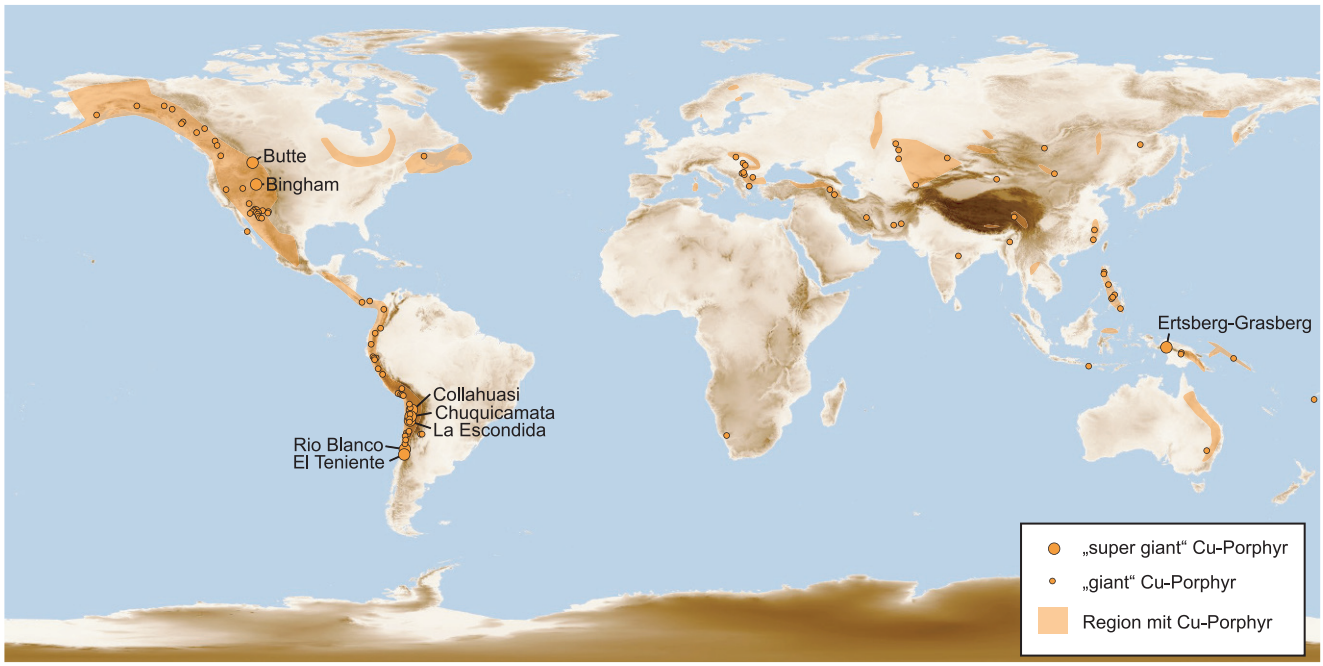


Abb. 4.21 Karte der größten Kupferporphyr-Lagerstätten. Die meisten befinden sich entlang des »Feuergürtels« rund um den Pazifik. Es gibt mehr als 200 »Riesen« (mehr als 2 Mt Kupfer oder mehr als 100 t Gold) und ein Dutzend »Superriesen« (mehr als 24 Mt Kupfer oder mehr als 1200 t Gold). In Chile findet sich die größte Konzentration an Kupferporphyren, die das Land mit etwa einem Drittel der Weltproduktion zum größten Kupferproduzenten machen. In den orange hinterlegten Regionen kommen weitere kleinere Kupferporphyre vor. Vereinzelt gibt es auch Vorkommen außerhalb dieser Regionen. Zusammengestellt nach: World Minerals Project, Geological Survey of Canada.

Abbau lohnt sich trotz geringem Erzgrad, weil riesige Mengen relativ kostengünstig im Tagebau gefördert werden können. Mit mehreren Kilometern Durchmesser und einer Tiefe von mehr als einem Kilometer sind Chuquicamata (Chile) und Bingham (USA) die größten und tiefsten von Menschen gegrabenen Löcher (◘ Abb. 4.22, ◘ Abb. 4.23). Die kupferreichste Lagerstätte ist El Teniente (Chile) mit 94 Mt Kupfer, das in 12 Gt Erz steckt (◘ Abb. 4.24). Zu den produktivsten zählt derzeit La Escondida (Chile). In manchen Kupferporphyren ist Gold oder Molybdän so bedeutend, dass nach den jeweils ökonomisch wichtigsten Metallen eine Einteilung in Cu-, Cu-Mo-, Mo-Cu-, Cu-Au- und Cu-Au-Mo-Porphyre gemacht wird. Alle anderen Metalle fallen nur als Nebenprodukt an, sind aber zum Teil trotzdem von wirtschaftlicher Bedeutung. Ein weiteres wichtiges Nebenprodukt, das in riesigen Mengen bei der Kupferverhüttung anfällt, ist Schwefelsäure.

Die meisten Kupferporphyre befinden sich entlang des »Feuergürtels« rund um den Pazifik. Tatsächlich handelt es sich um magmatisch-hydrothermale Systeme im Zusammenhang

Kasten 4.12 Porphyr und Kupferporphyr

Der Begriff »Kupferporphyr« ist leider ziemlich unglücklich gewählt, da dieser so gut wie nichts mit einem Porphyr zu tun hat. Als Porphyr bezeichnet man Vulkangesteine, die große Kristalle (»Einsprenglinge«) in einer feinen Grundmasse enthalten. Üblicherweise wuchsen die Kristalle bereits, als das Magma in einer Magmakammer abkühlte. Bei einem Vulkanausbruch erstarrte die ausgeflossene Restschmelze rasch und bildete die feinkörnige Grundmasse. Typische Einsprenglinge sind Quarz (vor allem in Rhyolith, »Quarzporphyr«), Feldspat (z. B. in Phonolith) oder Feldspatvertreter (Nephelin, Leucit usw. in Nephelinit, Tephrit usw.). Manche als Quarzporphyr bezeichnete Gesteine sind aus Glutwolken abgelagerte Bims- und Ascheschichten (Ignimbrit), die noch heiß waren und zu einem festen Gestein verschweißt wurden. Das Gesteinsglas, aus dem Bims und Asche bestanden, ist im Laufe der Zeit zu feinkörnigen Mineralen auskristallisiert.

Ein Kupferporphyr hingegen ist kein Vulkangestein, sondern eine hydrothermale Vererzung in der obersten Zone eines Plutons beziehungsweise eines fingerförmigen »Stocks« (Granit, Granodiorit, Monzonit usw.) und dessen Nebengesteins. Das sulfidhaltige und stark alterierte Gestein kann dem Aussehen nach entfernt an einen Porphyr erinnern.
Manchmal gibt es auch bei einem Pluton größere »Einsprenglinge« zwischen den grobkörnigen Mineralen. Insbesondere der Kalifeldspat ist in manchen Graniten wesentlich größer als Quarz und Plagioklas. Dieses Gefüge wird als »porphyritisch« bezeichnet. Die Kalifeldspate sind nicht vor den anderen Mineralen kristallisiert, ihre Größe ist eine Folge von schnellem Wachstum bei langsamer Nukleation. Auch manche Kupferporphyrstöcke haben ein porphyritisches Gefüge mit großem Kalifeldspat oder großer Hornblende.

Abb. 4.22 Kupferporphyre haben zwar einen geringen Erzgrad, dafür aber ein riesiges Volumen. Der Tagebau von Chuquicamata (Chile) ist 4,3 km lang, 3 km breit und etwa 1000 m tief. Das System besteht aus mehreren Granitstöcken. Längs durch den Tagebau verläuft eine große Seitenverschiebung. © James Byrum.

Abb. 4.23 Luftbild der Bingham Canyon Mine (Utah, USA). © PhotoQ / Wikimedia.

mit dem Magmatismus der Subduktionszonen. Allerdings geht es hier nicht um Vulkane, sondern um »Granitstöcke«, kleine fingerförmige Intrusionen (◘ Abb. 4.27) mit typischerweise 1–2 km Durchmesser, die von einem wesentlich größeren Granitpluton (I-Typ-Granit beziehungsweise Granodiorit, Diorit, Monzonit) aufragen, aber in einer Tiefe von 1–3 km stecken geblieben sind. Sie sind von einer großen Zone mit extrem stark alteriertem Nebengestein umgeben. Die Erzminerale – primäre Bildungen sind vor allem Pyrit, Chalkopyrit und Bornit – befinden sich in der Spitze des Granitstocks und im benachbarten alterierten Nebengestein, und zwar in kleinen Äderchen, die das Gestein kreuz und quer durchschneiden, sowie versprengt in ehemaligen Poren (▶ Kasten 4.13). Nach außen und nach unten nimmt der Erzgrad kontinuierlich ab. Manchmal ist auch das

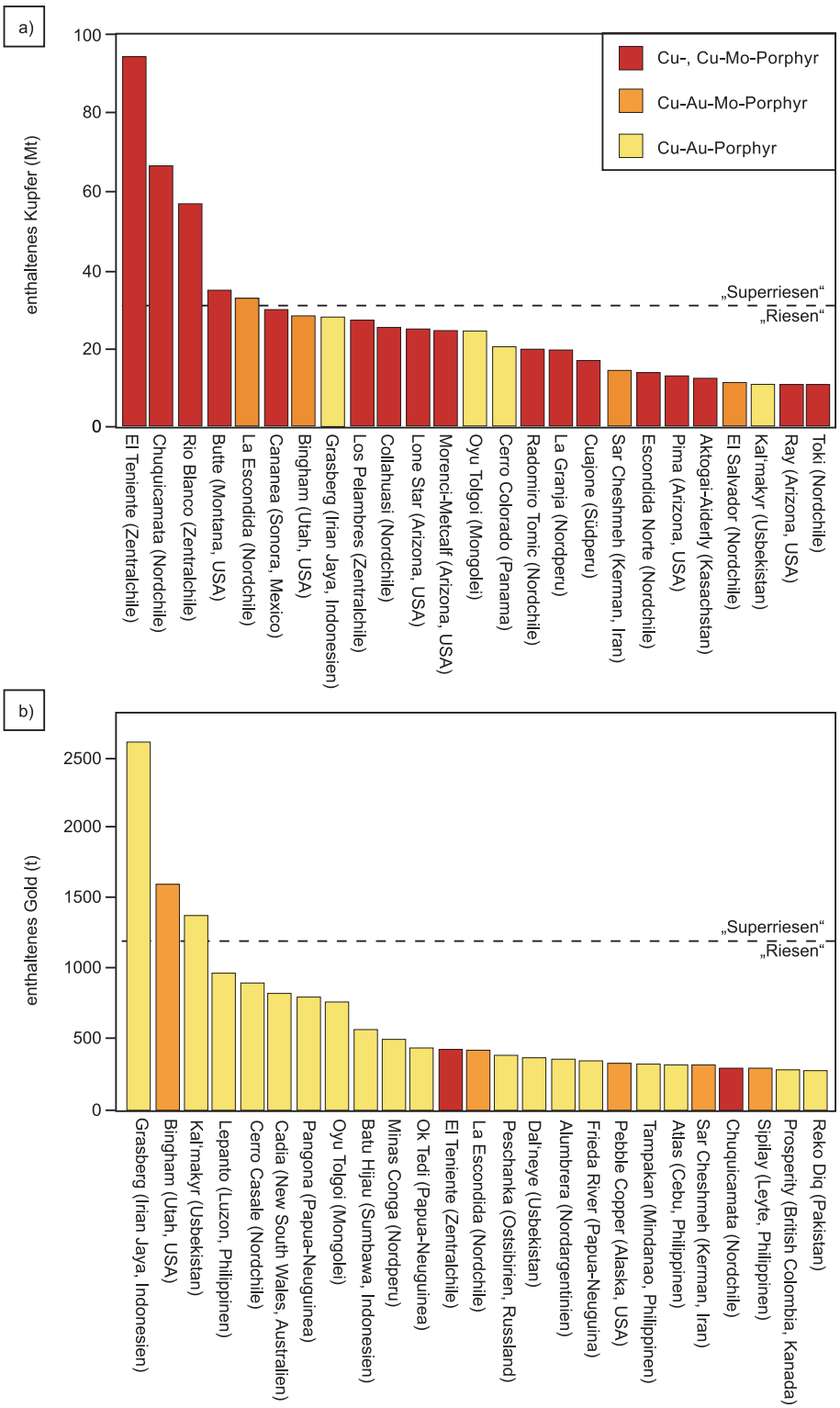


Abb. 4.24 Die weltweit größten Kupferporphyre hinsichtlich ihres Kupfergehalts (a) und ihres Goldgehalts (b). In ihrem Erzgrad und der Gesamtmenge des Erzes unterscheiden sie sich stark. Nach Cooke et al. 2005.

Kasten 4.13 Stockwerk, massive und versprengte Erze

Wenn im Zusammenhang von Lagerstätten von Stockwerk (engl. *stockwork* oder *stringer zone*) die Rede ist, hat dies nichts mit einer Etage zu tun. Gemeint ist ein fein verästeltes Netzwerk aus Adern, das im Anschnitt wie die Äste eines Baums aussieht. Es handelt sich um die Risse, in denen das hydrothermale Wasser aufsteigen konnte. Ein Stockwerk ist typisch für einen Kupferporphyr oder den unteren Bereich einer VMS-Lagerstätte.
Oft wurden nur Haarrisse und Poren des (in der Regel stark alterierten) Nebengesteins mit Sulfiden aufgefüllt. Das Gestein ist dann ein Erz mit geringem Metallgehalt, im Englischen als *»disseminated ore«* bezeichnet, was »gesprenkelt« übersetzt werden kann. Im Deutschen wird entweder eingedeutscht »disseminiertes Erz«, die Übersetzung »versprengtes Erz« oder der Begriff »Imprägnationserz« benutzt. Versprengte Erze sind das Haupterz von Kupferporphyr-Lagerstätten. Auch in VMS- und SEDEX- und anderen Lagerstätten kann es versprengte Erze geben.
Große Erzkörper, die fast ausschließlich aus Sulfiden bestehen, werden als massives Erz oder massives Sulfid bezeichnet. Sie sind typisch für VMS-, SEDEX- und manche magmatische Lagerstätten.

Zentrum kaum vererzt, weil die Temperatur dort zu hoch war, sodass die Erzzone glockenförmig ist. Im Zusammenhang mit Kupferporphyren entstehen oft noch weitere Lagerstätten, insbesondere hochsulfidierte epithermale Adern (siehe oben), Kordilleren-Typ polymetallische Gänge und manchmal Skarne (▶ Abschn. 4.9) und Mantos (▶ Abschn. 4.8).

Eigentlich enthält Granit deutlich weniger Kupfer als ein Basalt. Dass die größten Kupferlagerstätten trotzdem im Zusammenhang mit fraktionierten Magmen entstehen, liegt daran, dass es hier zu einer effektiven hydrothermalen Mobilisierung des Kupfers aus einem sehr großen Magmavolumen kommt, das in einem vergleichsweise kleinen Volumen wieder ausgefällt wird.

Die Entstehungsgeschichte beginnt bereits bei der in der Subduktionszone abtauchenden ozeanischen Platte. Die alterierten Basalte der ozeanischen Kruste werden mit zunehmender Tiefe in Hochdruckgesteine wie Blauschiefer und schließlich Eklogite umgewandelt. Der darunter klebende lithosphärische Mantel, der eventuell teilweise zu Serpentinit hydratisiert ist, wird zu wasserfreiem Peridotit umgewandelt. Bei diesen metamorphen Reaktionen werden große Mengen an Wasser freigesetzt, das in den darüberliegenden Mantel aufsteigt. Dieses Wasser enthält gelöste Stoffe, die aus dem Basalt und den in geringerer Menge subduzierten Sedimenten stammen und den Mantel metasomatisch anreichern. Sicherlich tragen auch subduzierte Lagerstätten wie Zypern-Typ VMS (▶ Abschn. 4.16) und Manganknollen (▶ Abschn. 5.6) ihren Teil zur gelösten Fracht bei.

Der keilförmige Mantel über der abtauchenden Platte ist heiß genug, um bei Anwesenheit von Wasser teilweise aufzuschmelzen. Es entsteht Basaltmagma, das sich von anderen Basalten durch einen hohen Wassergehalt und die Anreicherung der vom Wasser mitgelieferten Elemente unterscheidet. Dieses Magma steigt in die Kruste auf. Da kontinentale Kruste eine ähnliche Dichte hat, bleibt ein Teil des Magmas unter der Kruste stecken und kühlt zu einem Gabbro ab (*underplating*) – kann aber gleichzeitig geringe Mengen der Unterkruste zu Granitmagma aufschmelzen, das sich wiederum mit dem Basaltmagma vermischen kann. Das Basaltmagma entwickelt sich durch Fraktionierung (▶ Abschn. 3.1.1) zu einer saureren Zusammensetzung (Gabbro zu Diorit zu Granodiorit zu Granit) und steigt weiter auf. Während der Fraktionierung kommt es immer wieder zur Vermischung mit weniger fraktionierten Schmelzen und geringen Mengen an Krustenschmelzen. Während der Fraktionierung nimmt der Wassergehalt der Restschmelze immer weiter zu. Große Mengen dieser Magmen bleiben in einer Tiefe von einigen Kilometern stecken und kühlen dort zu einem Pluton ab. Es entsteht ein Batholith, ein Körper aus unzähligen Plutonen, die sich gegenseitig intrudiert haben. Ein kleinerer Teil der Magmen erreicht die Erdoberfläche und baut die explosiven Stratovulkane der Subduktionszone auf.

So weit der ganz normale Magmatismus einer Subduktionszone. Für uns ist noch wichtig, dass unser Magma einen hohen Gehalt an Schwefel haben muss und relativ oxidiert sein sollte, der Schwefel also überwiegend als Sulfat enthalten ist. Dadurch wird verhindert, dass unsere Metalle und der Schwefel schon zu Beginn der Fraktionierung durch Kristallisation von Sulfiden oder durch Entmischung einer Sulfidschmelze (▶ Kap. 3) aus dem Magma entfernt werden. Eine relativ neue Erkenntnis ist, dass es als Zwischenschritt trotzdem zu einer Entmischung einer Sulfidschmelze kommen kann (Halter et al. 2002, 2005, Nadeau et al. 2010), allerdings erst bei fortgeschrittener Fraktionierung in einem Pluton in geringer Tiefe. Dabei fraktionieren Kupfer und Gold sehr effektiv in die Sulfidschmelze. Selbst wenn weiteres (weniger fraktioniertes) Magma in den Pluton eindringt, kann die Sulfidschmelze darin enthaltene Metalle und Schwefel geradezu aufsaugen. Die Metalle werden dadurch vorkonzentriert, später lösen sich diese Sulfide im hydrothermalen Wasser vollständig auf.

Auch die Dicke und Art der Kruste spielen eine Rolle. An einem jungen Inselbogen können die Basaltschmelzen fast ungehindert bis zur Erdoberfläche aufsteigen und es kommt nur zu minimaler Fraktionierung, die nicht zu einer Entstehung von Kupferporphyren ausreicht. Wesentlich stärker ist die Fraktionierung bei der Subduktion unter einen Kontinent, insbesondere, wenn dieser durch lange anhaltenden Magmatismus und durch Überschiebungen eine sehr dicke Kruste hat wie im Fall der Anden. Bei einem Inselbogen, der schon lange aktiv ist, hat sich bereits eine Art kontinentale Kruste gebildet. Unter Umständen kann auch hier ein Kupferporphyr entstehen, typischerweise mit einem hohen Goldgehalt.

Früher stellte man sich vor, dass ein Kupferporpyhr unter einem Vulkan entstehe. Inzwischen ist klar, dass es sich eben nicht

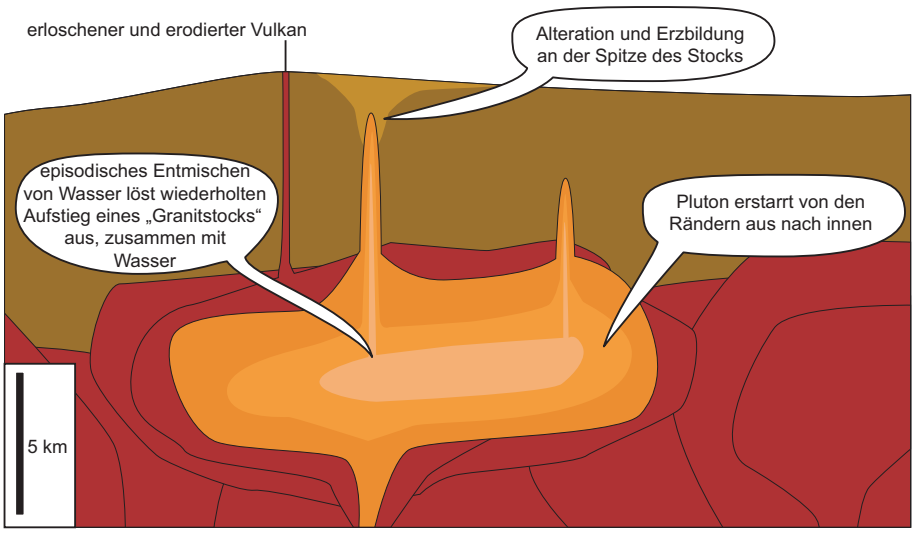


Abb. 4.25 Starke Erosion verringert den Druck in einem in der Tiefe steckenden Granitpluton. Das kann eine episodische Freisetzung von großen Mengen magmatischer Fluide auslösen. Diese steigen zusammen mit Magma in die höchsten Bereiche des Plutons auf, zum Beispiel in kuppelförmige Auswüchse. Dort kommt es zum hydraulischen Zerbrechen des Nebengesteins und zu einem fortgesetzten Aufstieg von Magma und Fluiden als Granitstock. Bei kompressiver Tektonik bleibt das Magma stecken und es kommt nicht zu einem Vulkanausbruch. Stattdessen führen die Fluide an der Spitze des Granitstocks zu Alteration und zur Erzbildung. Mit großen Zeitabständen wiederholt sich dieser Prozess und ein neuer Stock steigt innerhalb des älteren auf, wobei jeweils noch nicht erstarrte Partien des Plutons angezapft werden. Ältere Plutone sind rot dargestellt. Frei nach Sillitoe 2010.

um den normalen Subduktionszonen-Vulkanismus handelt, denn zum einen würde an einem Vulkan ein Großteil des Schwefels als gasförmiges SO_2 verloren gehen, zum anderen muss unser Magma unterwegs stecken bleiben, obwohl genug Wasser entmischt wird, das normalerweise zum Aufschäumen und damit zu einer explosiven Eruption führen würde. Wir benötigen daher eine Phase mit kompressiver Tektonik, die den aktiven Vulkanismus verhindert. Häufig wird der Wechsel auf kompressive Tektonik als entscheidender Auslöser angenommen. Tatsächlich kommen Kupferporphyre zusammen mit großen Mengen von Vulkangesteinen vor, die aber bereits vorher eruptierten. Gleichzeitig oder kurz nach der Intrusion eines Kupferporphyrs hat es hingegen höchstens kleine Eruptionen gegeben, bekannt sind Lavadome und Maare.

Die kompressive Tektonik hat noch einen weiteren Effekt: Es kommt zu Überschiebungen und damit wird die Kruste dicker. Diese erfährt einen stärkeren Auftrieb, was zu einer schnellen Hebung führt, welche wiederum eine stärkere Erosion auslöst (Abb. 4.25).

Das alles hat Auswirkungen auf einen teilweise erstarrten Pluton, egal ob es sich um Diorit, Granodiorit, Granit oder Monzonit handelt. Die schnelle Erosion des überlagernden Gesteins verringert den Druck (alternativ passiert das durch den Flankenkollaps eines großen Vulkankegels), was zu einer Freisetzung von großen Mengen magmatischer Fluide aus der Restschmelze führt. Diese Fluide bestehen überwiegend aus Wasser, aber auch SO_2, H_2S, CO_2, HF sowie gelöstem Salz und Metallen (überwiegend als Chloridkomplexe). Eventuell vorhandene Sulfidschmelzen oder magmatische Sulfide werden vom Wasser aufgelöst.

Das Wasser steigt zusammen mit etwas Magma auf und führt zum plötzlichen hydraulischen Zerbrechen des Nebengesteins im Dach des Plutons. Am stärksten ist dieser Effekt in kuppelförmigen Auswüchsen des Plutons. Hier beginnt der Aufstieg eines fingerförmigen Körpers aus Magma und großen Mengen von Wasser, der als eine Art Überdruckventil fungiert. In einer Tiefe von 1–4 km unter der Erdoberfläche bleibt er stecken und das Magma erstarrt zu einem »Granitstock«, während weiterhin Wasser aus dem tieferen Pluton strömt.

Im oberen Teil des »Porphyrstocks« ist der Druck so gering, dass sich das Wasser in eine flüssige und salzreiche Phase und eine Dampfphase mit geringem Salzgehalt aufteilt. Erze werden dabei noch nicht ausgefällt, aber es kommt zu einer Fraktionierung der Metalle: Eisen, Zink, Blei, Mangan und Molybdän gehen bevorzugt in das flüssige Salzwasser, während Kupfer, Gold, Silber, Arsen, Antimon, Tellur und Bismut bevorzugt in die Dampfphase gehen, zusammen mit SO_2, H_2S, SO_2 und HF. Im Dampf ist die Konzentration von Metallen aufgrund der geringen Dichte zwar geringer als in der heißen Sole, aber dafür haben wir es mit einer wesentlich größeren Mengen Dampf zu tun. Der Druck und damit die Tiefe wirken sich an dieser Stelle auf das Cu/Au-Verhältnis aus (Murakami et al. 2010). Aufgrund der geringen Dichte steigt der Dampf weiter auf, das schwerere Salzwasser bleibt zurück. Die Fluide reißen durch hydraulisches Zerbrechen der Gesteine unzählige Risse auf, durch die sie auch in das Nebengestein eindringen. Manchmal ist über der Intrusion das hydraulische Zerbrechen so intensiv, dass eine Brekzie aus Gesteinsbruchstücken, Gesteinsmehl und hydrothermal abgeschiedenem Zement entsteht – die in manchen Fällen danach als bevorzugter Ort der Vererzung dient.

Kasten 4.14 Alteration

Als Alteration bezeichnet man die Veränderung des Nebengesteins durch hydrothermale Fluide (Abb. 4.26). Diese kann dezent sein und das Gestein nur etwas angewittert aussehen lassen, sie kann das Gestein aber auch vollständig umwandeln, sodass es nicht mehr wiederzuerkennen ist. Zum einen wandeln sich Minerale unter Aufnahme von H^+ oder $(OH)^-$ aus dem Wasser um, zum anderen kommt es zu einem Austausch von Kationen (Metasomatose). Welche Reaktionen ablaufen, hängt von der Zusammensetzung von Gestein und Fluid ab und, da die jeweilige Stabilität der Minerale darauf beruht, auch von Druck und Temperatur. Die Stärke der Alteration ist auch noch von der durchströmenden Wassermenge pro Gesteinsmenge abhängig. Alterationszonen können Hinweise auf tiefer liegende Erze sein und sind daher wichtig bei der Prospektion.

Durch Alteration verändert sich nicht nur das Gestein, sondern auch das Fluid. Es kühlt ab, einige Reaktionen verändern den pH-Wert (die Verwitterung von Feldspat neutralisiert Säuren), andere den Redoxzustand und so weiter. Das wirkt sich wiederum auf die Löslichkeit von Metallen aus und kann sogar die Ausfällung von Erzen auslösen. Das Ganze ist ein dynamisches System, das sich im Laufe der Zeit ständig verändert. Dabei werden ältere Alterationen immer wieder durch neue überprägt. Oft bildet sich ein Halo mit einer typischen Zonierung unterschiedlich alterierter Gesteine aus, deren genaue Geometrie jedoch in jeder Lagerstätte etwas anders ist (Abb. 4.27).

Kalimetasomatose (engl. *potassic alteration*): Das Zentrum der Alterationszone eines Kupferporphyrs – die Spitze des »Porphyrstocks« und das Nebengestein der unmittelbaren Umgebung – wird von großen Mengen magmatischer Fluide bei sehr hoher Temperatur umgewandelt. Dabei nimmt das Gestein Kalium aus dem Wasser auf. Der ursprüngliche Granit besteht daraufhin fast nur aus Kalifeldspat und Biotit (mit etwas Serizit, Chlorit und Quarz). An Erzmineralen kommen in Äderchen und Poren vor allem Pyrit, Chalkopyrit und Bornit vor.

Serizitisierung (engl. *phyllic alteration*, *sericitic alteration*): Serizit ist feinschuppiger Muskovit (ein Hellglimmer), der durch die Reaktion von Kalifeldspat mit H^+ entsteht. Die entsprechende Alterationszone enthält außerdem Chlorit (aus der Umwandlung von Plagioklas, Pyroxen, Hornblende) sowie Quarz und Pyrit. Diese Art von Alteration läuft bei einem großen Temperaturbereich in felsischen Gesteinen ab, etwa in Kupferporphyr, VMS-Lagerstätten und an mesothermalen Gängen. Der Chloritgehalt kann graduell zunehmen und die Alteration in Chloritisierung übergehen. An Erzmineralen können neben Pyrit und Chalkopyrit auch Enargit, Fahlerze, Bornit, Chalkosin und Sphalerit auftreten.

Chloritisierung: Bildung von Chlorit, Serizit, Pyrit. Die Alterationszone ist durch die grüne Farbe des Chlorits stark gefärbt.

Propylitisierung (engl. *propylitic alteration*): In größerem Abstand ist die Temperatur geringer und es ist, von geringen Mengen an hydrothermalem Wasser abgesehen, nur erhitztes Grundwasser vorhanden. Die Alteration ist weniger stark ausgeprägt und ähnelt einer Metamorphose in der Grünschieferfazies. Dabei werden Chlorit und Epidot (zusammen mit Mine-

Abb. 4.26 Alterationszone mit Silizifizierung am Cerro Palla Palla (Peru). Die weiße Zone ist fast reines SiO_2. © Gerhard Wörner.

ralen wie Klinozoisit, Zoisit, Kalzit, Albit, Pyrit) gebildet. Diese Art von Alteration ist typisch für die weitere Umgebung von Kupferporphyren. Auch an Gängen kann diese Alteration auftreten. Der Gehalt an Sulfiden ist gering (Pyrit, Sphalerit, Galenit).

Argillisierung (engl. *argillic alteration*): In geringer Tiefe wandeln stark saure Fluide den Feldspat in Tonminerale wie Smektit (Montmorillonit), Illit oder Kaolinit um. Dabei werden Alkalimetalle ausgelaugt und abtransportiert. Zunächst ist vor allem Plagioklas betroffen. Bei fortgeschrittener Argillisierung besteht das Gestein nur noch aus Kaolinit, Pyrophyllit (ein Mineral ähnlich wie Talk) und Alunit (ein Sulfat) mit etwas Quarz und Pyrit. Eventuell kommt Topas oder Turmalin vor. Diese Alteration ist bei vielen hydrothermalen Lagerstätten zu beobachten, insbesondere bei epithermalen hochsulfidierten Goldadern (► Abschn. 4.3) und entsprechenden Systemen über Kupferporphyren. Lokal können in kleinen Mengen Pyrit (mit Gold), Enargit, Chalkosin und Covellin vorkommen.

Silizifizierung (engl. *silicification*): Bildung von neuem Quarz, Chalcedon oder Opal, Abtransport aller anderen Stoffe. Läuft vor allem in hochsulfidierten epithermalen Systemen ab, oft gemeinsam mit Argillisierung. Sie ist das Gegenstück zur Alteration von Feldspat, bei der SiO_2 gelöst wird. Oft entstehen Gesteine mit vielen Hohlräumen, die fast nur aus Quarz bestehen (*»vuggy silica«*).

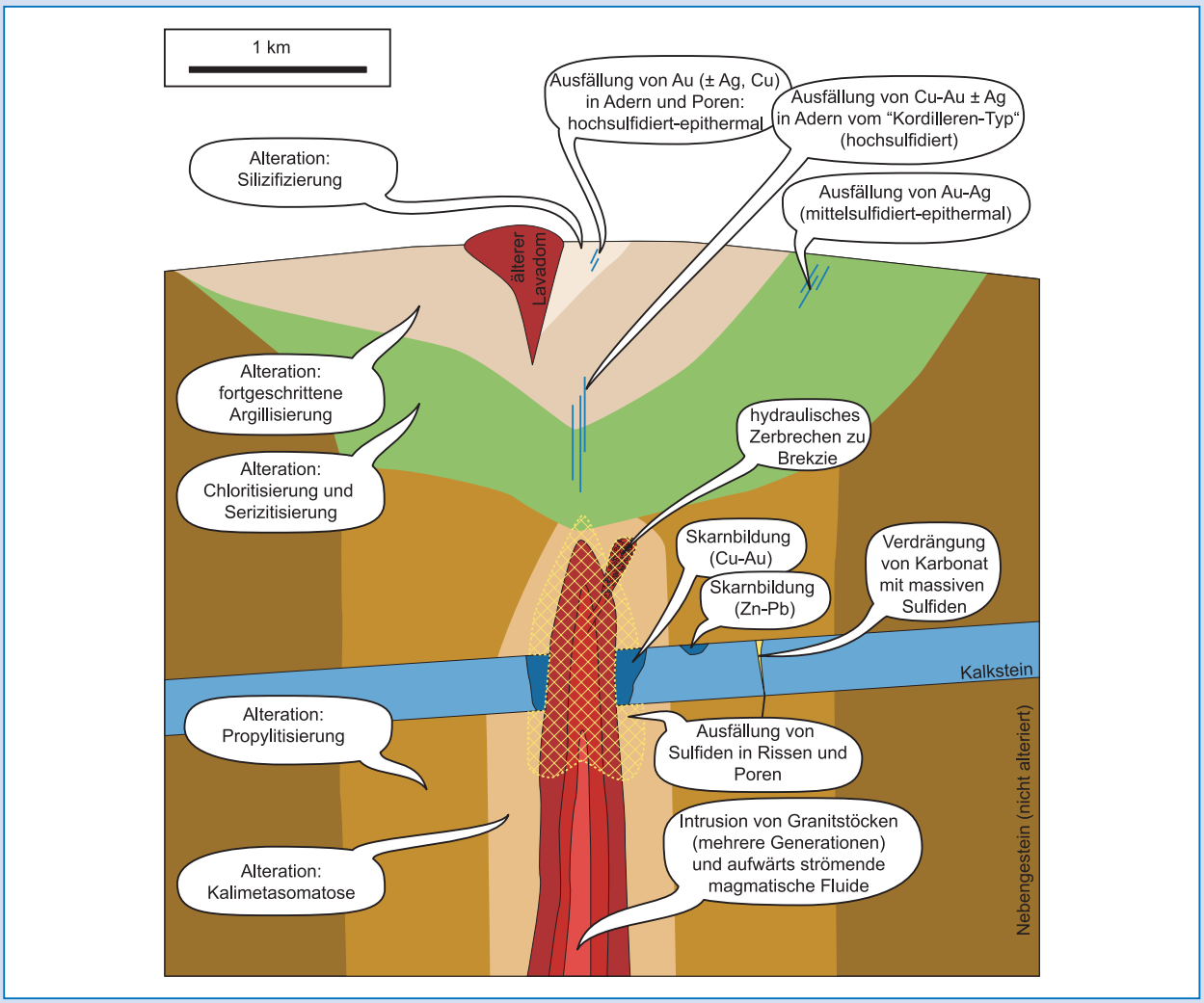


Abb. 4.27 Schematischer Schnitt durch einen Kupferporphyr. Die Sulfide (versprengt und in Äderchen) befinden sich in der gelb schraffierten Zone am oberen Ende eines Granitstocks. Das Nebengestein ist stark alteriert, wobei sich ein Halo mit unterschiedlichen Alterationszonen ausbildet. In der Umgebung können weitere Lagerstätten entstehen, insbesondere hochsulfidierte epithermale Goldadern und (falls Kalkstein vorhanden ist) Skarne. Frei nach Sillitoe 2011.

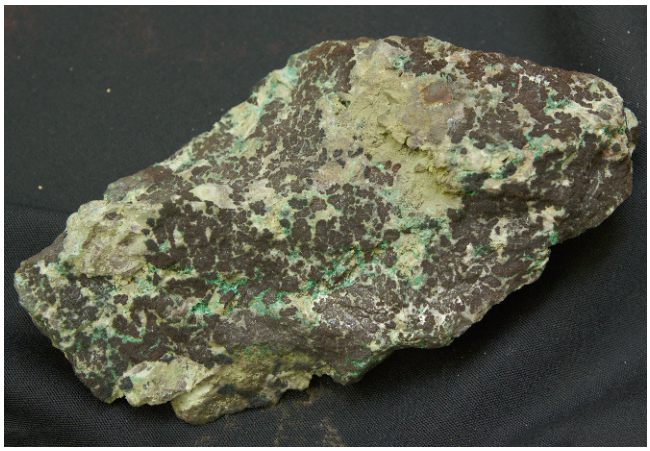


Abb. 4.28 Erz mit Chalkosin (Kupferglanz) aus einem Kupferporphyr in Chile. © F. Neukirchen / Mineralogische Sammlungen der TU Berlin.

Während das System abkühlt, kommt es zu einer starken Alteration des »Granitstocks« und des Nebengesteins durch Reaktion mit den Fluiden (▶ Kasten 4.14) und gleichzeitig in Poren und Rissen zur Ausfällung von Sulfiden wie Pyrit, Chalkopyrit und Bornit (sowie Chalkosin (◘ Abb. 4.28), Digenit, Molybdänit und andere Sulfide). Genau genommen entsteht bei hoher Temperatur ein Sulfid mit einer Zusammensetzung zwischen Chalkopyrit und Bornit, das beim Abkühlen zu beiden Mineralen entmischt. Gold kann in Bornit und im geringeren Grad in Chalkopyrit gemischt sein, es kommt außerdem gediegen als mikroskopisch kleine Körnchen vor. Der »Granitstock« besteht nach der sogenannten Kalimetasomatose fast nur noch aus Kalifeldspat und Biotit. Bei abnehmender Temperatur beziehungsweise in größerer Entfernung ersetzen Chlorit, Serizit und andere Minerale die ursprünglichen Gesteine.

Nacheinander entstehen während der Alteration unzählige bei unterschiedlicher Temperatur gebildete Äderchen, die sich gegenseitig durchschlagen und unterschiedlich zusammengesetzt sind. Die frühesten und am höchsten temperierten Adern enthalten noch keine oder nur wenig Sulfide, während über eine große Temperaturspanne hinweg Sulfide überwiegen. Welche Sulfide das sind, verändert sich mit der Zeit und variiert auch noch in unterschiedlichen Bereichen der Lagerstätte, sodass Zonen entstehen, die an unterschiedlichen Metallen angereichert sind. Dabei kann es auch zur Remoblisierung älterer Sulfide kommen, was ebenfalls zu lokaler An- oder Abreicherung der Metalle führt – und beispielsweise Auswirkungen auf den Goldgehalt hat (Kesler et al. 2002).

Wie weit die Vererzung in das Nebengestein der Umgebung reicht, hängt auch davon ab, wie wasserdurchlässig es ist. In der Regel handelt es sich überwiegend um Vulkanite, einschließlich poröser Tuffe. Da es wünschenswert ist, dass die Metalle auf ein kleines Volumen konzentriert sind, sollte das Nebengestein möglichst wasserundurchlässig sein. Andererseits kann ein kleines Volumen poröser Gesteine zu einer Konzentration der Metalle führen. Manchmal passiert dies in den gerade erst hydraulisch gebildeten Brekzien, ein spektakuläres Beispiel ist El Teniente (▶ Kasten 4.15).

Sehr positiv wirkt sich aus, wenn im Nebengestein Schichten von Kalkstein oder Dolomit vorhanden sind. In diesem Fall bilden sich Skarne (▶ Abschn. 4.9), die aus deutlich hochwertigeren Erzen bestehen als der eigentliche Kupferporphyr. Etwas weiter entfernt, wenn saures hydrothermales Wasser fokussiert aus einem Riss in den Kalkstein strömt, kann es auch zu einer vollständigen Verdrängung des Kalksteins mit massiven Zn-Pb-Ag-Cu-Sulfiden kommen (»Chimney« oder »Manto«, ▶ Abschn. 4.8).

Gabbro und andere Gesteine, die viel Fe^{2+} enthalten, begünstigen als Nebengestein ebenfalls einen hohen Erzgrad. Das liegt daran, dass im Wasser gelöstes Sulfat bei der Alteration des Gesteins durch Oxidation des Eisens zu Sulfid reduziert wird.

Über dem Kupferporphyr zieht sich der aufsteigende überkritische »Dampf« zusammen und entwickelt sich auf dem Weg zur Erdoberfläche zu einem aggressiven, sauren und oxidierten Fluid. Dieses führt zu einer extremen Alteration, der sogenannten Argillisierung und Silizifizierung (▶ Kasten 4.14). Die Gesteine werden dabei weitgehend zu Tonmineralen umgewandelt, stellenweise bildet sich, wenn selbst Aluminium gelöst wird, ein blasenreiches Gestein, das fast nur aus SiO_2 besteht. Dieser Bereich wird als »Hutzone« (engl. *lithocap*) bezeichnet, typisch sind weiche, bunt gefärbte Hügel. Manchmal umgeben sie einen etwas älteren Lavadom. In dieser »Hutzone« kann es zur Ausfällung von Gold in Poren und Adern kommen: die epithermalen hochsulfidierten Lagerstätten (▶ Abschn. 4.3). Nach unten hin werden die Adern silber- und kupferreicher und gehen in polymetallische Gänge vom Kordilleren-Typ über. Außerhalb der Hutzone gibt es nahe der Oberfläche noch epithermale Systeme, die überwiegend aus erhitztem Grundwasser und nur geringen Anteilen an magmatischen Fluiden gespeist werden.

Üblicherweise besteht ein Kupferporphyr nicht aus einem einzigen »Granitstock«, sondern aus mehreren, die nacheinander jeweils im Zentrum der älteren Stöcke aufgestiegen sind und deren Alteration und Vererzung alles Ältere überprägt. Die zeitlichen Abstände sind recht groß: Die Aktivität kann sich über Hunderttausende oder gar mehrere Millionen Jahre hinziehen. Ein großer Pluton kühlt nicht nur sehr langsam ab, es kann auch zum Eindringen von weiterem Magma in einen nicht vollständig erstarrten Pluton kommen. Ein Pluton erstarrt von den Rändern aus ins Innere hinein, daher startet das Gemisch aus Wasser und Schmelze, das als Stock aufsteigt, zunehmend aus dem Inneren des Plutons. Oft erfolgten die stärkste Alteration und Erzbildung durch die zeitlich mittleren Stöcke. Da jedes Mal auch in den älteren Stöcken neue Adern entstehen, enthält der älteste Stock tendenziell am meisten Metalle. In vielen Fällen hat die Erosion zwischenzeitlich die Erdoberfläche »tiefer gelegt«, daher bleibt der Stock relativ zu den älteren in größerer Tiefe stecken, was die Zonierung verschiebt.

Häufig gibt es einen Cluster von mehreren Kupferporphyrstöcken, in anderen Fällen ist ein einziger riesiger Stock entstanden. Manchmal handelt es sich nicht um runde oder ovale Stöcke, sondern um einen Schwarm von Granitgängen. Diese Geometrie wird von der jeweiligen tektonischen Situation bestimmt. Fast immer sind die Stöcke entlang von großen Seitenverschiebungen aufgestiegen, insbesondere dort, wo diese sich mit anderen Verwerfungen kreuzen und es trotz vorherrschender Kompression zu lokaler Dehnung kommen kann. In der Ataca-

Kasten 4.15 El Teniente

El Teniente (Vry et al. 2010), 70 km südöstlich von Santiago de Chile, enthält 94 Mt Kupfer und ist mit Abstand die größte Kupferlagerstätte der Erde (Abb. 4.29). Dabei handelt es sich um einen Cluster von mehreren in unmittelbarer Nähe intrudierten Kupferporphyrstöcken. Die mehr als 12 Gt Erz haben allerdings einen durchschnittlichen Erzgrad von nur 0,65 % Kupfer sowie 0,019 % Molybdän. Höhere Erzgrade gibt es in den Brekzien, die über den Spitzen der Kupferporphyrstöcke sitzen. Im Gegensatz zu den meisten anderen Kupferporphyren erfolgt der Abbau unter Tage.

Dass Nebengestein hydraulisch zu einer Brekzie zerbrochen werden kann, deren Fragmente wieder von hydrothermalen Mineralen zementiert werden, ist auch an anderen Kupferporphyren zu beobachten. Manchmal entsteht auch eine magmatische Brekzie, mit einer granitähnlichen Matrix zementiert. Das Besondere bei El Teniente ist, dass diese Brekzien nicht wie ein kleiner Wurmfortsatz vom Kupferporphyrstock abzweigen, sondern zum Teil einen größeren Durchmesser als der eigentliche Stock haben und über diesem sitzen wie die Borsten eines buschigen Pinsels. Sie sind in dieser Lagerstätte so wichtig, dass El Teniente von manchen als Brekzienlagerstätte klassifiziert wird.

Es kommen neben magmatischen Brekzien auch hydrothermal mit ganz unterschiedlichen Mineralen zementierte Brekzien vor: mit Kalifeldspat, mit Biotit, mit Anhydrit oder mit Turmalin. Die jüngste und mit Abstand größte Brekzie ist die röhrenförmige Braden-Brekzie, die aus Gesteinsfragmenten und Gesteinsmehl besteht. Abgesehen von kleinen Turmalinbrekzien an den Rändern (mit Kupfer-Arsen-Antimon-Mineralen) enthält sie keine Erze. Unmittelbar daneben befindet sich der größte Stock, der Teniente-Dazit-Porphyr. Es handelt sich um eine langgestreckte Intrusion, 1,5 km lang und 200 m breit. Die anderen erzhaltigen Porphyrstöcke und Brekzien sind deutlich kleiner, aber so zahlreich, dass sich die Alterationszonen und Adern überschneiden. Nur ein Bruchteil ist an der Erdoberfläche aufgeschlossen.

Wie bei normalen Kupferporphyren gibt es ein dichtes Netz aus hydrothermalen Adern, die den Stock, die Brekzien und das alterierte Nebengestein durchschneiden. Wie üblich gibt es mehrere Generationen unterschiedlicher Adern, die sich gegenseitig durchschlagen. Die wichtigste Phase begann mit gangartdominierten Adern (Quarz, Biotit, Kalifeldspat, Anhydrit), gefolgt von unterschiedlich zusammengesetzten sulfidreichen Adern.

Die drei großen Kupferporpyhre in Zentralchile, El Teniente, Rio Blanco-Los Bronces und Los Pelambres-El Pachon, sind die jüngsten des chilenischen Kupfergürtels. Sie entstanden, als die Subduktionszone durch Abtauchen des Juan-Fernández-Rückens in flache Subduktion überging. Östlich von El Teniente gibt es noch Vulkane, während der Vulkanbogen nördlich von Santiago eine große Lücke aufweist. Das Nebengestein von El Teniente bilden subvulkanische Basalte und Andesite eines erloschenen und tief erodierten Vulkans. Offensichtlich begünstigten deren physikalische Eigenschaften das Zerbrechen zu Brekzien. Außerdem wirkten sie als eine Art chemische Falle, weil das in den Gesteinen erhaltene Fe^{2+} das im Wasser gelöste Sulfat reduzieren konnte.

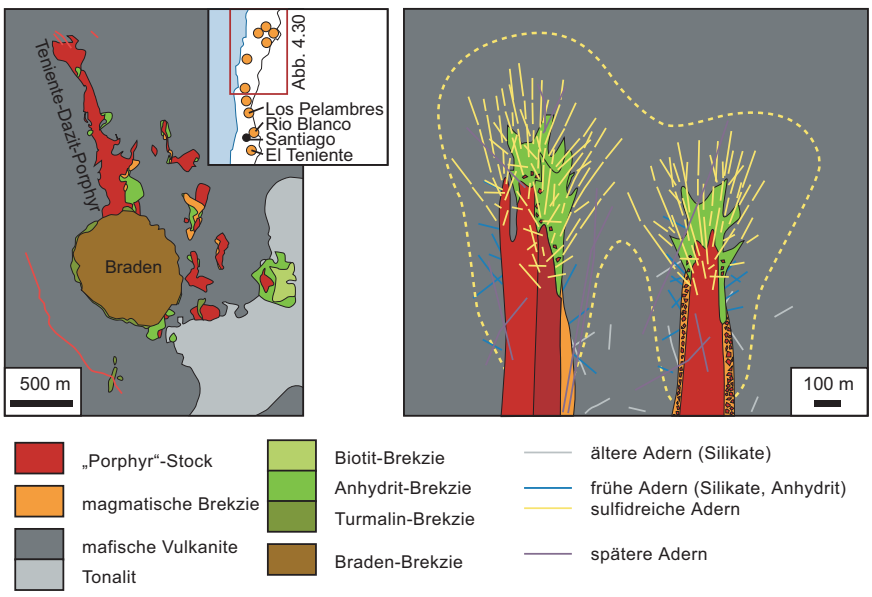


Abb. 4.29 Karte von El Teniente (Chile) und schematischer Schnitt durch zwei Porphyre und deren Brekzien und Adern. Den höchsten Erzgrad haben die grün gezeichneten Brekzien. Einige weitere, nicht auf der Karte gezeigte Porphyrstöcke und deren Brekzien befinden sich unter der Erdoberfläche. Die erzfreie Brekzienröhre Braden ist am jüngsten. Der Schnitt rechts zeigt mehrere Generationen unterschiedlicher Adern. Die gelb gestrichelte Linie umrandet die Zone mit mehr als 1,5 % Cu. Nach Vry et al. 2010.

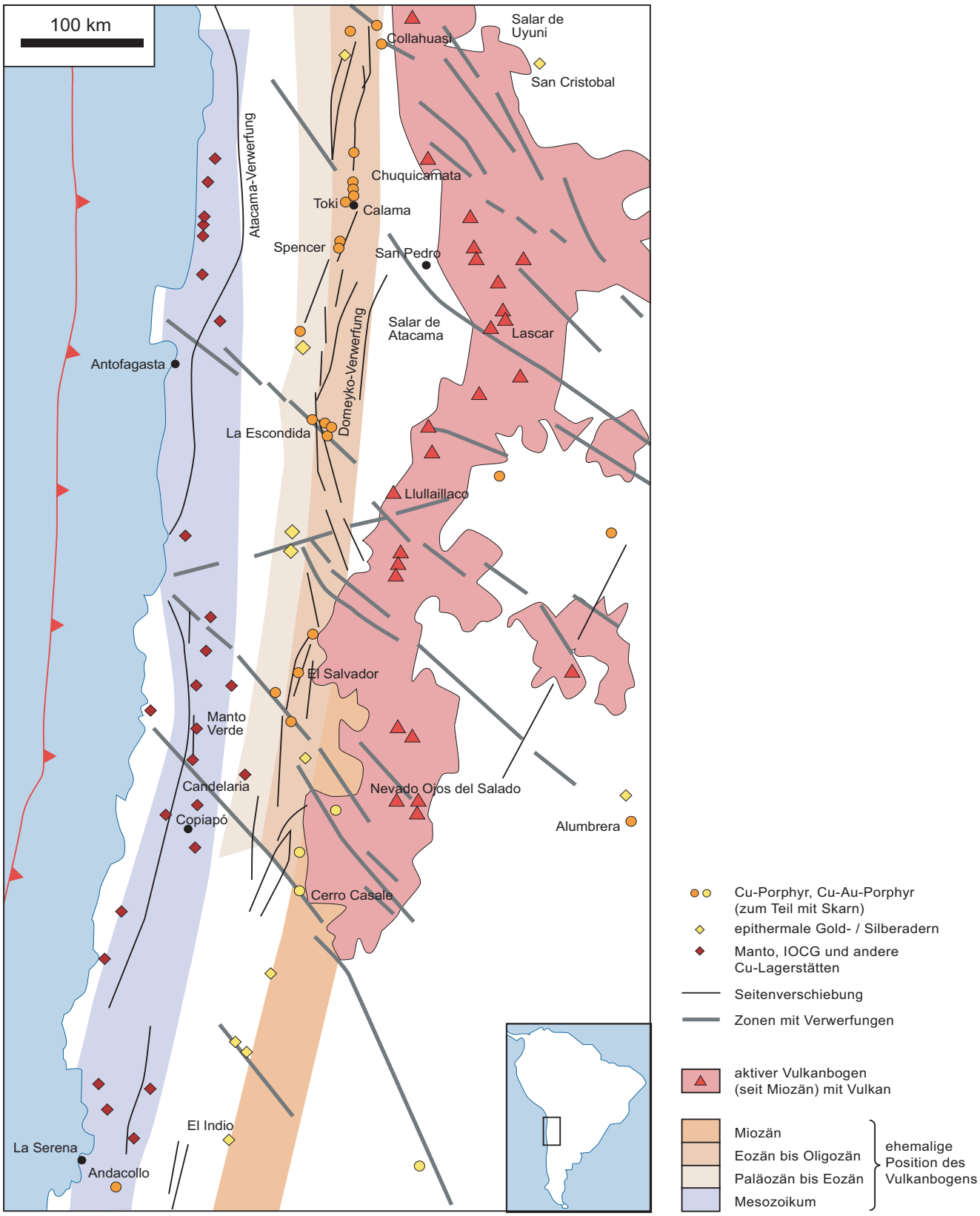


Abb. 4.30 Karte mit den Kupferporphyren und assoziierten Lagerstätten in der Atacamawüste in Nordchile. Die Subduktionszone »fräst« sich in den Kontinent hinein, dadurch hat sich der Vulkanbogen mehrfach verlagert. Daher gibt es mehrere »Kupfergürtel« unterschiedlichen Alters, die parallel zum aktiven Vulkanbogen verlaufen. Die Lagerstätten befinden sich häufig an großen Seitenverschiebungen, insbesondere wo diese sich mit anderen Scherzonen kreuzen. Die Domeyko-Verwerfung entspricht dem mesozoischen Backarc, das später wieder zusammengeschoben und schließlich als Seitenverschiebung aktiv wurde. Im Süden der Karte hört der aktive Vulkanbogen auf, weil hier die Subduktion einer Kette von Tiefseebergen zu flacher Subduktion führt. Kombiniert nach Richards 2003 und Sillitoe 2003.

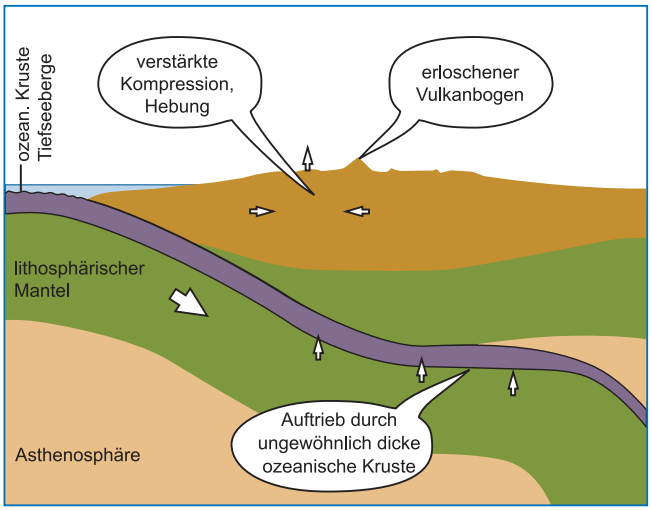


Abb. 4.31 Viele Kupferporphyre sind beim Wechsel von normaler zu flacher Subduktion entstanden. Flache Subduktion kann zum Beispiel durch die Subduktion von Ketten von Tiefseebergen ausgelöst werden. Die abtauchende Platte klappt nach oben und schiebt sich dann flach unter die obere Platte. Der Magmatismus hört auf und es kommt zu einer stärkeren Kompression, schnellen Hebung und verstärkter Erosion.

mawüste in Nordchile beispielsweise befinden sich die größten Stöcke entlang der Domeyko-Verwerfung (◘ Abb. 4.30). Seitenverschiebungen gibt es bei Subduktionszonen häufig, da sich die Platten in der Regel schräg aufeinander zu bewegen und der Rand der oberen Platte quasi seitlich mitgezogen wird.

Bevor ein Kupferporphyr für den Menschen erreichbar ist, müssen die darüberliegenden 1–3 km Gestein abgetragen werden. Entsprechend finden sich die Lagerstätten nicht am aktiven Vulkanbogen, sondern in einem Streifen parallel dazu, an einer ehemaligen Position des Vulkanbogens. Dieser kann sich aus mehreren Gründen verschieben. Zum einen kann sich der Winkel, mit dem die subduzierte Platte abtaucht, verändern. Zum anderen kann sich die Plattengrenze selbst verschieben. Wenn Terrane (Minikontinente, Inselbögen, Basaltplateaus) mit der Subduktionszone kollidieren und an den Kontinent »angeschweißt« werden, wächst der Kontinent, Plattengrenze und Vulkanbogen wandern in Richtung Ozean. Dasselbe passiert etwas langsamer, wenn Sedimente von der abtauchenden Platte abgeschabt werden und sich in einem wachsenden Anwachskeil am Rand des Kontinents ansammeln.

Es gibt aber auch Subduktionszonen, bei denen die abtauchende Platte sich wie Schmirgelpapier in den Kontinent »hineinfräst«. Das ist in den zentralen Anden der Fall, ein mehr als 200 km breiter Streifen ist bereits der sogenannten Subduktionserosion zum Opfer gefallen und der Vulkanbogen hat sich entsprechend immer weiter in den Kontinent hineinverlagert. Daher gibt es in Nordchile mehrere Kupfergürtel unterschiedlichen Alters in der Position der damaligen Vulkanbögen (◘ Abb. 4.30). Die Ersten entstanden bereits im Mesozoikum im Bereich der heutigen Küstenkordillere. Diese sind jedoch bis auf Andacollo eher klein, was vermutlich daran liegt, dass dabei Dehnung und nicht Kompression vorherrschte. Sie kommen dort zusammen mit bedeutenden Kupfermantos (▶ Abschn. 4.8), Skarnen (▶ Abschn. 4.9), IOCG-Lagerstätten (▶ Abschn. 4.7) und Kiruna-Typ-Eisenlagerstätten (▶ Abschn. 3.6) vor, daher wird dieser Streifen auch als »Mantogürtel« oder »Eisengürtel« bezeichnet. Zwei Gürtel mit einigen großen Kupferporphyren entstanden im Tertiär, wobei sich die größten im jüngeren Gürtel befinden, der vom Eozän bis ins Oligozän aktiv war.

Sobald ein Kupferporphyr durch Erosion an die Oberfläche gelangt, beginnt ein weiterer Prozess: die Ausbildung einer Oxidationszone (▶ Kasten 4.16). Dabei kommt es zu einer starken Anreicherung von Kupfer, die in vielen Fällen erst zu einem ökonomisch interessanten Erzgrad geführt hat.

Inzwischen mehren sich die Hinweise darauf, dass der Wechsel von normaler zu flacher Subduktion (◘ Abb. 4.31) besonders günstig für die Entstehung von Kupferporphyren ist (Oyarzun et al. 2001, 2002, Rosenbaum et al. 2005, Cooke et al. 2005, Hollings et al. 2005), insbesondere der Giganten unter ihnen. Zu flacher Subduktion kommt es zum Beispiel, wenn eine Kette von Tiefseebergen subduziert wird. Aufgrund der dickeren Kruste ist die Dichte der abtauchenden Platte geringer und sie klappt nach oben. Nun schiebt sie sich direkt unter die Lithosphäre der oberen Platte, was zum einen ein Versiegen des Magmatismus bewirkt, zum anderen zu Kompression in der oberen Platte führt. Genau das passiert gerade in Nordperu und in Chile nördlich von Santiago, in beiden Fällen hat die Subduktion von Tiefseebergketten zu flacher Subduktion und einer Lücke im Vulkanbogen geführt. Der entscheidende Moment ist wahrscheinlich, wenn der Magmatismus noch nicht versiegt ist, aber die zunehmende Kompression bereits das Aufsteigen von Magma bis zur Erdoberfläche und die Entgasung von SO_2 erschwert. Gleichzeitig wird die Kruste durch Überschiebungen verdickt, was einen schnellen Aufstieg und eine verstärkte Erosion auslöst. Für die Plutone bedeutet das eine Druckentlastung, die zum Entmischen von magmatischem Fluid und einem plötzlichen hydraulischen Zerbrechen des Nebengesteins führen kann – und damit zu einem Aufsteigen der Kupferporphyrstöcke. Ein weiterer Effekt spielt eventuell ebenfalls eine Rolle: Während die subduzierte Platte nach oben klappt, kann es ausnahmsweise zur Schmelzbildung in der abtauchenden Platte kommen. Von den normalen Subduktionszonen-Magmen unterscheiden sich diese sogenannten Adakite nur in ihren Spurenelementen und Isotopenzusammensetzungen, aber gerade diese Signatur ist in einigen Fällen vorhanden. Außerdem wurde vorgeschlagen, dass die Subduktion von Tiefseebergen die Subduktionserosion verstärkt und daher Fragmente der Erdkruste in den Mantelkeil transportiert werden und dort die Schmelzbildung verändern.

Es gibt ein paar Ausnahmen unter den Kupferporphyren, die nicht an einer Subduktionszone entstanden sind, sondern nach der Kollision zweier Kontinente in einer extrem dicken Kruste (Hou et al. 2011). Die wichtigsten Beispiele befinden sich in Tibet, in Ostchina und im Iran. In Südtibet fließt das extrem verdickte Gebirge seitlich auseinander – das ist der Beginn eines sogenannten Orogenkollapses –, was zur Bildung von Grabenbrüchen geführt hat, die sich quer durch die Strukturen des Gebirges schneiden. In diesem Zusammenhang stiegen auch Granite auf, mit denen die Kupferporphyre des Gangdise Shan entstanden. Beim Nebengestein handelt es sich interessanterweise ebenfalls um Granite, die bereits vor der Kollision mit

Kasten 4.16 Die Oxidationszone in Kupferlagerstätten und der Eiserne Hut

Wenn eine Sulfidlagerstätte durch Erosion an die Erdoberfläche gelangt, bildet sich eine sogenannte Oxidationszone (engl. *gossan*) aus (◘ Abb. 4.32): Sulfide werden oxidiert, wasserlösliche Bestandteile ausgelaugt und an tieferer Stelle wieder ausgefällt. An der Erdoberfläche entsteht der sogenannte Eiserne Hut, während es darunter zu einer sekundären Anreicherung bestimmter Metalle wie Kupfer und Silber kommt.

Dieser Prozess ist insbesondere bei Kupferlagerstätten von großer Bedeutung. Beispielsweise haben Kupferporphyre einen geringen Erzgrad und viele dieser Lagerstätten sind nur durch die sekundäre Anreicherung profitabel (Sillitoe 2005). Außerdem lassen sich die Erze der Oxidationszone leichter verhütten als Sulfide, entsprechend wichtig waren sie in der frühen Geschichte der Menschheit.

Die primären Sulfide wie Pyrit und Chalkopyrit werden durch einsickerndes Wasser oxidiert. Dabei gehen Cu^{2+}, SO_4^{2-} und H^+ in Lösung, während das zu Fe^{3+} oxidierte Eisen in Form von Hydroxiden zurückbleibt – meist als Limonit, eine rostfarbene Mischung aus unterschiedlichen Eisenhydroxiden wie Goethit. Exemplarisch die Oxidation von Chalkopyrit:

$$4\,CuFeS_2 + 17\,O_2 + 10\,H_2O \rightarrow 4\,Fe(OH)_3 + 4\,Cu^{2+} + 8\,SO_4^{2-} + 8\,H^+$$

Durch diese Reaktion (und noch mehr durch die Oxidation von Pyrit) sinkt der pH-Wert des Wassers rapide, was wiederum die Löslichkeit von Kupfer erhöht.

Die unlöslichen Stoffe bleiben an der Oberfläche zurück. Das sind vor allem die Eisenhydroxide, die oft noch die Form der ursprünglichen Sulfide erahnen lassen. Sie befinden sich in einem stark alterierten Gestein, das vor allem aus Tonmineralen oder aus Quarz besteht (▶ Kasten 4.14). Auch Sulfate wie Alunit (Alaun) und Jarosit sind typisch. Unter Umständen kommt es zu einer Anreicherung von Gold (siehe auch ▶ Abschn. 5.11.3). Diese Zone wird als Eiserner Hut (◘ Abb. 4.33) bezeichnet, viele Sulfidlagerstätten wurden aufgrund dessen auffälliger Rostfarbe gefunden.

Das Wasser sickert mit seinen gelösten Metallen abwärts. In der sogenannten Zementationszone unter dem Grundwasserspiegel, wo eher reduzierte Bedingungen herrschen, reagiert die Lösung mit den primären Sulfiden zu sekundären Sulfiden. Dabei handelt es sich um Minerale wie Chalkosin, Cu_2S, und Covellin, CuS, die einen deutlich höheren Kupfergehalt als die primären Sulfide haben: Zum einen geht das Fe^{2+} der primären Erze in Lösung und wird durch Cu^{2+} ersetzt, zum anderen erhöht sich auch das Verhältnis von Metall zu Schwefel. Selbst die Menge der Sulfide nimmt zu.

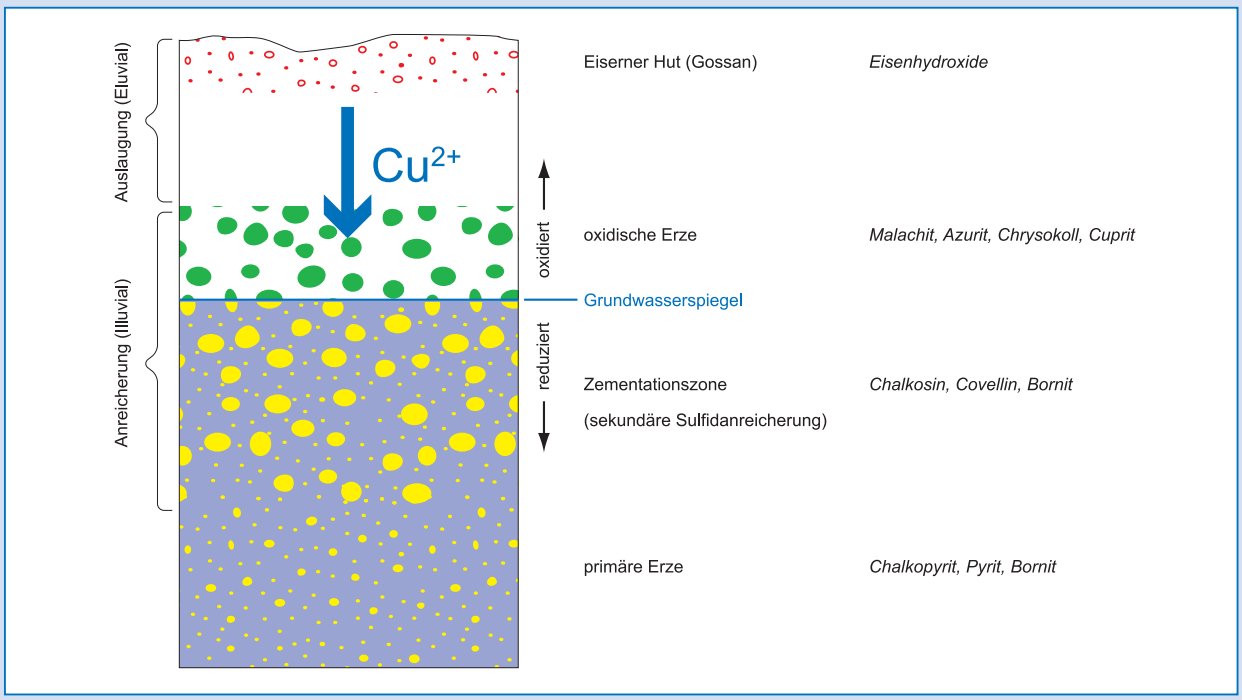


Abb. 4.32 In freigelegten Sulfidlagerstätten bildet sich eine Oxidationszone aus. Insbesondere im Fall von Kupferlagerstätten kann es dabei zu einer starken sekundären Anreicherung kommen. Bei der Oxidation der primären Sulfide geht Kupfer in zunehmend saurem Wasser in Lösung, Eisen bleibt in Form von Hydroxiden im Eisernen Hut zurück. Aus dem abwärts sickernden Wasser können durch Neutralisation der Säure sogenannte oxidische Erze wie die Kupferkarbonate Malachit und Azurit ausgefällt werden. In der Zementationszone unterhalb des Grundwasserspiegels werden primäre Sulfide durch sekundäre Sulfide verdrängt, die einen deutlich höheren Kupfergehalt haben. Nach Robb 2005.

▼

Auch oberhalb des Grundwasserspiegels können bereits Kupferminerale ausgefällt werden, insbesondere, wenn sich der pH-Wert des Wassers ändert, weil sich das auf die Stabilität und Löslichkeit von Komplexen (▶ Kasten 4.2) auswirkt. Die Säure kann beispielsweise durch Reaktion mit Feldspat oder mit Kalkstein neutralisiert werden. Je nachdem, welche Komplexe gerade instabil werden und welche Minerale unter den gegebenen Bedingungen wie pH, Eh, Temperatur und so weiter stabil sind, kann eine Vielzahl von Mineralen entstehen. Sehr häufig sind die Kupferkarbonate Malachit und Azurit, insbesondere, wenn es in der Umgebung Kalksteine gibt. Auch das wasserhaltige Kupfersilikat Chrysokoll kommt oft vor. Seltener sind die Kupferoxide Cuprit und Tenorit und Phosphate wie Libethenit. Bei relativ geringem Sauerstoffgehalt – am Übergang von Zementations- und Oxidationszone – kann gediegen Kupfer entstehen. In aridem Klima, etwa in der Atacamawüste, können sich auch leicht lösliche Minerale bilden: Kupfersulfate wie Chalkanthit, Brochantit, Antlerit oder sogar Chloride wie Atacamit.

Silber verhält sich in der Oxidationszone ähnlich, insbesondere kann gediegen Silber gebildet werden. Auch diesmal ist die Atacamawüste erwähnenswert, weil hier ungewöhnliche Minerale wie Embolit, Ag(Cl, Br), in relativ großen Mengen vorkommen.

Zink wird ebenfalls bei der Oxidation von Sulfiden ausgelaugt, geht dabei aber häufiger verloren, anstatt an anderer Stelle angereichert zu werden. Typische Bildungen sind das Zinkkarbonat Smithsonit oder das Zink-Kupfer-Karbonat Aurichalcit. Blei wird hingegen kaum mobilisiert, es kommt zur Bildung von Bleisulfat (Anglesit), Bleikarbonat (Cerussit) oder Bleiphosphat (Pyromorphit).

Wie stark die sekundäre Anreicherung von Kupfer und Silber ist, hängt unter anderem vom Klima und von der Geschwindigkeit der Erosion ab. Wenn der Grundwasserspiegel durch langsame Erosion sinkt, wandert diese Anreicherung immer weiter in den Kupferporphyr hinein, die ausgelaugte Zone wird ständig entfernt. Besonders spektakulär ist die sekundäre Anreicherung in den Kupferporphyren in der Atacamawüste, wo die angereicherte Zone mehrere Hundert Meter dick ist. Dabei spielt selbstverständlich auch das Klima eine Rolle: Im derzeitigen hyperariden Klima der Atacamawüste ist nicht genug Wasser für eine weitere Anreicherung vorhanden, was in der Vergangenheit aber anders war (Hartley & Rice 2005). Eine Besonderheit sind hier die wasserlöslichen Minerale wie Atacamit, $Cu_2Cl(OH)_3$, die nur dank des hyperariden Klimas erhalten blieben. Atacamit hat sich durch Reaktion mit sehr salzigem Grundwasser gebildet (Reich et al. 2008).

Abb. 4.33 Eisenkrusten in einer Alterationszone. Cerro Palla Palla, Peru. © Melanie Brandmeier.

Indien durch Subduktion der Tethys im aktiven Vulkanbogen entstanden waren. In Osttibet gibt es einen weiteren Kupfergürtel, Yulong, der im Zusammenhang mit großen Seitenverschiebungen entstand. Hier kommt es zu einer Ausweichbewegung von Krustenblöcken, die von der fortgesetzten Kollision Indiens seitlich weggequetscht werden. In beiden Fällen scheint ein regionales Aufwallen der Asthenosphäre zur Schmelzbildung im lithosphärischen Mantel und in der unteren Kruste geführt zu haben. Vermutlich wurde das notwendige Wasser durch eine metamorphe Reaktion freigesetzt, bei der Hornblende durch Pyroxen und Granat ersetzt wurde. Bei der aufgeschmolzenen Unterkruste handelt es sich vor allem um Gabbros, die sich zuvor während der Subduktion der Tethys dort angesammelt hatten (»*underplating*«).

Obwohl Kupferporphyre während der gesamten Erdgeschichte entstehen konnten (ein besonders altes Beispiel sind kleinere Cu-Au-Porphyre im Abitibi-Grünsteingürtel in Kanada, ▶ Kasten 4.27), stammt die große Mehrzahl aus dem Tertiär. Der Grund dafür ist, dass sie bei schneller Hebung nahe der Erdoberfläche entstehen und daher relativ schnell der Erosion zum Opfer fallen. Die Älteren sind also mit größerer Wahrscheinlichkeit wieder verschwunden.

4.4.1 Molybdän-Porphyr (Climax-Typ)

Climax (Colorado, USA) ist die wichtigste Molybdänlagerstätte der Welt. Sie ähnelt einem Kupferporphyr, nur mit dem Unterschied, dass sie kaum Kupfer enthält. In der weiteren Umgebung von Climax gibt es noch mehr solcher Molybdänporphyre (Klemm et al. 2008).

Viele Kupferporphyre enthalten ähnlich viel Molybdän, aber auf ein deutlich größeres Gesteinsvolumen verteilt. Wie wir gesehen haben, entmischt sich aus dem magmatischen Fluid irgendwann eine flüssige Sole, was zur Anreicherung von Kupfer, Gold und anderen Metallen im Dampf führt, welcher aufgrund seiner geringen Dichte aufsteigt. Das Molybdän reichert sich hingegen in der schwereren Sole an. Kühlt diese ab, kristallisiert das Mineral Molybdänit. Bei Kupferporphyren passiert das in Adern, die das gleiche Gestein durchschneiden wie die kupferreichen Adern, wobei es natürlich mehr oder weniger molybdänreiche Zonen gibt.

Bei Climax-Typ-Lagerstätten ist hingegen der kupferreiche Dampf aus dem System verschwunden, die Sole bleibt zurück und kristallisiert beim Abkühlen Quarz und Molybdänit. Wenn bei einem frühen Schub magmatischer Fluide über dem Porphyrstock eine Brekzie entstanden ist, wird die Mineralisation auf ein kleines Gesteinsvolumen konzentriert, was zu einem hohen Erzgrad führen kann. Typisch ist ein flacher, tellerförmiger Erzkörper mit Stockwerkvererzung innerhalb einer Brekzie.

Allerdings scheint in Colorado bereits das Magma ungewöhnlich molybdänreich gewesen zu sein. Vielleicht trafen aufsteigende Basaltmagmen in der unteren Kruste auf ungewöhnlich molybdänreiche Gesteine.

4.4.2 Goldporphyr *(intrusion-related gold)*

Es gibt auch »Goldporpyhre« – oder besser gesagt, »*intrusion-related gold*« (Lang & Baker 2001). Neben Gold und Bismut kommen W, As, Mo, Te, Sb, Sn vor, aber kaum Kupfer. Die wichtigsten bilden den Tintina-Goldgürtel in Alaska und Yukon (mit Fort Knox, Donlin Creek, Pogo, Dublin Gulch, True North, Brewery Creek). Weitere große Beispiele sind Vasilkovskoe (Kasachstan), Kori Kollo (bei Oruro, Bolivien) und Kidston (Queensland, Australien).

Im Vergleich zu Kupferporphyren sind sie deutlich kleiner und enthalten nur wenig Sulfide (Arsenopyrit, Pyrrhotin, Pyrit). Statt eines Stockwerks gibt es oft eine Schar paralleler Adern. Das Alterationshalo ist relativ klein, dafür ist in benachbarten Sedimenten eine ausgeprägte Kontaktmetamorphose zu sehen. In der Umgebung gibt es oft Skarne mit W ± Cu ± Au oder Cu-Bi-Au ± W. Weiter entfernt gibt es Quarzadern (mit Au-As-Sb ± Hg), die sehr den orogenen Quarzadern (▶ Abschn. 4.2) ähneln.

Selbstverständlich entstehen Goldporphyre durch Magmen und Fluide, die eine andere Zusammensetzung haben, als es bei Kupferporphyren der Fall ist. Sie entstehen an kontinentalen Subduktionszonen in größerer Entfernung zum Vulkanbogen, in einer ähnlichen Position wie die Zinngürtel des folgenden Abschnitts. Auch ein Akkretionsorogen, also die Kollision von Terranen mit einer Subduktionszone, ist geeignet. Typischerweise handelt es sich um Subduktion unter alte kontinentale Kruste (Kraton).

Die verantwortlichen Fluide sind sehr CO_2-reich und vermutlich spielt die Auftrennung in CO_2-reichen Dampf und ein wasserreiches Fluid eine wichtige Rolle für die Ausfällung. Einem Modell zufolge kam es im Erdmantel relativ tief durch CO_2-reiche Fluide zur Schmelzbildung. Das Magma stieg in die Kruste auf, fraktionierte und schmolz auch die Kruste an.

4.5 Zinn-Wolfram-Lagerstätten

In den zentralen Anden, insbesondere in Bolivien, gibt es eine Reihe großer Zinnlagerstätten (◘ Abb. 4.36). Sie enthalten außerdem Wolfram, Bismut und Silber. Insbesondere der Cerro Rico von Potosí (▶ Kasten 4.17) ist für seinen außergewöhnlichen Silberreichtum berühmt. Der Zinngürtel verläuft parallel zur Subduktionszone in der Östlichen Kordillere (◘ Abb. 4.37). Das bis zu 200 km breite Altiplano trennt ihn vom aktiven Vulkanbogen und den Kupferporphyren des Kupfergürtels. Die Lagerstätten weisen deutliche Ähnlichkeiten zu Kupferporphyren und deren assoziierten Lagerstätten auf, es gibt von Zinngraniten (▶ Abschn. 3.7.1) aufragende »Zinnporphyre« und dazugehörige Brekzien, Adern und Gänge sowie die erst im folgenden Abschnitt besprochenen Greisen. Statt der I-Typ-Granite des Kupfergürtels haben wir es jedoch mit S-Typ-Graniten, also mit aufgeschmolzenen Sedimenten, zu tun.

Die Subduktion hat in den zentralen Anden eine starke kompressive Komponente, die zu Deckenüberschiebungen führt. Die stärkste Bewegung findet am Ostrand des Gebirges statt, wo sich die Gesteinsdecken über das Amazonasbecken schieben. Daher weiten sich die Anden in diesem Abschnitt zu einem knapp 700 km breiten Gebirge aus. Die kontinentale Kruste dieses Gebirges ist mit mehr als 70 km etwa doppelt so dick wie am benachbarten Brasilianischen Schild. Bei den Gesteinen der Östlichen Kordillere handelt es sich überwiegend um marine Sedimente wie Tonsteine beziehungsweise um entsprechende metamorphe Gesteine wie Schiefer und Gneise, die im Deckenstapel des Gebirges bis in die untere Kruste gekommen sind.

Mehrmals kam es zu Episoden, in denen diese Gesteine zu Granitmagmen aufgeschmolzen wurden. Das passierte offensichtlich immer dann, wenn die Kompression am stärksten war (Mlynarczyk & Williams-Jones 2005), weil die subduzierte Platte flacher abtauchte. Das führte nicht nur zu verstärkten Überschiebungen, sondern auch zu einer zeitweisen Verlagerung des Vulkanbogens ins Landesinnere. Die Basaltmagmen blieben jedoch weitgehend unter der kontinentalen Kruste stecken und schmolzen diese auf.

Das passierte erstmals im Mesozoikum, dabei entstanden Granitplutone, die heute die Bergriesen der Königskordillere nördlich von La Paz aufbauen und die bereits ein paar kleinere Zinngänge enthalten. Die meisten Lagerstätten entstanden jedoch im Tertiär, in dessen Verlauf es erst zur Hebung des Altiplanos kam. Interessanterweise kamen im Bereich der älteren Gänge keine neuen Lagerstätten hinzu, sondern nur nördlich (in Peru) und südlich (vom Illimani bis nach Argentinien) davon.

Kasten 4.17 Der Cerro Rico von Potosí

Der Cerro Rico von Potosí (Bolivien) ist in jeder Hinsicht eine ungewöhnliche Lagerstätte, aus keiner anderen wurde mehr Silber gewonnen (◘ Abb. 4.34, ◘ Abb. 4.35). Im 16. und 17. Jahrhundert bildete er das wirtschaftliche Zentrum des spanischen Kolonialreiches und Potosí war bereits wenige Jahrzehnte nach der Gründung fast so groß wie London, damals die größte Stadt Europas. Kaiser Karl V. verlieh der Stadt ein Wappen mit der Inschrift: »Ich bin das reiche Potosí, Schatzkammer der Welt, König der Berge, von Königen beneidet.« Entlang der Route der Fronleichnamsprozession wurden 1658 sogar die Pflastersteine durch Silberbarren ersetzt. In den besten Zeiten, so wird behauptet, seien sogar die Hufeisen der Pferde aus Silber gewesen. Während die Kolonialherren in der Stadt im Luxus schwelgten, wurden die Indigenen zur Zwangsarbeit in den Minen verpflichtet.

Zeitweise kam täglich etwa 1 t Silber aus dem Berg, was 70 % der Weltproduktion ausmachte. Die insgesamt geförderte Menge wird auf 30 000–60 000 t geschätzt. Noch immer graben Tausende in Kollektiven organisierte Miñeros mit primitiven Methoden Schächte und Stollen in den nahezu erschöpften oberen Teil des Berges nach Silber, während im unteren Teil ein Staatsbetrieb mit modernen Methoden Zinn abbaut. Zusammen mit der barocken Stadt bilden die Minen eine der wichtigsten Touristenattraktionen des Landes.

Der Cerro Rico ist ein 13,8 Millionen Jahre alter Dazit-Lavadom, der am Rand der etwas älteren Kari-Kari-Caldera aufgestiegen ist. Offensichtlich befand sich darunter eine große Magmakammer, in der sich während der Kristallisation eine Zonierung mit unterschiedlich stark fraktionierten Schmelzen entwickelte. Vermutlich drangen mehrfach primitivere Schmelzen in die Magmakammer ein und vermischten die Zonen teilweise wieder. Der Dazit-Lavadom stieg relativ früh aus einer weniger stark fraktionierten Zone auf. Die hydrothermale Aktivität begann kurz nach dem Aufstieg des Dazitdoms und dauerte mindestens 200 000 Jahre (Rice et al. 2005). Der Vulkanschlot diente den aus stärker fraktionierten Magmen freigesetzten Fluiden als Aufstiegsweg (Dietrich et al. 2000). Das Ergebnis ist eine Art Hybrid zwischen »Zinnporphyren«, polymetallischen Gängen und hochsulfidierten epithermalen (▶ Abschn. 4.3) Adern.

Tab. 4.5 Ausgewählte Erzminerale des Cerro Rico.

frühe Adern	+ Quarz, Pyrit
Kassiterit	SnO_2
Arsenopyrit	FeAsS
Wolframit	$FeWO_4$
Bismutit	Bi_2S_3
mittlere Adern	+ Quarz, Chalkopyrit, Sphalerit
Stannit	Cu_2FeSnS_4
Tetrahedrit	$Cu_{12}Sb_4S_{13}$
späte Adern	
Jamesonit	$Pb_4FeSb_6S_{14}$
Boulangerit	$Pb_5Sb_4S_{11}$
Akanthit	Ag_2S

Abb. 4.34 Der Cerro Rico von Potosí ist eine ungewöhnlich reiche Silber- und Zinnlagerstätte. © Neils Photography.
▼

Durch die hochsulfidierten Fluide wurde der Lavadom stark alteriert. Seine Spitze besteht fast nur noch aus Quarz beziehungsweise Chalcedon (»Jasperoid« und »*vuggy silica*«).
Die Fluide hatten einen hohen Gehalt an Bor, was im tiefen Bereich der Alterationszone zur Bildung von Turmalin geführt hat. Die Umgebung ist stark serizitisiert.
Die Erzminerale wurden in einer Reihe größerer Gänge, unzähligen kleineren Adern und versprengt in Gesteinsporen aus dem Wasser ausgefällt (Tab. 4.5). Es begann mit der Kristallisation von Quarz, Pyrit, Kassiterit und Arsenopyrit, in tieferen Abschnitten zusätzlich mit Wolframit und Bismutit. Es folgten Quarzadern mit Sulfiden wie Stannit, Sphalerit, Chalkopyrit und Fahlerz (Tetrahedrit). Spätere Bildungen sind zunehmend antimon- und silberreicher, mit zahlreichen Silbersulfiden und -sulfosalzen (Akanthit, Pyrargyrit, Stephanit und viele andere), Jamesonit und Boulangerit.
Anschließend bildete sich eine Oxidationszone aus, was hier zwar kaum zu einer Umverteilung und sekundären Anreicherung geführt hat, aber zur Bildung großer Mengen an gediegen Silber und Chlorargyrit (Silberchlorid) zusammen mit Alunit. Selbst der als Pallacos bezeichnete Hangschutt am Fuß des Bergs enthält so viel Zinn und Silber, dass sich ein Abbau lohnt (Bartos 2000).
Der Legende nach entdeckte der Inkakönig Huayna Cápac das Silber in dem schön geformten, in unterschiedlichen Rottönen gefärbten Berg. Doch als die Inka zu graben anfingen, hörten sie eine donnernde Stimme aus dem Berg: Der Reichtum sei nicht für sie, sondern für jene, die »von drüben« kommen. Die Inka ergriffen die Flucht und die Spanier ließen nicht lange auf sich warten. Entgegen der Sage begann der Silberbergbau jedoch schon um das Jahr 1000, wenn auch in geringerem Umfang. In der Kolonialzeit wurde das Silber vor allem im Amalgamverfahren gewonnen, das dafür benötigte Quecksilber wurde in Huancavelica in Peru abgebaut. In Potosí gelangten etwa 32 000 t Quecksilber in die Atmosphäre und in Flüsse. Die Stadtbevölkerung war hohen Konzentrationen ausgesetzt, die häufig zu Vergiftungen geführt haben (Hagan et al. 2011).

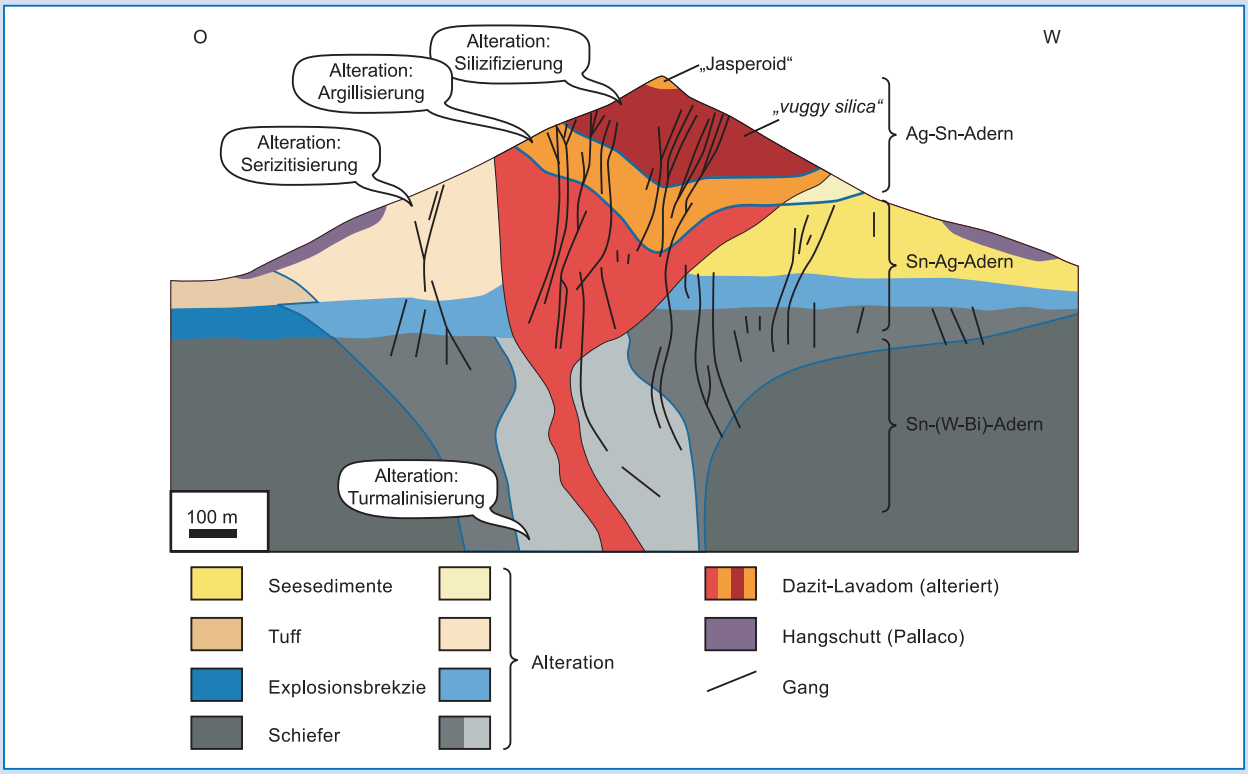


Abb. 4.35 Profil des Cerro Rico von Potosí. Der stark alterierte Dazit-Lavadom ist von unzähligen hydrothermalen Gängen und Adern durchzogen. Deren Zusammensetzung variiert mit der Tiefe (Teufenunterschied). Nach Bartos 2000.

Die Aktivität verlagerte sich immer weiter nach Norden beziehungsweise nach Süden. Bei den älteren sind die Zinngranite durch Erosion freigelegt, die Granite und vor allem davon aufragende Zinnporphyrstöcke und Brekzien sind von Adern und Gängen durchzogen. Die jüngeren Lagerstätten, vom Cerro Rico de Potosí bis nach Nordargentinien, sind kaum erodierte Vulkane. Die Vulkanschlote ermöglichten den Aufstieg von hydrothermalen Fluiden aus den größeren darunterliegenden Magmakammern.

Da Tonsteine das Ausgangsmaterial für die Granite bildeten, haben diese einen sehr hohen Aluminiumgehalt (peralumisch). Außerdem sind sie dank der organischen Bestandteile der Tonsteine stark reduziert. Das bewirkt eine Anreicherung von Zinn bei der Fraktionierung. Dabei spielt eine Rolle, dass Zinn als Sn^{2+}

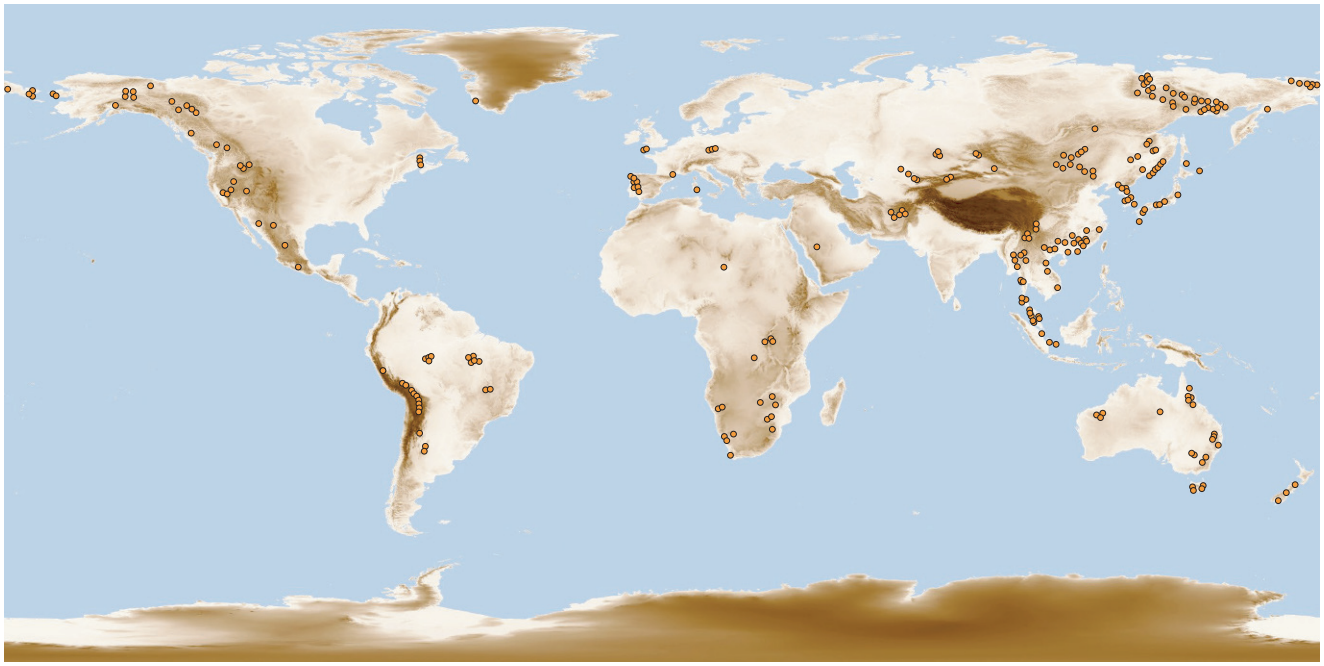


Abb. 4.36 Zinn- und Wolframlagerstätten (Porphyre, Gänge, Greisen, Skarne und Seifen) in aller Welt. Die größten Reserven befinden sich in Südostasien, China, den zentralen Anden und in Brasilien. Zusammengestellt nach World Minerals Project, Geological Survey of Canada.

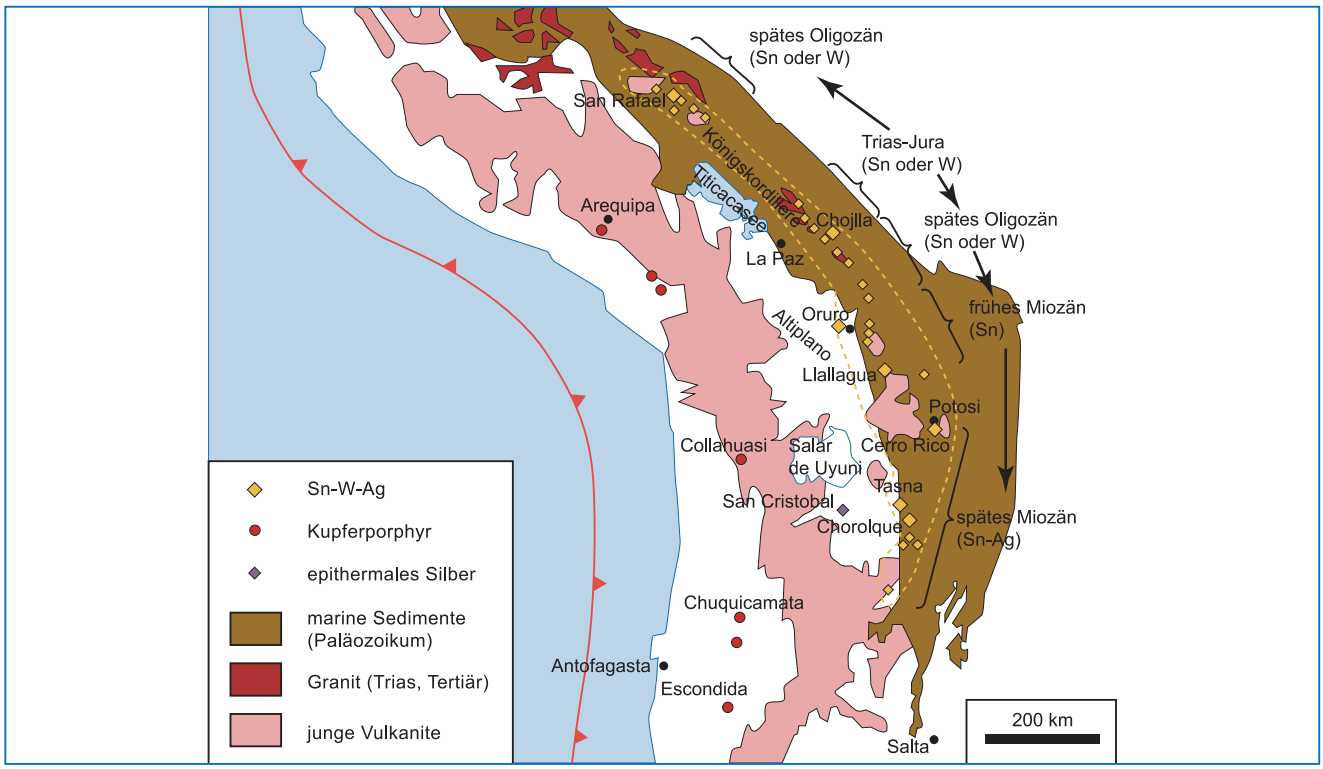


Abb. 4.37 Der Zinngürtel der zentralen Anden befindet sich in der Östlichen Kordillere. Das Altiplano trennt ihn vom aktiven Vulkanbogen und dem Kupfergürtel. Die ältesten Lagerstätten (Grenze Trias-Jura) befinden sich in der Nähe von La Paz. Nach Norden und nach Süden werden sie zunehmend jünger. Zu den wichtigsten Lagerstätten zählen San Rafael (Peru), Oruro, Llallagua, der Cerro Rico von Potosí, Tasna und Chorolque (Bolivien). Nach Dietrich et al. 2000, Mlynarczyk & Williams-Jones 2005.

Abb. 4.38 Kassiterit aus einem Zinngang östlich von La Paz (Bolivien). © F. Neukirchen.

und nicht als Sn^{4+} vorhanden ist. Zum anderen kristallisiert Ilmenit anstatt anderer Minerale wie Titanit oder Magnetit, die Sn^{4+} einbauen und aus der Schmelze entfernen würden. Auf diese Weise konnten Granite mit sehr hohem Zinngehalt entstehen, die als Zinngranite bezeichnet werden (Mlynarczyk & Williams-Jones 2005). Da der Wassergehalt dieser Granite relativ gering ist, wird das magmatische Fluid erst spät freigesetzt, wenn der Granit bereits weitgehend erstarrt ist.

Ähnlich wie bei Kupferporphyren steigt das Wasser in die höchsten Bereiche des Systems auf. In den Kuppeln von Granitstöcken oder in Vulkanschloten und Brekzien kommt es zur Ausfällung. Zinn ist vor allem als Sn^{2+} in den Komplexen $SnCl_2$, $SnCl^+$ und SnF^+ löslich, zur Ausfällung kommt es durch Abkühlung oder durch eine Erhöhung des pH oder des Sauerstoffgehalts, insbesondere durch Vermischung mit meteorischem Wasser.

Zinn und das ebenfalls angereicherte Wolfram werden versprengt in ehemaligen Poren sowie in quarzreichen Adern und Gängen innerhalb des Granitstocks und in der unmittelbaren Umgebung ausgefällt. Typisch ist eine Zonierung mit einer zinnreichen Zone im Zentrum (Quarz, Kassiterit (◘ Abb. 4.38), Turmalin), umgeben von einer wolframreichen Zone (Quarz, Wolframit, Pyrit) und einer Zone mit Cu-Zn-Pb-Ag-Sb (diverse Sulfide und Sulfosalze) in größerer Entfernung. Die Zinngranite der zentralen Anden haben einen sehr hohen Borgehalt, was zur Bildung von Turmalin in der Alterationszone führt.

Im »Zinnporphyr« Llallagua befindet sich die Mine, die bisher weltweit die größte Zinnmenge geliefert hat. Der Cerro Rico von Potosí (▶ Kasten 4.17) war lange Zeit die wichtigste Silbermine der Welt. San Rafael (▶ Kasten 4.18) ist ein großes Gangsystem, das den höchsten Erzgrad aller Zinnlagerstätten hat. Oruro ist ein weiteres bedeutendes Zinnrevier, in dem es außerdem noch einen Goldporphyr gibt (▶ Abschn. 4.4.2).

Zinnreiche Granite können nicht nur an Subduktionszonen entstehen, wie im Fall der zentralen Anden, sondern auch bei der Kollision zweier Kontinente, wenn dabei Tonsteine in große Tiefe transportiert werden. Das Aufschmelzen zu einem S-Typ-Granitmagma passiert relativ spät, wenn die tektonischen Bewegungen bereits zum Stillstand gekommen sind und sich nach unten beförderte Gesteine langsam aufheizen (spätorogen). Wenn das Gebirge anschließend gedehnt wird, können A-Typ-Granite (anorogen) entstehen, die aufgrund der geringen Schmelzgrade an Elementen wie F, Li, und Sn angereichert sind und ebenfalls Zinnlagerstätten bilden. Die großen Zinnlagerstätten Europas, im Erzgebirge (▶ Abschn. 4.1.2, ▶ Abschn. 4.6), in Cornwall (▶ Kasten 4.19) und in Portugal, entstanden während der variszischen Gebirgsbildung.

Der südostasiatische Zinngürtel, die bedeutendste Zinnregion noch vor den zentralen Anden, geht auf die Kollision mehrerer Terrane zurück. Er zieht sich von den indonesischen »Zinninseln« Belitung (Billiton) und Bangka (nordöstlich von Sumatra) über Malaysia bis nach Thailand. Abgebaut werden dort vor allem die sekundären Seifenlagerstätten (▶ Abschn. 5.9), der Kassiterit stammt aus Zinngraniten und damit vergesellschafteten Greisen und Gängen. Mehr als die Hälfte der historischen Produktion dieser Region steht in einem Zusammenhang mit den Graniten der Main Range in Malaysia (Schwartz et al. 1995).

4.6 Greisen

Das von bestimmten Graniten freigesetzte Fluid kann so sauer und aggressiv sein, dass es Feldspat angreift und sogar mit den bereits erstarrten Teilen des Granitplutons oder mit älteren

Kasten 4.18 San Rafael

Der reichste Zinngang der Welt ist San Rafael in Peru (Mlynarczyk et al. 2003). Der Erzgrad von durchschnittlich 4,7 % ist einmalig hoch und mit einem Gehalt von etwa 1 Mt Zinn gehört dieser Zinngang zugleich zu den größten Zinnlagerstätten.

Es handelt sich um ein Gangsystem im Scharnier zwischen zwei Segmenten einer Seitenverschiebung. Die hier stattfindende lokale Dehnung ermöglichte auch das Aufsteigen eines Granitstocks in die umgebenen Metasedimente. Das vom Granit in mehreren Pulsen abgegebene magmatische Wasser vermischte sich im Gangsystem mit kühlem, oxidiertem meteorischem Wasser. Dabei kam es zu einer starken vertikalen Zonierung, was Zinn und Kupfer angeht. Kassiterit kristallisierte in tiefen Bereichen des Ganges innerhalb des Granits, während Kupfererz (Chalkopyrit) am Kontakt zu den Metasedimenten und innerhalb der Metasedimente abgeschieden wurde.

Der Kassiterit kommt zum Teil als »Holzzinn« vor (▶ Kasten 4.21), was eine extreme Übersättigung bei der Vermischung der Fluide anzeigt. In tieferen Bereichen tritt feinkörniger massiver Kassiterit auf, in geringer Tiefe hingegen nadelförmiger Kassiterit (»Nadelzinn«, typisch für niedrige Temperatur) zusammen mit Chalkopyrit.

Kasten 4.19 Cornwall

Cornwall und das Dartmoor im benachbarten Devon bilden zusammen eines der bedeutendsten und ältesten Bergbaugebiete Europas (◘ Abb. 4.39). Seit der frühen Bronzezeit wurden hier Metalle gewonnen, zunächst vor allem Zinn und Kupfer in Form von sekundären Zinnseifen und in oberflächennahen Schürfungen innerhalb der Oxidationszone der hydrothermalen Gänge. Gerüchteweise sollen schon die Phönizier Zinn aus Cornwall importiert haben, spätestens seit der römischen Antike war das Revier der wichtigste Zinnproduzent Europas. Im 19. Jahrhundert kam es im Rahmen der industriellen Revolution zu einem erneuten Aufschwung, der Metallbedarf war sehr hoch und Dampfmaschinen ermöglichten einen Abbau in immer größerer Tiefe. Neben Zinn und Kupfer wurden nun auch Eisen, Blei, Silber, Arsen, Mangan, Zink und Wolfram produziert. Die Lagerstätten entstanden während der variszischen Gebirgsbildung. Dabei stiegen einige S-Typ-Granite auf, die den sogenannten Cornubischen Batholithen bildeten. Dieser befindet sich größtenteils unter Sedimenten versteckt. Sechs große Plutone sind durch Erosion freigelegt, einer davon liegt in Küstennähe am Meeresboden.

Die hydrothermalen Gänge befinden sich im oberen Teil der kuppelförmigen Granite und in den Sedimenten in deren Umgebung. Dabei gibt es eine starke Zonierung der Zusammensetzung: Zinnreiche Gänge durchschneiden die Granite und deren unmittelbare Umgebung. Sie sind von einer Zone mit kupferreichen Gängen umgeben, auf die schließlich eine Blei-Zink-Zone folgt. Diese Zonierung spiegelt sich innerhalb der Gänge als vertikale Zonierung wieder, mit Zinn in den tiefen Bereichen, darüber vorwiegend Kupfer und schließlich, wenn diese Zone nicht wegerodiert ist, Blei und Zink. Im Einzelfall ist die Zonierung komplizierter, zum Teil wurden Metalle auch durch spätere Fluide remobilisiert. Zur ursprünglichen Zonierung kam noch die Ausbildung einer Oxidationszone. Zum Teil haben die aggressiven hydrothermalen Fluide die Dachregion des Granits zu Greisen umgewandelt (▶ Abschn. 4.6). Zum Teil ist das Gestein auch zu Kaolinit (▶ Abschn. 7.5) alteriert, der für die Keramikproduktion abgebaut wurde. Im Kontakt mit Kalksteinen entstanden auch zinnreiche Skarne (▶ Abschn. 4.9). Innerhalb der Granite gibt es auch kleine Pegmatitschlieren, von denen eine Minderheit ebenfalls Erzminerale enthält. Zu allem Überfluss gibt es in den Sedimenten auch noch ältere Lagerstätten: massive Sulfide, Adern und manganhaltige Chertlagen. Im Lizard-Ophiolith finden sich weitere Kupfervorkommen.

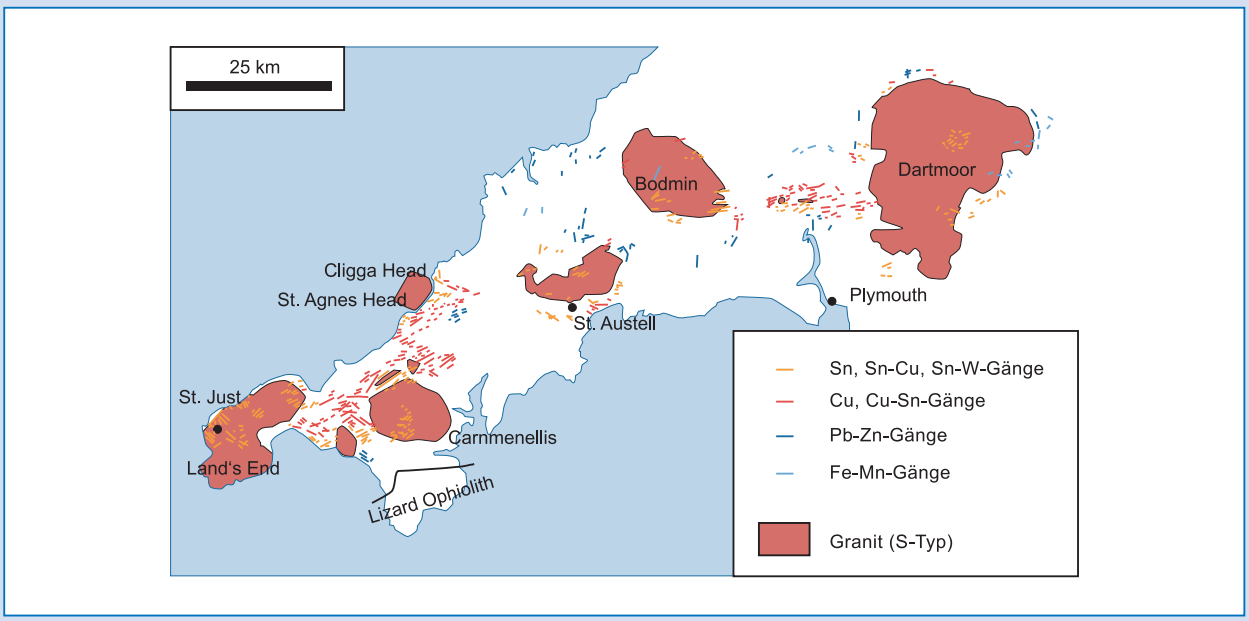


Abb. 4.39 Die polymetallischen Gänge in Cornwall und Devon (Großbritannien) sind während der variszischen Gebirgsbildung durch die Fluide von Graniten entstanden. Dabei gibt es eine Zonierung mit zinn-, kupfer- und bleizinkreichen Gängen mit zunehmender Entfernung vom jeweiligen Granitpluton. Nach Dunham et al. 1978.

Graniten reagiert. Es entsteht Greisen (◘ Abb. 4.40), ein neues Gestein, das überwiegend aus Quarz besteht, zusammen mit Glimmer, Topas oder Turmalin und häufig Kassiterit und Wolframit sowie Fluorit, Apatit, Scheelit, Molybdänit und Hämatit. Diese Greisen können bedeutende Zinnlagerstätten sein und nennenswerte Gehalte an Wolfram und Molybdän haben. Oft sind in der Umgebung auch Zinngänge mit Quarz und Kassiterit zu finden.

Eine wichtige Reaktion ist die Umwandlung von Kalifeldspat zu Hellglimmer und Quarz:

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

Abb. 4.40 Greisen mit Kassiterit und Fluorit. Von Graupen (Erzgebirge). © F. Neukirchen / Mineralogische Sammlungen der TU Berlin.

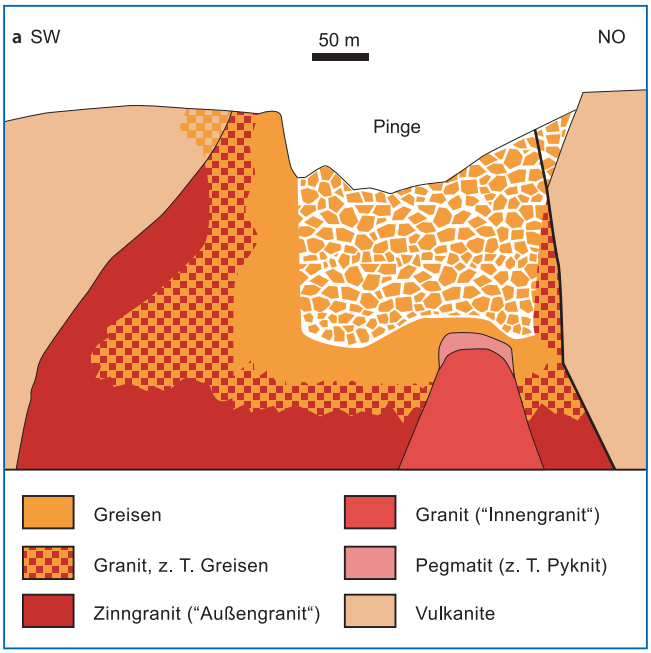


Abb. 4.41 In Altenberg (Erzgebirge) ist ein A-Typ-Granit mit hohem Zinngehalt in ältere Tuffe eingedrungen. Die Dachregion des Granits wurde durch die aggressiven magmatischen Fluide zu einem Greisen umgewandelt, der von feinkörnigen Bändern aus Kassiterit durchzogen ist (»Zwitter«). Später drang ein zweiter Granit ein, in dessen Pegmatit zum Teil Topas die Feldspäte ersetzt (Pyknit). Der Einsturzkrater (Altenberger Pinge) entstand 1620 aufgrund des intensiven Bergbaus, das Innere der Pinge ist mit den Bruchmassen des Einsturzes gefüllt. a) Nach Okrusch & Matthes 2009 b) © Norbert Kaiser / Wikimedia.

Da das Fluid häufig zugleich einen hohen Gehalt an Lithium aufweist, wandelt sich Glimmer in den Lithiumglimmer Zinnwaldit um. Topas kann zum Beispiel durch die Reaktion von Plagioklas mit HF (Flusssäure) entstehen. Turmalin entsteht, wenn das Fluid viel Bor enthält. Die Reaktionen erhöhen den pH des Fluids (Neutralisierung) und machen Komplexe wie $SnCl_2$, $SnCl^+$ und SnF^+ instabil. Daher wird gleichzeitig Kassiterit ausgefällt.

Bei den Graniten handelt es sich um stark fraktionierte peralumische Granite (S-Typ oder A-Typ), die uns bereits im vorhergehenden Abschnitt begegnet sind. Während der Kristallisation können Zinn, Fluor, Bor, Lithium und andere inkompatible Elemente zu hohen Konzentrationen in der Restschmelze angereichert werden. Die Restschmelze kann auch zu einem »Topasgranit« oder einem »Zinngranit« erstarren.

Die Greisen entstehen in der Dachregion der Plutone. Dabei kann es sich um große flache Körper am Kontakt zum Nebengestein handeln oder um kleinere linsen- oder gangförmige Körper, in anderen Fällen ist die ganze Dachregion des Granits mit mehr oder weniger vergreisten Zonen durchsetzt. Häufig sind auch Kassiterit-Quarz-Gänge von einer schmalen Greisenzone umgeben. Der Kassiterit kommt in Greisen häufig als feinkörnige Äderchen vor, die sächsische Bergleute als Zwitter oder Zwitterbänder bezeichneten.

Der Altenberger Zwitterstock im Erzgebirge (siehe auch ► Abschn. 4.1.2) zählt zu den größten Zinnlagerstätten der Erde (◘ Abb. 4.41). Hier ist während der postorogenen Dehnung nach der variszischen Gebirgsbildung ein kleiner A-Typ-Granit (»Außengranit«), der einen hohen Gehalt an Fluor, Zinn und Lithium hat, in die Tuffe eines Calderavulkans eingedrungen. Die oberen 250 m dieses Granits sind vollständig in feinkörnigen Greisen mit einem dichten Netz an Zwitterbändern umgewandelt. Interessant ist, dass anschließend ein weiterer Granit in den ersten eindrang (»Innengranit«), der in seiner Dachregion im Kontakt zum Greisen einen Pegmatit (»Stockscheider«) gebildet hat. Zum Teil wurden die mehrere Zentimeter großen Feldspate des Pegmatits mit Topas ersetzt. Diese Greisenvarietät wird Pyknit genannt, Stücke davon sind in vielen Museen zu sehen. Im Greisen von Altenberg wird schon seit dem 15. Jahrhundert intensiver Bergbau betrieben. Das führte dazu, dass die Hohlräume 1620 einbrachen und an der Oberfläche ein großer Einsturzkrater entstand, die Altenberger Pinge. Bis 1990 wurde der Bergbau ohne Unterbrechung fortgesetzt. Noch immer liegen hier bedeutende Erzmengen. Im Erzgebirge gibt es weitere Greisen in der Dachregion verschiedener A-Typ- und

S-Typ-Granite (Breiter 2012). Derzeit wird vor allem der Greisen von Gottesberg (Vogtland, Sachsen) für einen möglichen Abbau erkundet, ebenfalls eine Lagerstätte von Weltklasse. Neben Zinn könnten als Nebenprodukte Kupfer, Wolfram und Germanium gewonnen werden.

4.7 Eisenoxid-Kupfer-Gold-Lagerstätten (IOCG)

Relativ zufällig wurde 1975 bei Olympic Dam (Südaustralien) eine der größten Lagerstätten überhaupt entdeckt (► Kasten 4.20). Sie hatte eine ungewöhnliche Zusammensetzung und ließ sich nicht in die damals etablierten Schemata einordnen. Daher musste ein neuer Lagerstättentyp definiert werden: die Eisenoxid-Kupfer-Gold-Lagerstätten (engl. *ironoxide-copper-gold deposits*, IOCG). Seither wurden weitere IOCG-Lagerstätten gefunden und einige schon länger bekannte Vorkommen als solche uminterpretiert. Weitere bedeutende Beispiele sind der Cloncurry-Bezirk in Queensland, Australien (unter anderen mit Ernest Henry), der Carajás-Bezirk in Brasilien (mit Salobo, Cristallino, Sossego und Alemão), die Küstenkordillere von Nordchile und Südperu (mit Candelaria-Punta del Cobre, Manto Verde und anderen) sowie Aitik bei Gällivare in Schweden.

Bei einigen handelt es sich um mit Erz zementierte Brekzien (»Brekzien-Typ-Lagerstätten«), wobei das Gestein durch tektonische Bewegung, hydraulisch durch Wasser oder explosiv-magmatisch zerbrochen wurde. In anderen Fällen handelt es sich um Adern (auch als Stockwerk), Gänge, versprengte Erze in ehemaligen Poren oder um Verdrängungen, zum Beispiel in Form von Mantos (► Abschn. 4.8). Häufig befinden sie sich entlang von großen Verwerfungen oder zumindest in deren Nähe.

Sie enthalten viel Magnetit oder Hämatit und auffallend wenig hydrothermalen Quarz. Der Sulfidgehalt ist vergleichsweise gering, aber kupferreich (Chalkosin, Bornit, Chalkopyrit, nur wenig Pyrit) und goldhaltig. Die Sulfide kommen in Adern, als Matrix in Brekzien oder manchmal als massive Sulfide vor. Außerdem können auch U, Ag, Co, Ni, As, Mo, leichte Seltenerdelemente, F und P angereichert sein.

Aus Flüssigkeitseinschlüssen wissen wir, dass hier salzreiches, CO_2-haltiges, schwefelarmes Wasser eine Rolle gespielt hat. Die ermittelten Temperaturen spannen ein sehr großes Spektrum auf, die Temperatur scheint demnach keine große Rolle zu spielen. In vielen Fällen wurden unterschiedliche Fluide gefunden, die sich offensichtlich gemischt haben oder die zu unterschiedlichen Zeiten das System durchströmten.

Davon abgesehen unterscheiden sich die einzelnen IOCG-Lagerstätten stark voneinander (Porter 2000, Williams et al. 2005, Pollard 2006, Groves et al. 2010). Nicht einmal die genaue Abgrenzung des Begriffs ist geklärt, denn es gibt auch mehr

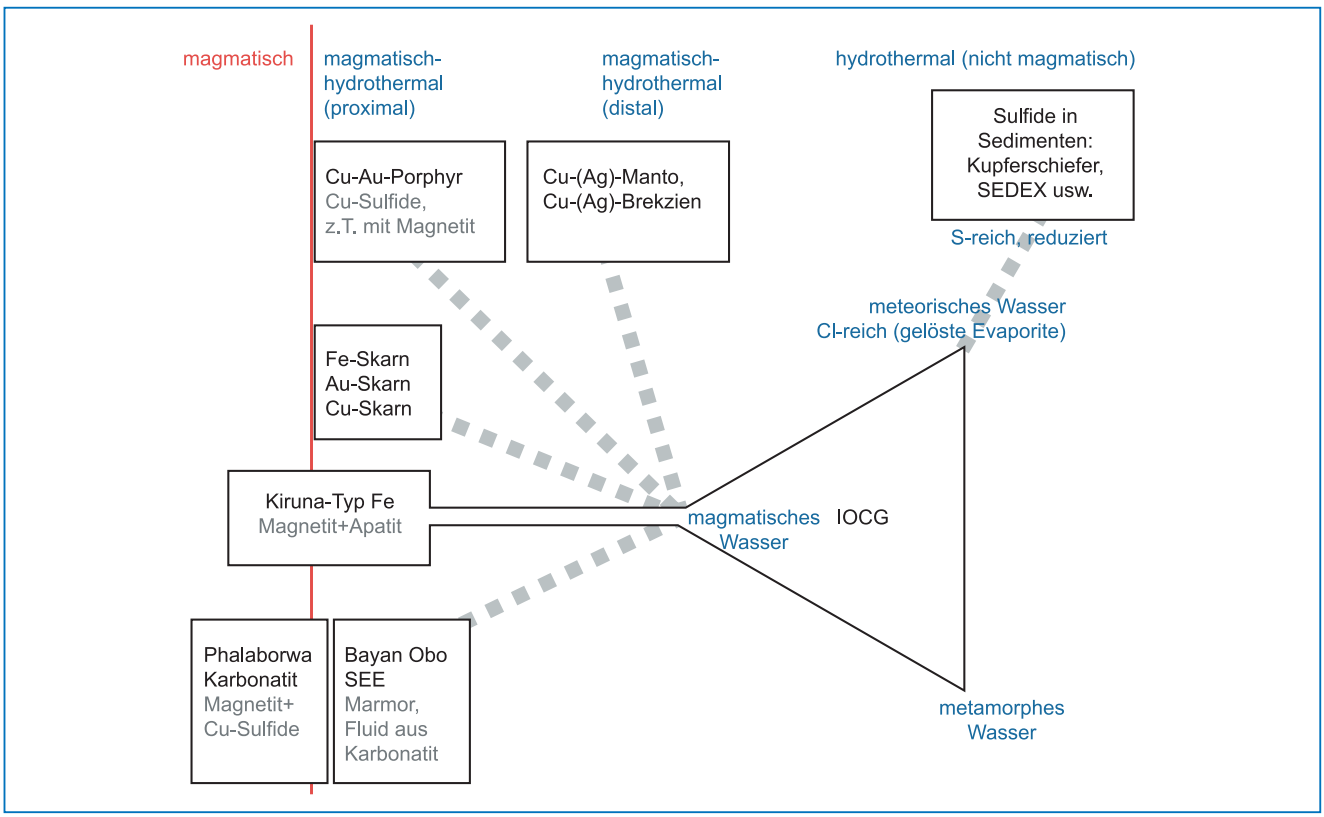


Abb. 4.42 IOCG-Lagerstätten im Vergleich zu verwandten Lagerstätten. IOCG können durch magmatisches, salzreiches meteorisches oder durch metamorphes Wasser beziehungsweise Mischungen entstehen. Möglicherweise gibt es einen fließenden Übergang zu Kiruna-Typ-Eisenlagerstätten. Die anderen gezeigten Lagerstätten haben gewisse Ähnlichkeiten und kommen zum Teil gemeinsam mit IOCG vor. Siehe Text für weitere Erläuterungen.

Kasten 4.20 Olympic Dam

Unter mehr als 300 m dicken jüngeren Sedimenten versteckt entdeckte man 1975 bei Olympic Dam (South Australia) eine riesige Kupfer-Gold-Uran-Lagerstätte. Das passierte eher zufällig, denn eigentlich hatte man die darüberliegenden Sedimente nach nicht vorhandenen Rohstoffen durchsucht.

Es handelt sich um mit Hämatit und anderen Erzmineralen zementierte Brekzien. Die Lagerstätte gehört zwar zu den größten Eisenvorkommen der Erde, doch der Erzgrad von 26 % Eisen reicht nicht für eine ökonomische Eisenproduktion aus. Wirtschaftlich interessant sind hingegen die Gehalte an Kupfer, Uran, Gold und Silber und für jedes dieser Metalle zählt Olympic Dam zu den größten bekannten Lagerstätten. Die Sulfide kommen versprengt im Zement der Brekzien vor. Neben Chalkopyrit sind das vor allem solche mit einem hohen Kupfer- und niedrigen Schwefelgehalt: Bornit und Chalkosin. Uran kommt als fein versprengte Pechblende (Uraninit beziehungsweise amorphes Uranoxid) vor. Seltenerdmetalle sind ebenfalls angereichert, werden aber bisher nicht gewonnen.

Die Brekzien entstanden, als vor etwa 1,5 Milliarden Jahren ein A-Typ-Granit bis nahe der Erdoberfläche aufstieg. Bei fortgesetzter Kristallisation gab das Magma in mehreren Schüben heißes, salzreiches Wasser ab, das aufstieg und die bereits erstarrte Dachregion des Granits zerbrach. Die ökonomisch interessanten Brekzien gruppieren sich um eine röhrenförmige, erzfreie Hämatit-Quarz-Brekzie, bei der es sich eventuell um einen Diatrem (Vulkanschlot, bei dem es durch Kontakt mit Grundwasser zu Wasserdampfexplosionen kam) handelt.

Zur Ausfällung kam es vor allem, als sich das magmatische Wasser mit kühlerem, ebenfalls salzreichem und stark oxidiertem Wasser vermischte. Umstritten ist, wo dieses herkam und wie groß der jeweilige Beitrag der Fluide an Metallen und Schwefel ist. Nach einer Theorie handelt es sich um Wasser eines Salzsees, das möglicherweise beim Einsickern Metalle aus den Vulkangesteinen ausgelaugt hat, die über dem Granit lagen (Haynes et al. 1995). Es könnte sich auch um tiefes Porenwasser von ursprünglich meteorischer Herkunft handeln. Vielleicht haben wir es allerdings auch mit einem magmatischen Fluid zu tun, das aber von eher mafischen Magmen abgegeben wurde (Reynolds 2000).

Bisher werden die Zonen mit dem höchsten Erzgrad unterirdisch abgebaut. Es gibt Pläne, die Sedimentbedeckung abzuräumen und den Abbau in einem riesigen Tagebau fortzusetzen. Der hohe Urangehalt erfordert eine aufwendige Aufbereitung der Erze. Durch Flotation kann zwar der größte Teil der nichtsulfidischen Minerale abgetrennt werden, das dabei erzeugte Kupferkonzentrat enthält jedoch noch immer etwas Uran. Bei der Flotation fallen jährlich zehn Millionen Tonnen an radioaktivem Schlamm an, sogenannte Tailings, die vor Ort gelagert werden. Das Uran wird durch Laugung mit Säuren aus den Tailings und aus dem Kupferkonzentrat gewonnen.

In der Umgebung von Olympic Dam gibt es weitere IOCG-Lagerstätten unterschiedlicher Größe, darunter Prominent Hill.

oder weniger graduelle Übergänge zu anderen Lagerstättentypen (◘ Abb. 4.42) die zum Teil auch noch gemeinsam mit IOCG vorkommen. Der Begriff wird wie ein Korb voller unterschiedlicher Obstsorten verwendet.

Häufig gibt es einen Zusammenhang zu Magmatismus, jedoch in einem räumlich größeren Abstand, als es bei Kupferporphyren der Fall ist. Dennoch scheint es sich nur in wenigen Fällen direkt und ausschließlich um heißes magmatisches Salzwasser gehandelt zu haben. Oft waren Fluide unterschiedlicher Herkunft beteiligt, wobei nicht ganz klar ist, wie groß der jeweilige Beitrag an Salz, Metallen und Schwefel war. In anderen Fällen scheint Magmatismus keine Rolle gespielt zu haben, stattdessen hat Oberflächenwasser oder metamorphes Wasser zum Beispiel Salz aus Evaporiten aufgelöst und Metalle aus der Erdkruste ausgelaugt. Nicht einmal magmatische Hitze oder eine Metamorphose muss dazukommen, in Kanada gibt es ein Beispiel, bei dem offensichtlich tektonische Verschiebungen innerhalb von Sedimenten ausgereicht haben. Dabei wurden wohl wasserundurchlässige Schichten undicht und das unter Überdruck stehende Porenwasser der tieferen Schichten konnte aufsteigen und entlang von Verwerfungen die gelösten Metalle wieder ausfällen (Hunt et al. 2007).

Selbst innerhalb eines Bergbaubezirks kann es zu unterschiedlichen Zeiten durch unterschiedliche Fluide entstandene IOCG-Lagerstätten geben. Im Cloncurry-Distrikt (siehe auch ◘ Abb. 4.79) entstand die erste (Osborne) während der Metamorphose einer Gebirgsbildung, während die anderen (darunter Ernest Henry, Eloise und Mount Elliott) erst später folgten, als eine Reihe von A-Typ-Graniten eindrangen (Duncan et al. 2011).

Die Vermischung unterschiedlicher Fluide wird häufig als wichtigster Grund für die Ausfällung angenommen, aber auch die Veränderung des Fluids durch Reaktion mit dem Nebengestein kann eine Rolle spielen. Generell gibt es eine starke Alteration des Nebengesteins mit Serizitisierung und einer metasomatischen Anreicherung von Eisen, Natrium und Kalium.

Die meisten großen IOCG-Lagerstätten entstanden im Präkambrium im Zusammenhang mit A-Typ-Graniten, also durch Dehnung beziehungsweise unter den Kontinenten aufsteigende Manteldiapire. Dabei könnte wichtig gewesen sein, dass der lithosphärische Mantel zuvor metasomatisch angereichert worden ist (Groves et al. 2010).

Im Unterschied dazu sind die IOCG-Lagerstätten in der Küstenkordillere von Nordchile und Südperu im späten Jura und der frühen Kreide entstanden, und zwar an einer Subduktionszone (Sillitoe 2002). Diese war damals noch jung, statt der Anden gab es große mit Meerwasser und Sedimenten gefüllte Backarc-Becken. In Südperu war die Dehnung sogar innerhalb des

Vulkanbogens so stark, dass es nur untermeerische Vulkane gab (zum Teil mit Kuroko-Typ VMS, ▶ Abschn. 4.16.3). Die kontinentale Kruste war noch nicht verdickt, entsprechend waren die durchschnittlichen Magmen weniger stark fraktioniert. In der Tiefe entstand ein Batholith aus steckengebliebenen Plutonen. Im Zusammenhang mit Dioritintrusionen und Dioritgängen entstanden einige IOCG- und Kiruna-Typ-Eisenlagerstätten (▶ Abschn. 3.6), während sich gleichzeitig kleinere Kupferporphyre durch etwas stärker fraktionierte Plutone bildeten. Durch dieselben Fluide entstanden auch Kupfer-(Gold-)Skarne (▶ Abschn. 4.9) und Kupfermantos (▶ Abschn. 4.8). In der mittleren Kreidezeit wechselte die Tektonik auf Kompression (ausgelöst durch einen Manteldiapir im Pazifik und die Öffnung des Südatlantiks), was laut Oyarzun et al. 2002 der wichtigste Moment für Kiruna-Typ-Lagerstätten war, weil dabei kurzfristig größere Mengen Dioritmagma entlang von Verwerfungen nach oben gequetscht wurden.

Kiruna-Typ-Lagerstätten treten nicht nur in Nordchile und in Schweden gemeinsam mit IOCG-Lagerstätten auf, sie haben auch eine sehr ähnliche Zusammensetzung (Magnetit und Apatit, manchmal Kupfersulfide in sehr geringen Mengen). Von manchen Forschern werden sie als kupferarmes, eisenreiches Endglied des IOCG-Spektrums angesehen und es wird spekuliert, ob es einen genetischen Zusammenhang gibt. Demnach entstünden IOCG in einem größeren Abstand zum Dioritpluton.

Goldreiche Kupferporphyre haben ebenfalls Ähnlichkeiten zu manchen IOCG-Lagerstätten. Die frühen Adern von Kupferporphyren enthalten nämlich auch Magnetit, der später zum Teil wieder ersetzt wird (Sillitoe 2010). Die größten Unterschiede sind demnach der wesentlich höhere Schwefelgehalt und die fehlende Anreicherung von Uran und Seltenerdmetallen.

Skarne kommen häufig zusammen mit IOCG-Lagerstätten vor. Sie sind möglicherweise durch dasselbe magmatische Fluid entstanden, jedoch direkt am Kontakt von Magma und Kalkstein. In Nordchile sind das Kupfer-(Gold-)Skarne, im Ural Eisen- und Goldskarne.

Der Karbonatit Phalaborwa (▶ Kasten 3.15) unterscheidet sich von anderen Karbonatiten durch seinen hohen Gehalt an Magnetit und Kupfersulfiden. Seine Mineralogie und die angereicherten Elemente wie Seltene Erden, Phosphor und Uran erinnern stark an IOCG-Lagerstätten (Groves & Vielreicher 2001). Ähnliches gilt für die Seltenerdlagerstätte Bayan Obo (▶ Kasten 3.16). Da sowohl Karbonatite als auch A-Typ-Granite in kontinentalen Grabensystemen auftreten, könnte es einen entfernten Zusammenhang geben, was jedoch nicht zwangsläufig bedeutet, dass Karbonatite bei IOCG-Lagerstätten eine Rolle spielen.

Schließlich gibt es auch Ähnlichkeiten und möglicherweise genetische Verbindungen zwischen den durch nichtmagmatisches Wasser entstandenen IOCG zu sedimentgebundenen Lagerstätten wie SEDEX (▶ Abschn. 4.17) oder Kupferschiefer (▶ Abschn. 5.1). Im Unterschied zu diesen sind die IOCG durch eher salzreiche, schwefelarme und weniger reduzierte Fluide entstanden.

4.8 Chimney und Manto

Manchmal können sich hydrothermale Fluide relativ ungestört entlang von Verwerfungen, Brekzien oder älteren magmatischen Gängen bewegen, bis sie auf eine poröse oder reaktive Gesteinsschicht treffen, etwa einen Kalkstein oder bestimmte Vulkanite, in der es zur Ausfällung kommt. Je nach Gestein passiert das in den Poren, oder es geht mit einem Auflösen des Gesteins einher. Bei Kalksteinen kann es sogar zur vollständigen Verdrängung durch massive Sulfide kommen. Dem fokussierten Wasserstrom entsprechend haben die Erzkörper oft die Form eines Schornsteins oder eines auf der Schichtgrenze liegenden Mantels und werden daher als »Chimney« oder »Manto« bezeichnet. Namensgebend ist also die Form dieser speziellen schichtgebundenen Erzkörper, unabhängig von den enthaltenen Metallen oder die Art des hydrothermalen Systems. Diese Lagerstätten kommen meistens im Zusammenhang mit anderen Lagerstätten vor, insbesondere in der Nähe von Kupferporphyren (▶ Abschn. 4.4) und Skarnen. Aufgrund ihres hohen Erzgrads können sie der ökonomisch wichtigste Teil eines Systems sein.

Cu-Mantos und Pb-Ag-Zn-Mantos sind am häufigsten. Kupfermantos mit vorwiegend Kupfersulfiden treten zum Beispiel gehäuft in der Küstenkordillere von Nordchile auf. Blei-Zink-Mantos (»*Leadville-type mineralisation*«, LTM) mit Galenit und Sphalerit sind oft silberhaltig, wichtige Beispiele gibt es in Mexiko und in Colorado bei Leadville (USA). In Bolivien gibt es Zinnmantos mit Kassiterit. Manto Verde in Nordchile ist eine mantelförmige IOCG-Lagerstätte (▶ Abschn. 4.7) mit Magnetit und Kupfersulfiden.

4.9 Skarn

Kalkstein kann besonders stark mit hydrothermalem Wasser reagieren. Das gilt insbesondere, wenn ein Granitpluton in Kalksteine eindringt und diese aufheizt, während sie gleichzeitig von den freigesetzten magmatischen Fluiden durchströmt werden. Es kommt zu einem Austausch von Stoffen zwischen Wasser und Gestein, was als Metasomatose bezeichnet wird. Dabei entsteht ein völlig neues Gestein, das vorwiegend aus verschiedenen Kalzium-Silikat-Mineralen besteht, sehr hart ist und das nach einem alten schwedischen Bergmannsbegriff als Skarn bezeichnet wird. Die typischen Skarnminerale (◘ Tab. 4.6) sind Granate unterschiedlicher Zusammensetzung (Grossular, Andradit, Spessartin), Pyroxene (Diopsid, Hedenbergit), Amphibole (Tremolit, Aktinolith), Wollastonit, Vesuvian, Epidot und so weiter. Einige davon sind intensiv grün, rot, orange oder braun gefärbt, entsprechend bunt kann das Gestein sein. Außerdem können Erzminerale enthalten sein. Weltweit gibt es Hunderte Skarnlagerstätten (Meinert et al. 2005), zum Teil mit einem sehr hohen Erzgrad. Nach den jeweils ökonomisch interessanten Metallen werden Fe-, Cu-, Au-, Zn-Pb-, Mo-, Sn- und W-Skarne unterschieden. Auch SEE, U und andere Elemente können angereichert sein. Als Industriemineral wird auch Wollastonit (▶ Abschn. 7.7) abgebaut.

Metasomatose beschreibt eine Veränderung der chemischen Zusammensetzung eines Gesteins durch Stoffaustausch mit einem Fluid oder mit einem benachbarten Gestein. Damit unterscheidet sich Metasomatose von einer Metamorphose, die eine Umwandlung nahezu ohne Änderung der chemischen Zusammensetzung ist.
Zu einer Metasomatose kommt es, wenn sehr unterschiedliche Gesteine aufeinandertreffen. Beispielsweise bildet sich beim Kontakt zwischen Peridotit und Granit eine charakteristische »Blackwall« aus dunklen Mineralen. Diffusion reicht dazu bereits aus, aber wesentlich effektiver ist der Stofftransport durch mobiles Wasser. Wenn reaktive hydrothermale Fluide auf bestimmte Gesteine treffen, kann es zu einem effektiven Stoffaustausch kommen. Zu den metasomatischen Lagerstätten zählen Skarne, Greisen (▶ Abschn. 4.6), Carlin-Typ- (▶ Abschn. 4.11) und andere Verdrängungslagerstätten.

Tab. 4.6 Auswahl typischer Minerale in Skarnen.

Granat	
Grossular	$Ca_3Al_2Si_3O_{12}$
Andradit	$Ca_3Fe^{3+}{}_2Al_2Si_3O_{12}$
Spessartin	$Mn_3Al_2Si_3O_{12}$
Pyroxen	
Diopsid	$CaMgSi_2O_6$
Hedenbergit	$CaFeSi_2O_6$
Amphibol	
Tremolit	$Ca_2Mg_5Si_8O_{22}(OH)_2$
Ferroaktinolith	$Ca_2Fe_5Si_8O_{22}(OH)_2$
Hornblende	$(Na, K)_{0-1}Ca_2(Fe,Mg)_4Al_2Si_7O_{22}(OH)_2$
Wollastonit	$CaSiO_3$
Epidot	$Ca_2FeAl_2Si_3O_{12}(OH)$
Vesuvian	$Ca_{10}(Mg, Fe, Mn)_2Al_4Si_9O_{34}(OH)_4$
Ilvait	$CaFe^{2+}{}_2Fe^{3+}[(Si_2O_7)O(OH)]$

Skarne können sehr verschieden aussehen und vielfältig zusammengesetzt sein. Auch intern sind sie sehr heterogen, mit Zonen unterschiedlicher Zusammensetzung und unterschiedlicher Texturen und Korngrößen. Inhomogenitäten im Gestein und die Geometrie von Rissen wirken sich stark auf den Wasserdurchfluss und damit auf die Reaktion aus. Es gibt scharfe oder diffuse Reaktionssäume entlang von Rissen, außerdem feinkörnige oder grobkörnige Bereiche mit gestreiften oder gepunkteten Gesteinen oder zu Garben angeordneten nadeligen Mineralen.

Die genaue Zusammensetzung und Zonierung ist von vielen Faktoren abhängig. Von erster Bedeutung ist natürlich die Zusammensetzung des Fluids und damit die Art des Magmas. Aber auch das Karbonatgestein kann sehr unterschiedlich sein. Ein Kalkstein besteht nie ausschließlich aus Kalzit, es können in wechselnden Mengen auch Dolomit, Quarz, Tonminerale und andere Minerale vorhanden sein, die sich auf das Ergebnis auswirken. Eventuell vorhandener organischer Kohlenstoff wirkt reduzierend und kontrolliert damit zum Beispiel, ob eher Minerale mit Fe^{3+} (Andradit) oder solche mit Fe^{2+} gebildet werden. Handelt es sich hingegen nicht um Kalkstein, sondern um Dolomit, entstehen Mg-Skarne mit ganz anderer Mineralogie (z. B. mit Talk und Serpentin, häufig mit viel Magnetit). Schließlich ist auch die Tiefe, bei der die Reaktion stattfindet, wichtig. Bei tief gebildeten Skarnen ist die Temperatur auch ohne Magma schon hoch und Sedimente sind bereits in metamorphe Gesteine wie Marmor und Schiefer umgewandelt. Hier gebildete Skarne sind kleiner und haben eher eine vertikale Ausdehnung.

Generell läuft die Skarnbildung in mehreren Stufen ab (◘ Abb. 4.43, ◘ Abb. 4.44). Anfangs, bevor das magmatische Wasser entmischt wird, kann es durch die Hitze bereits zu einer Kontaktmetamorphose kommen, während der noch keine Stoffe ausgetauscht werden (isochemisch). Aus relativ reinem Kalkstein wird Marmor, aus Tonsteinlagen werden Hornfelsbänder, bei unreinem Kalkstein entstehen bereits die ersten Ca-Silikate. Dabei wird CO_2 und (aus den Tonmineralen) Wasser freigesetzt.

Mit dem Einströmen von heißem und oft salzreichem und saurem magmatischem Wasser folgt die Hauptphase der Metasomatose, die prograde Skarnbildung. Im Wasser transportierte Stoffe wie SiO_2, Eisen und Kupfer reagieren mit dem Kalkstein beziehungsweise Marmor und die Karbonatminerale werden vollständig durch kalziumreiche Silikate ersetzt. Typisch ist eine Zonierung mit überwiegend Granat am Kontakt zum Pluton, bei weiterer Entfernung zunehmend Pyroxen und außen, am Übergang zum Marmor, Vesuvian oder Wollastonit. Zusätzlich gibt es Zonierungen in der Zusammensetzung von Granat und Pyroxen.

Das vom abkühlenden Magma abgegebene Wasser wird immer kühler und verändert seine Zusammensetzung. Frühe Minerale werden teilweise durch spätere ersetzt (u. a. Magnetit, Aktinolith, erste Sulfide).

Je mehr das System abkühlt, desto mehr meteorisches Wasser kann in den Skarn eindringen und diesen zumindest entlang von Rissen erneut umwandeln. Bei der sogenannten retrograden Skarnbildung werden die früheren Silikate teilweise durch andere Silikate wie Epidot, Amphibol, Plagioklas und Chlorit ersetzt, wobei die ältere Zonierung lediglich überprägt wird. In diesem Schritt kommt es verstärkt zur Ausfällung von Erzmineralen wie Sulfiden und Magnetit. Diese sind ebenfalls zoniert, typisch sind zum Beispiel Pyrit, Chalkopyrit und Magnetit in der Nähe des Plutons, ein höherer Gehalt an Chalkopyrit und Bornit in der Mitte sowie am äußeren Rand Bornit, Galenit und Sphalerit.

Es kann auch zu einem Transport von CO_2, Ca^{2+} und Wasser in die entgegengesetzte Richtung kommen, der Randbereich des Granits wird dann zu einem sogenannten Endoskarn umgewandelt, wobei aber nur selten Lagerstätten entstehen. Durch Umwandlung von Karbonatgesteinen gebildete Skarne werden entsprechend als Exoskarne bezeichnet. Im Marmor, in weiterer Entfernung vom Pluton, entstehen manchmal Mantos (▶ Abschn. 4.8).

Welche Metalle im Skarn angereichert werden, hängt an erster Stelle vom Metallgehalt des Magmas zum Zeitpunkt der

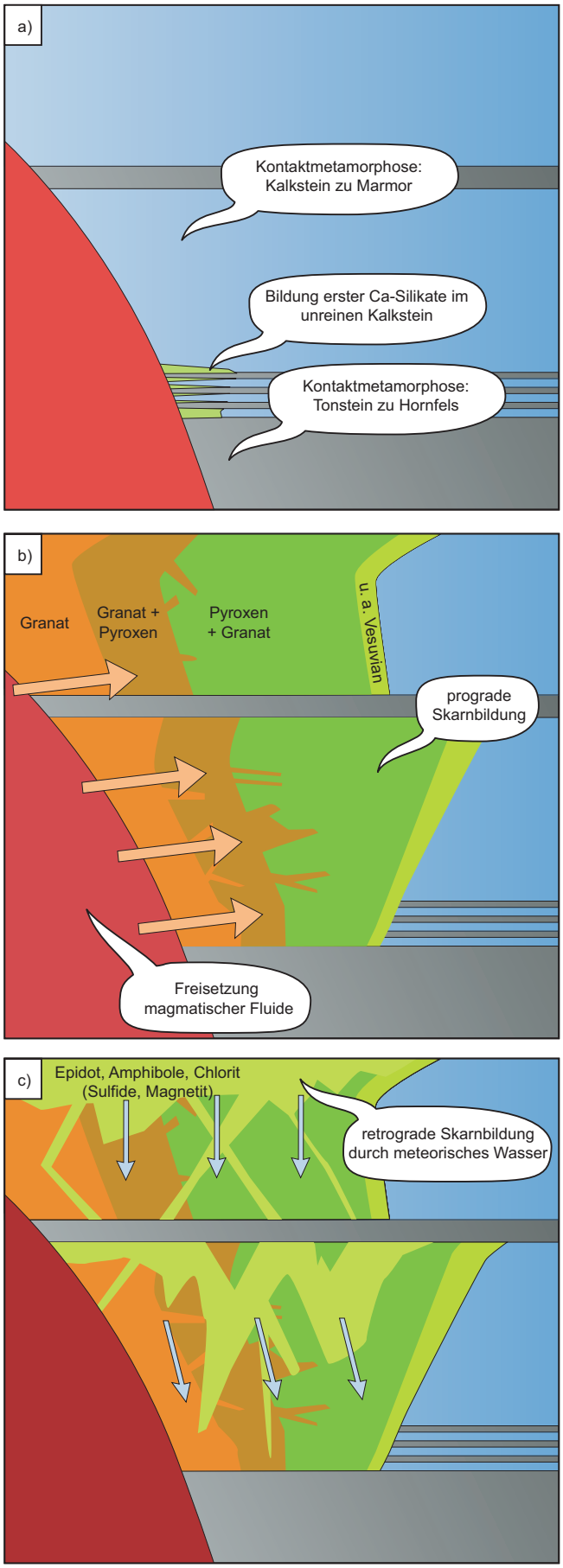


Abb. 4.43 Die Entstehung eines Skarns läuft generell in drei Schritten ab. a) Beim Eindringen des Magmas werden Sedimente zu kontaktmetamorphen Gesteinen umgewandelt. b) Vom Magma freigesetztes Wasser liefert SiO_2, Eisen und so weiter, es reagiert mit den Karbonaten, die durch verschiedene Kalziumsilikate ersetzt werden (prograde Skarnbildung). Dabei entsteht eine Zonierung mit unterschiedlichen Mineralen, die sich bei weiterer Abkühlung des Systems wieder verändert. c) Meteorisches Wasser dringt in das System ein, die zuvor bei hoher Temperatur gebildeten Silikate werden teilweise durch andere Silikate ersetzt (retrograde Skarnbildung). Es kommt zur Ausfällung von Sulfiden und Magnetit.

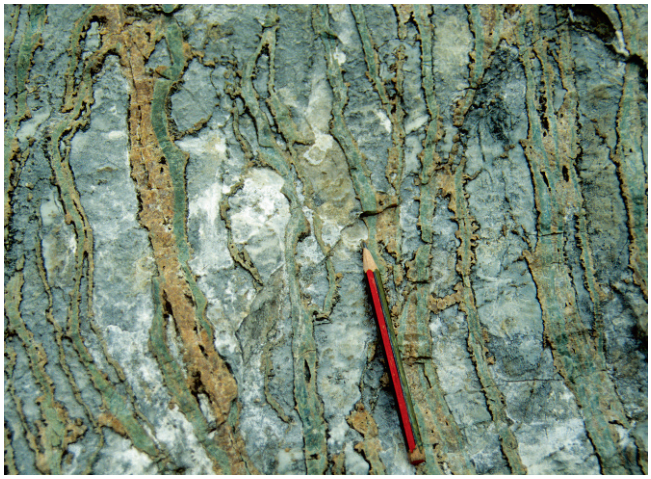


Abb. 4.44 Beginnende Skarnbildung am Rand der Adamello-Intrusion (Südalpen, Italien). Entlang von Rissen in den Kalkstein eindringende magmatische Fluide reagierten mit diesem, es bildeten sich Grossular (rot) und Diopsid (grün). © F. Neukirchen.

Freisetzung des Fluids ab. Wichtige Faktoren sind die Stärke der Fraktionierung (Gabbro, Diorit, Granit), die Art des Granits (I-Typ, S-Typ, A-Typ) und der Sauerstoffgehalt. Die sehr häufigen **Kupferskarne** entstehen im Zusammenhang mit den I-Typ-Graniten der Subduktionszonen, insbesondere in der Umgebung von Kupferporphyren (▶ Abschn. 4.4). Als Erzminerale kommen Chalkopyrit, Digenit, Bornit, Enargit, Fahlerze und andere vor. In größerer Entfernung kann es **Blei-Zink-Skarne** mit Galenit und Sphalerit geben. In Bingham (Utah, USA) befindet sich neben einem der größten Kupferporphyre der Welt auch einer der größten Kupferskarne. Das vermutlich größte Kupfer-Zink-Skarnsystem ist Antamina (Peru), wo auch Molybdän und Silber als Nebenprodukte anfallen.

Die **Wolframskarne** sind die wichtigsten Wolframlagerstätten. Neben dem Haupterz Scheelit, $CaWO_4$, kommen auch diverse Sulfide vor wie Pyrrhotin, Molybdänit, Chalkopyrit, Sphalerit und Arsenopyrit. Die wichtigsten W-Skarne befinden sich im Westen Nordamerikas, in Australien und in Ostasien. Auch Zinn kann in Skarnen angereichert sein.

Eisenskarne entstehen eher im Zusammenhang mit weniger fraktionierten Magmen (Diorit, auch Gabbro, Syenit), insbesondere an Inselbögen. Dabei handelt es sich zum Teil um riesige Lagerstätten, die mehrere Hundert Millionen Tonnen Eisen enthalten. Sie bestehen weitgehend aus Magnetit und eisenreichen Silikaten. In kleineren Mengen können auch Cu, Co, Ni und

Au vorhanden sein. Endoskarne können in diesem Fall einen guten Teil der Lagerstätte ausmachen. Mehrere große Fe-Skarne gibt es im Südural, zum Beispiel Magnitogorsk (Russland). Ein weiterer Gigant ist Sarbai-Sokolov (Kasachstan). Auch auf der Insel Elba (Italien) wurde früher ein Skarn mit Eisen abgebaut.

Goldskarne sind ebenfalls von wirtschaftlicher Bedeutung, wobei der Begriff sich nicht auf einen besonderen Skarnktyp bezieht, sondern auf eine Vielzahl von Skarnen mit unterschiedlicher Zusammensetzung und Genese. Am häufigsten sind sie im Zusammenhang mit nur leicht fraktionierten (Diorit, Granodiorit), aber reduzierten Magmen. Andere entstanden im Zusammenhang mit goldreichen Porphyrsystemen. Schließlich können auch Goldskarne im Zusammenhang mit orogenen Goldadern (► Abschn. 4.2) entstehen. Besonders viele Goldskarne gibt es in Kanada und China. Bisher am bedeutendsten ist Navachab in Namibia.

4.10 Metasomatische Sideritlagerstätten

Der Erzberg in der Steiermark (Österreich) besteht etwa zur Hälfte aus dem Eisenkarbonat Siderit, zusammen mit anderen Karbonaten wie Dolomit, Ankerit, Magnesit und Kalzit. Auch etwas Mangan ist enthalten, was bei der Stahlproduktion durchaus erwünscht ist. Im größten Tagebau Mitteleuropas werden jährlich eine bis zwei Millionen Tonnen Erz abgebaut. Passend heißt der benachbarte Ort schlicht »Eisenerz«. Allerdings hat Siderit einen geringeren Eisengehalt als Hämatit und Magnetit.

Die Erze bilden innerhalb der »normalen« Karbonatgesteine bis zu 70 m mächtige Erzlager, die eine Länge und Breite von 1–3 km haben. Vermutlich sind sie durch eine metasomatische Verdrängungsreaktion von Kalkstein und Dolomit durch eindringendes eisenreiches Wasser entstanden:

$$CaCO_3 + Fe^{3+} \rightarrow FeCO_3 + Ca^{2+}$$

Mehr oder weniger permeable Gesteinspartien kontrollierten, wo es zur Metasomatose kam. Allerdings ist nicht klar, wann das passierte und wo die Fluide herkamen (Laube et al. 1995, Schulz et al. 1997, Pohl & Belocky 1999). Möglicherweise ereignete sich das schon kurz nach der Ablagerung der Kalksteine (spätdiagenetisch), vielleicht erst später (epigenetisch), höchstwahrscheinlich aber schon vor der variszischen Gebirgsbildung. Es könnte sich um hydrothermale Fluide aus dem Sedimentbecken gehandelt haben, die zum Beispiel bei der Diagenese anderer Sedimente entstanden und vermutlich durch die unter den Karbonaten liegenden Vulkanite aufstiegen. Aber auch magmatische Fluide wurden vorgeschlagen. Während der variszischen und alpinen Gebirgsbildung kam es zum Teil zu einer Rekristallisation, was die Interpretation erschwert. Dabei wurden die Erzlager auch in Falten gelegt. Der Erzberg gilt als das größte Sideritvorkommen der Welt. Es gibt weltweit weitere metasomatische Siderit- und Magnesitvorkommen, zum Beispiel in Nordspanien, Tunesien, Algerien.

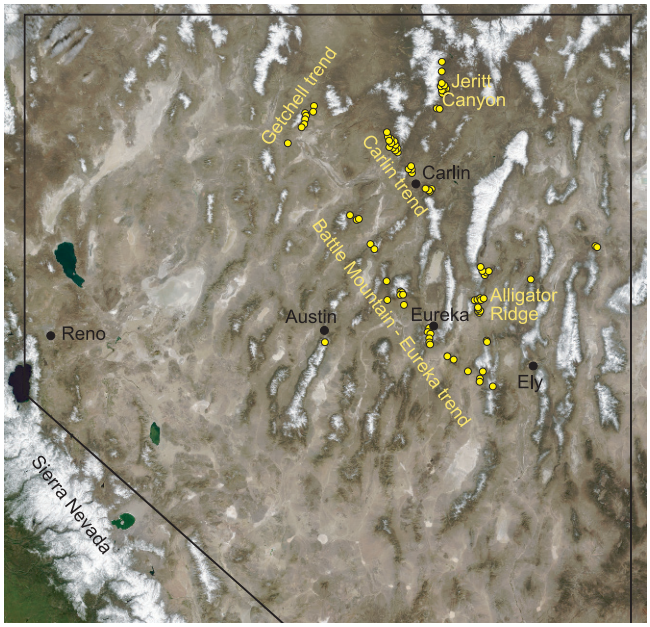


Abb. 4.45 Fast alle Goldlagerstätten vom Carlin-Typ befinden sich in Nevada (USA) an Verwerfungen der Basin-and-Range-Provinz, die aus parallelen Gräben und Horsten besteht. Auf dem Satellitenbild heben sich die verschneiten Horste deutlich von den Gräben ab. Karte nach Cline et al. 2005, Satellitenbild: NASA.

4.11 Carlin-Typ-Gold

Carlin-Typ-Goldlagerstätten (Cline et al. 2005) sind Verdrängungslagerstätten in Kalksteinen. Das Erz besteht überwiegend aus Quarz, Jaspis (mikrokristalliner Quarz) und Pyrit, das hydrothermale Fluid hat den Kalkstein also vollständig aufgelöst und Ca^{2+} und CO_2 entfernt. Der feinkörnige, arsenhaltige Pyrit aus der Hauptphase der Erzbildung enthält Gold, sowohl als winzige »unsichtbare« Einschlüsse von gediegen Gold als auch in Form von in das Kristallgitter eingebautem Au^{+1}. Es handelt sich um große Vorkommen, die Hunderte oder gar Tausende Tonnen Gold enthalten. Fast alle (■ Abb. 4.45) befinden sich in der nördlichen Hälfte von Nevada (USA), zusammen bilden sie die zweitgrößte Goldansammlung nach dem Witwatersrand (► Kasten 5.18). Sie sind in einer erstaunlich kurzen Zeitspanne im Eozän entstanden. Offensichtlich hat eine einzigartige geologische Geschichte zur Entstehung dieses Goldreichtums geführt. Traditionell wird dieser Lagerstättentyp als eine Bildung im Backarc einer Subduktionszone angesehen, was vermutlich eine grobe Vereinfachung ist.

Die Lagerstätten sind generell an Abschiebungen gebunden, die den Aufstieg des hydrothermalen Wassers ermöglichten. Zur Verdrängung des Kalksteins kam es vor allem dort, wo darüberliegende wasserundurchlässige Schichten einen weiteren Aufstieg des Wassers verhinderten. Diese »Fallen« (die sich in einer Tiefe von wenigen Kilometern befanden) gehen auf eine frühe Gebirgsbildung im Devon und Karbon zurück, die auf einem passiven Kontinentalrand am Rand eines archaischen Kratons liegende Sedimente erfasste und einzelne Decken übereinander

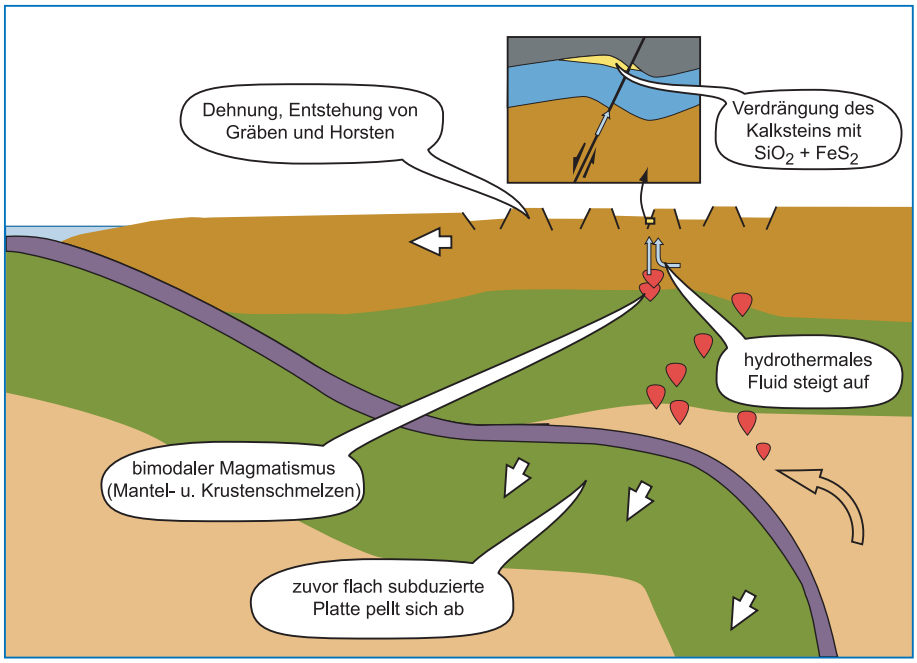


Abb. 4.46 Die Carlin-Typ-Lagerstätten in Nevada entstanden im Eozän. Das Abpellen der zuvor flach subduzierten Farallon-Platte löste einen kurzfristigen Magmatismus aus, außerdem wurden Teile des Colorado-Plateaus von starker Dehnung erfasst, es entstanden die Gräben der Basin-and-Range-Provinz. Hydrothermale Fluide stiegen an den Abschiebungen auf. In Fallen unter wasserundurchlässigen Schichten kam es zur vollständigen Verdrängung von Kalkstein durch SiO_2 und goldhaltigen Pyrit.

schob. Eine Decke aus wasserundurchlässigen klastischen Sedimenten schob sich über die Kalksteine.

Eine weitere Gebirgsbildung (die laramidische Gebirgsbildung) begann in der späten Kreidezeit, als die damals vor der Westküste subduzierte Farallon-Platte nach oben klappte und daher über Hunderte Kilometer hinweg flach unter den Kontinent geschoben wurde. Dadurch kam es nicht nur zum Erlöschen des Vulkanbogens im Bereich der heutigen Sierra Nevada, sondern auch zu einer Kompression, die zur Hebung der Rocky Mountains und des Colorado-Plateaus führte.

Die Lagerstätten entstanden, als sich die Farallon-Platte im Eozän von der Basis der kontinentalen Kruste abpellte und in die Asthenosphäre absank (◘ Abb. 4.46). Heiße Asthenosphäre strömte nach und löste einen starken bimodalen Vulkanismus aus, bei dem sowohl Mantel- als auch Krustenschmelzen eruptierten. Gleichzeitig kam es zu einer starken Dehnung. Ein Teil des ursprünglich größeren Colorado-Plateaus wurde dabei auf mehr als die doppelte Fläche auseinandergezogen (Orogenkollaps) und bildet seither eine Region mit unzähligen parallel verlaufenden Gräben und Horsten, die Basin-and-Range-Provinz. Dabei wurden auch wesentlich ältere Abschiebungen wieder in Bewegung gesetzt. Das Abpellen erfolgte von der Nordwestecke der Region ausgehend in Richtung Südosten, entsprechend werden Vulkanismus und Dehnung in diese Richtung immer jünger. Das gilt auch für die Carlin-Typ-Lagerstätten, die im Zeitraum von zwischen 42 und 36 Millionen Jahren entstanden sind.

Die Abschiebungen der Grabensysteme dienten dem hydrothermalen Fluid als Aufstiegsweg. Leider wissen wir nicht genau, wo das Wasser und das enthaltene Gold herkamen. Die Isotopen deuten mal auf meteorisches, mal auf magmatisches oder metamorphes Wasser hin. Gold und Schwefel könnten aus einem Magma oder aus Sedimenten beziehungsweise entsprechenden metamorphen Gesteinen stammen. Auf jeden Fall war das Wasser während der Ausfällung nicht sehr heiß (etwa 180–240 °C), es enthielt CO_2 und viel H_2S, aber wenig Salz. Eisen hat es vermutlich kaum transportiert, das im Pyrit enthaltene Eisen stammt weitgehend aus dem Kalkstein, der eisenhaltigen Dolomit enthält.

Bei der Abkühlung des CO_2-haltigen Wassers hat sich Kohlensäure gebildet, die den Kalzit des Kalksteins auflösen konnte, was den Wasserdurchfluss verstärkte. In den Hohlräumen wurde Jaspis oder Quarz ausgefällt. In manchen Fällen sind große Hohlräume sogar eingestürzt, die Bruchstücke wurden anschließend zu einer Brekzie zementiert. Im Kalkstein enthaltene Silikate (Sand, Silt, Ton) wurden stark alteriert (fortgeschrittene Argillisierung). Pyrit bildete sich durch die Reaktion mit eisenhaltigen Karbonaten, wobei CO_2 freigesetzt und H_2S verbraucht wurden. Dies führte wiederum zur Destabilisierung der Goldkomplexe und daher zu einer effektiven Ausfällung des Goldes. Weitere angereicherte Elemente sind Antimon, Quecksilber, Thallium, Tellur und Kupfer, mit Auripigment, Realgar und Stibnit als spätere Minerale. Auch Baryt und Fluorit können vorkommen.

Ein neues Modell (Muntean et al. 2011) versucht, die Herkunft des Fluids zu erklären. Demnach kam es bereits mit dem Wechsel auf flache Subduktion zu einer metasomatischen Anreicherung des lithosphärischen Mantels mit Wasser, CO_2 und Elementen wie Au, As, Tl, Te, Cu und Sb. Während die Farallon-Platte sich abpellte, wurde dieser teilweise zu entsprechend angereicherten Basalten aufgeschmolzen. Diese stiegen in die untere

Kruste auf, die ihrerseits zu wasserreichen, goldhaltigen Magmen aufgeschmolzen wurde, welche weiter aufsteigen konnten. Bei der Fraktionierung entfernte die Bildung von Kupfersulfid das meiste Kupfer aus der Schmelze, bevor es zur Wassersättigung kam. Schließlich wurde das magmatische Wasser abgegeben, aus dem sich beim weiteren Aufstieg eine Sole entmischte. Dabei kam es zur Anreicherung des Goldes im Dampf, während Eisen aus diesem entfernt wurde. Beim weiteren Aufstieg vermischte sich der Dampf mit heißem Porenwasser (meteorisches Wasser, das bereits Stoffe aus dem Gestein ausgelaugt hat). Zusätzlicher Schwefel und weiteres Gold wurden möglicherweise aus Schiefern mobilisiert. Nach anderen Autoren (Large et al. 2011) stammt das Gold hingegen aus Schiefern, deren diagenetisch gebildete Sulfide bei einer Metamorphose umkristallisiert und von hydrothermalem Wasser ausgelaugt wurden.

Weitere als Carlin-Typ klassifizierte Lagerstätten sind beispielsweise Mesel (Sulawesi, Indonesien), Lucky Hill (Sarawak, Malaysia), mehrere Vorkommen in China (insbesondere in Guizhou; Zhuang et al. 1999), der Suzdal-Trend (Kasachstan; Kovalev et al. 2012) und Allchar (Mazedonien). Sie unterscheiden sich stark, was das vererzte Nebengestein (Karbonate, Schwarzschiefer, Turbidite, Vulkanite), die Fällungsreaktion (z. B. Reduktion durch organische Substanzen), die Lage (schichtgebunden oder an Verwerfungen), die Mineralogie (z. B. Arsenopyrit statt Pyrit, unterschiedlich hohe Gehalte an Hg, Te usw.) und selbst was das geodynamische Setting angeht (Backarc, Inselbogen, passiver Kontinentalrand). Dem Carlin-Typ ähnliche Hg-As-Sb-Vorkommen werden in der Ukraine auf Quecksilber abgebaut.

4.12 Mississippi-Valley-Typ (MVT)

In Karbonatgesteinen wie Dolomit und Kalkstein gibt es bedeutende Zink-Blei-Lagerstätten, die oft auch Silber enthalten. Sie werden nach den großen Vorkommen in den USA als Mississippi-Valley-Typ (MVT) bezeichnet (Leach et al. 2010; ◘ Abb. 4.47, ◘ Abb. 4.48). Auch in Europa gibt es wichtige Vorkommen, insbesondere in Oberschlesien, in den Alpen (z. B. Bleiberg, Österreich) und in Irland. Die Lagerstätten sind epigenetisch, also jünger als die Karbonatgesteine. Sie sind durch Wasserströme entstanden, die in Sedimentbecken zum Teil mehrere Hundert Kilometer zurückgelegt haben. In vielen Fällen passierte das in einem Molassebecken im Vorland eines Gebirges. Es gibt aber auch Beispiele, die nicht bei Kompression, sondern bei Dehnung in einem Grabensystem entstanden sind. Generell besteht kein Zusammenhang mit Magmatismus.

> Vor allem in der älteren Literatur werden neben »Mississipi-Valley-Typ« (MVT) auch Regionalbezeichnungen wie »irischer Typ« (IRT), »alpiner Typ« (APT) beziehungsweise »Bleiberg-Typ« und »schlesischer Typ« verwendet. Es ist jedoch sinnvoller, diese unter dem Begriff MVT zusammenzufassen.

MVT-Lagerstätten enthalten fast ausschließlich Sphalerit und Galenit mit etwas Eisensulfid (Pyrit und Markasit) und als Gangart Karbonate (Dolomit, Siderit, Ankerit, Kalzit) und Baryt. Der durchschnittliche Erzgrad beträgt 6 % Zn, 1,9 % Pb und 32,5 g/t Ag. Es gibt auch Beispiele, bei denen Blei gegenüber Zink überwiegt. Zum Teil kommen auch in geringen Mengen Kupfer-

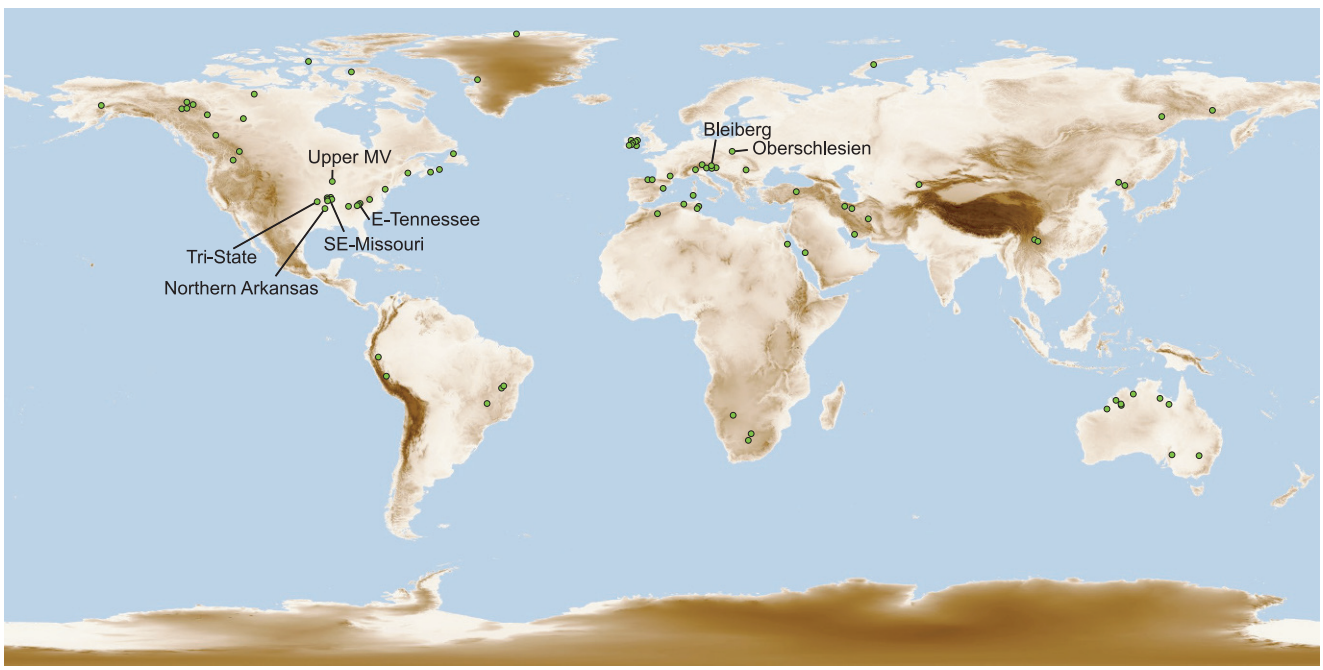


Abb. 4.47 Karte der Lagerstätten vom Mississippi-Valley-Typ (MVT). Die wichtigsten befinden sich in den USA im weiten Becken des Mississippitals. Nach: Leach et al. 2001, 2010 und World Minerals Project, Geological Survey of Canada.

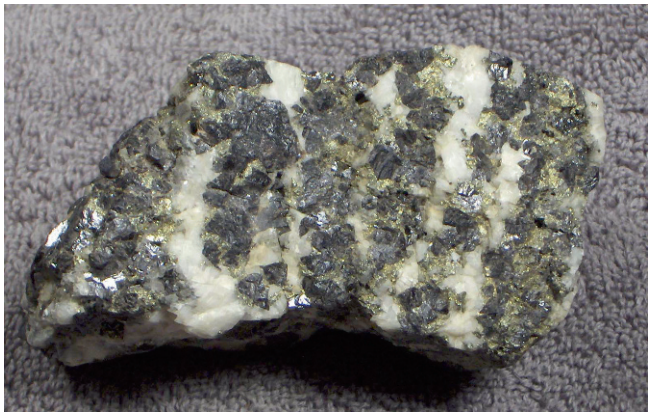


Abb. 4.48 Erz aus der MVT-Lagerstätte Nanisivik (Baffin Island, Kanada) mit Sphalerit (dunkelgrau), Pyrit (gelblich) und Dolomit (weiß). © Mike Beauregard.

minerale vor. Auch Indium, Germanium, Gallium und Kadmium werden in manchen Fällen gewonnen. Die Sulfide sind grob- bis feinkörnig und können massiv oder versprengt sein. Typisch ist sogenannte Schalenblende (▶ Kasten 4.21). Überwiegend handelt es sich um eine Verdrängung des Karbonatgesteins. Manchmal wurden auch vorhandene Hohlräume wie Risse oder ganze Höhlensysteme verfüllt. Die einzelnen Lagerstätten sind vergleichsweise klein, meist kommen aber viele davon in einem kleinen Gebiet vor. Das Bergbaurevier Upper-Mississippi-Valley umfasst zum Beispiel rund 400 Einzellagerstätten mit jeweils 0,2–3 Mt Erz.

Eine wichtige Rolle für die Fokussierung des Wasserstroms und den Ort der Ausfällung spielen Gesteine unterschiedlicher Permeabilität. Wichtig sind zum Beispiel sogenannte Faziesgrenzen der ehemaligen Karbonatplattform, insbesondere zwischen Riffhang, Riff beziehungsweise Lagune, die jeweils aus Gesteinen unterschiedlicher Permeabilität aufgebaut sind. In einigen Fällen befinden sich die Erze in Lösungs- und Einsturzstrukturen. Zum Teil handelt es sich dabei um ehemalige Karstsysteme, in anderen Fällen sind sie wohl erst kurz vor oder während der Erzbildung durch hydrothermale Fluide entstanden. Typisch sind auch Adern in den Scharnieren zwischen Verwerfungen, insbesondere Abschiebungen oder Seitenverschiebungen. Auch unter einer überlagernden Tonschicht kann es zur Lagerstättenbildung kommen. In Tunesien befinden sich MVT-Lagerstätten über Salzdomen in Strukturen, die ähnlich wie eine Ölfalle funktionieren. Generell befinden sich alle Lagerstätten eines Reviers innerhalb derselben Gesteinsschicht (schichtgebunden), während die einzelnen Lagerstätten die entsprechende Schicht meistens durchschneiden. Es gibt aber auch schichtförmige Erzkörper.

Das hydrothermale Wasser ist typischerweise eine Sole (Na-Ca-Cl mit 10–30 % Salzgehalt), in der Metalle als Chloridkomplexe transportiert werden. Oft spricht das Cl-Br-Verhältnis der Flüssigkeitseinschlüsse dafür, dass es sich um eine Sole handelt, die direkt aus einem teilweise evaporierten Meerbecken stammt und nicht um unterwegs aufgelöste Evaporite. Die Temperatur des Fluids kann sehr unterschiedlich sein (zwischen 75 und 200 °C). Viele Forscher weisen darauf hin, dass die Zusammensetzung des Fluids den Solen ähnelt, die aus Ölfeldern bekannt sind und die typisch für Sedimentbecken sind. Anhand von Flüssigkeitseinschlüssen konnte gezeigt werden, dass in den Revieren Tri-State und Northern Arkansas nacheinander unterschiedliche Fluide ankamen: erst eine metallarme Sole, die Dolomit ausfällte, dann eine metallreiche Sole mit der Ausfällung der Erze und anschließend wieder eine metallarme Sole, die Kalzit ausfällte. Offensichtlich stammen diese Fluide aus unterschiedlichen Bereichen des Sedimentbeckens (Stoffell et al. 2008).

Als Auslöser für die Ausfällung wird oft eine Mischung mit einem anderen Fluid angenommen, insbesondere mit dem Formationswasser der Sedimente (Stoffell et al. 2008, Wilkinson et al. 2005, Pfaff et al. 2010). Dabei kommt es zur schlagartigen Veränderung von pH, Temperatur und Sauerstoffgehalt. Der Schwefel stammt vermutlich überwiegend aus dem Sulfat des Formationswassers, das während oder vor der Vermischung reduziert wird. Vielleicht wurde in manchen Fällen die Ausfällung stattdessen durch die Auflösung von Karbonaten und die damit einhergehende Veränderung des pH-Wertes ausgelöst.

In manchen Lagerstätten gibt es Hinweise darauf, dass sulfatreduzierende Bakterien eine mehr oder weniger große Rolle gespielt haben (Pfaff et al. 2011). Das gilt insbesondere für die irischen Vorkommen, die wohl durch Wassermischung in geringer Tiefe entstanden sind (Wilkinson et al. 2005). In anderen Fällen wurde das Sulfat wohl weitgehend durch Reaktion mit organischer Substanz reduziert. Es ist sogar denkbar, dass im Kalkstein enthaltenes Kerogen (▶ Abschn. 6.2) durch die Hitze des hydrothermalen Wassers erhitzt wird und gasförmiges CH_4 entsteht, das wiederum Sulfat zu H_2S reduziert (Andersson 2008). Wie bei Gasfeldern könnte sich in einer Falle eine Mischung aus CH_4 und H_2S ansammeln. Trifft das hydrothermale, metallreiche Wasser auf das Gas, kommt es zur Übersättigung und Ausfällung. Bei einem CH_4-reichen Gas wird zunächst Sulfat aus dem Wasser reduziert, was relativ langsam vor sich geht und zu einem langsamen Wachstum von grobkörnigem Sphalerit führt. Ist das Gas bereits H_2S-reich, ist das Wasser sofort stark übersättigt und es entsteht feinkörniger Sphalerit. Dieses Modell könnte schichtförmige MVT-Lagerstätten in Strukturen erklären, die Gasfallen ähneln.

Leider ist es nicht leicht, die Erze zu datieren und die Ergebnisse sind nicht immer eindeutig. Laut Leach et al. (2001) sind fast alle MVT-Lagerstätten in zwei Zeitspannen entstanden, die wichtigen Gebirgsbildungen entsprechen. Die meisten entstanden im Zeitraum vom Devon bis zum Perm, als der Superkontinent Pangäa durch die variszische (Europa) und akadische (Nordamerika) Gebirgsbildung entstand. In der zweiten Zeitspanne, Kreide bis Tertiär, entstanden Lagerstätten im Zusammenhang mit den alpidischen Gebirgen (z. B. Oberschlesien im Vorland der Karpaten) beziehungsweise mit der laramidischen Gebirgsbildung der kanadischen Rocky Mountains. Erstaunlich ist, wie wenige MVT im Präkambrium entstanden sind. Möglicherweise lag das am geringeren Sulfatgehalt des Meerwassers oder daran, dass die damaligen Karbonatgesteine aus Stromatolithen aufgebaut und weniger permeabel waren.

Offensichtlich spielt es keine Rolle, ob das Gebirge durch die Kollision zwischen zwei Kontinenten, an einer Seitenverschiebung mit Kompression, durch Subduktion ähnlich der Anden oder durch Kollision eines Inselbogens mit einem passiven Kon-

Kasten 4.21 Glasköpfe, Holzzinn und Schalenblende

Eine Reihe von Erzmineralen kommt häufig in Form feinkörniger Aggregate vor, deren Gestalt als »traubig-nierig«, »nierig-kugelig«, »blumenkohlartig« oder »kolloform« umschrieben wird. Im Englischen werden die Begriffe »*colloform*« oder »*botryoidal*« verwendet. Dabei handelt es sich um Klumpen oder Überzüge, die häufig intern gebändert sind und eine kugelige Oberfläche haben. Sie bedecken typischerweise Flächen von ein paar Quadratzentimetern oder -dezimetern, in Ausnahmefällen konnten sie sogar über Hunderte Meter verfolgt werden.

Die sogenannten Glasköpfe sind vor allem in eisenreichen hydrothermalen Gängen zu finden. Sie zeichnen sich meist durch eine stark glänzende oder sogar spiegelnde Oberfläche aus. Roter Glaskopf ist kolloformer Hämatit (Fe_2O_3, ◘ Abb. 4.49), bei Braunem Glaskopf handelt es sich um Eisenhydroxide wie Goethit (FeOOH), bei Schwarzem Glaskopf um Manganoxide (Pyrolusit, Psilomelan).

Sphalerit (Zinkblende) kommt häufig in Lagen zusammen mit Wurtzit (ebenfalls ZnS) und Galenit vor, diese Überzüge werden als Schalenblende bezeichnet (◘ Abb. 4.50). Besonders häufig ist Schalenblende in MVT-Lagerstätten.

Sogenanntes Holzzinn ist ein braunes kolloformes Aggregat von Kassiterit, das in den Zinngängen von Bolivien häufig ist.

In uranhaltigen Gängen bildet Uranoxid (Uraninit oder amorphes Uranoxid) typischerweise pechschwarze Überzüge, die Pechblende genannt werden. Auch Pyrit (»Gelpyrit«) und viele andere Minerale kommen als kolloforme Aggregate vor.

Früher stellte man sich vor, dass die Körnchen in einer kolloidalen Suspension wuchsen und als solche transportiert wurden, und dass sich diese Suspension zu einem zähflüssigen Gel entwickelt hat, das schließlich ausgetrocknet ist.

Inzwischen wissen wir, dass es einfacher geht, eine extreme Übersättigung der Lösung reicht aus (Roedder 1968). Dabei kommt es plötzlich zu einer massenhaften Nukleation der Mineralkörnchen, die so schnell entstehen, dass die Diffusion in der Lösung nicht Schritt halten kann, was das Wachstum der Körnchen bremst. Bei einem solchen Ungleichgewicht kommt es zu einer dynamischen, sich selbst organisierenden Sortierung, die zur feinen Bänderung des Erzes führt. Die extreme Übersättigung kann durch die Mischung sehr unterschiedlicher Fluide (Barrie et al. 2009), aber auch durch die Aktivität sulfatreduzierender Bakterien (Pfaff et al. 2011) ausgelöst werden.

Abb. 4.49 Hämatit (Roter Glaskopf) von Bad Lauterberg (Harz). © F. Neukirchen / Mineralogische Sammlungen der TU Berlin.

Abb. 4.50 Schalenblende (Sphalerit und Wurtzit), Altenberg bei Aachen. © F. Neukirchen / Mineralogische Sammlungen der TU Berlin.

tinentalrand entstanden ist. Wichtiger ist, dass sich der entsprechende Kontinentalrand vorher lang genug in heißem Klima befand, damit Riffe eine mächtige Karbonatplattform aufbauen konnten.

Die Lagerstätten entstanden generell in der Spätphase der Gebirgsbildung, und zwar im Vorland, am Rand des Molassebeckens, das den abgetragenen Gebirgsschutt aufnimmt. Vermutlich wurde das Wasser im Sedimentbecken durch das hydraulische Potenzial in Bewegung gesetzt, das die Topografie des Gebirges und die dortigen Regenfälle aufbauten. Dadurch kam es im Molassebecken zu einem Wasserstrom vom Gebirge weg ins Vorland.

Offensichtlich verdampfte im Molassebecken stehendes Meerwasser bei entsprechend heißem Klima, das angereicherte Salzwasser sickerte in die Sedimente ein und laugte aus diesen Metalle aus, die es am Rand des Beckens in den Karbonatgestei-

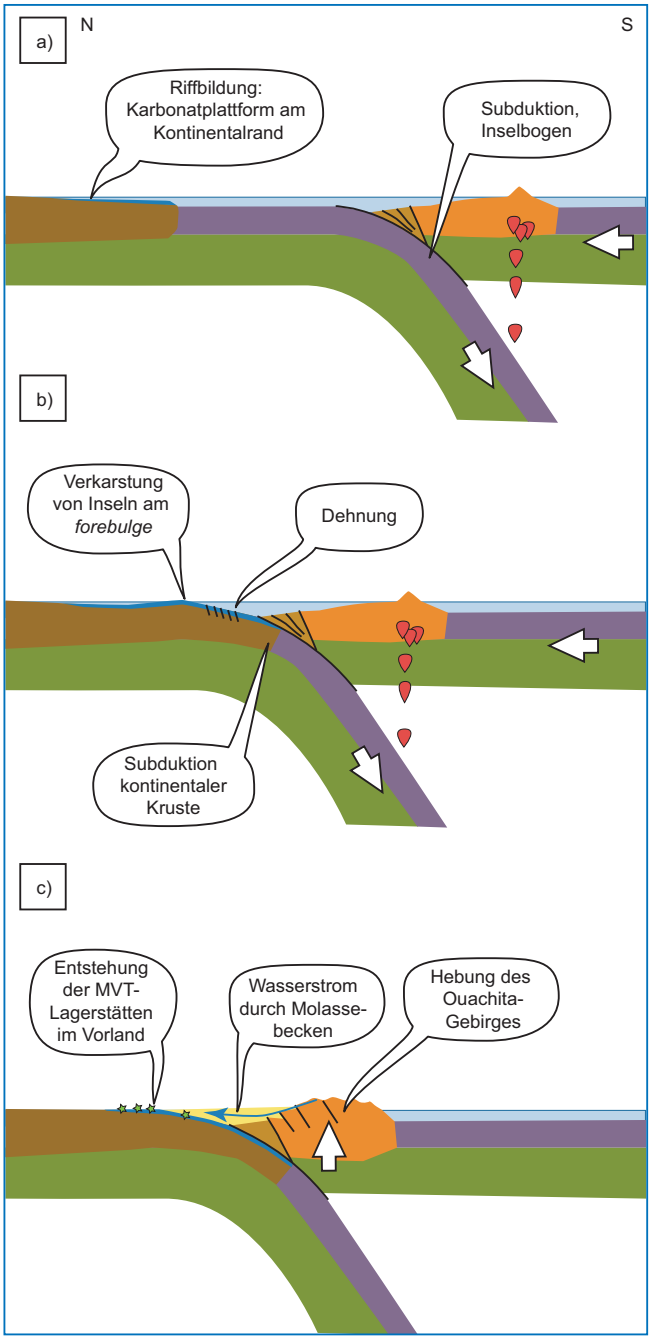


Abb. 4.51 Einige bedeutende MVT-Reviere der USA entstanden im Vorland der Ouachita-Berge, einer Kollision eines Inselbogens mit einem passiven Kontinentalrand. a) Vor der Kollision bauten Riffe auf dem Kontinentalrand mächtige Plattformkarbonate auf. b) Zu Beginn der Subduktion des Kontinentalrands entstanden die Strukturen, in denen später die Erze ausgefällt wurden: Am »*forebulge*«, einer Schwellung durch flexible Verbiegung der Kruste, stiegen Inseln auf, an denen Höhlen entstanden. Außerdem kam es zur Dehnung der kontinentalen Kruste und zur Bildung von Abschiebungen. Die Karbonatplattform wanderte wie ein Fließband durch beide Bereiche in Richtung Subduktionszone. c) Bei fortgesetzter Kollision kam es zu Deckenüberschiebungen, verstärktem Auftrieb und zum Aufstieg eines Gebirges. Der Erosionsschutt lagerte sich im Molassebecken ab. In diesem kam es zu einem Wasserstrom vom Gebirge in Richtung Vorland. Salzige Lösungen fällten im Vorland innerhalb der Plattformkarbonate Pb-Zn-Erze aus. Neu gezeichnet nach dem Text von Bradley & Leach 2003.

nen wieder ausfällte. Im Fall der Lagerstätten, deren Fluide besonders heiß waren, floss es wohl auch durch das Grundgebirge, während gleichzeitig eine durch Dehnung ausgedünnte Kruste für einen höheren geothermischen Gradienten sorgte.

Einige der bedeutendsten MVT, die Reviere Tri-State, Viburum, Old Lead Belt, Southeast Missouri, Central Missouri und Northern Arkansas, entstanden im Vorland der Ouachita-Berge (Bradley & Leach 2003). Hier kollidierte im Karbon ein Inselbogen mit einem passiven Kontinentalrand (◘ Abb. 4.51). Etwas Vergleichbares passiert heute in Indonesien am östlichen Ende des Sundabogens: Zwischen Timor und Neuguinea kollidiert dieser mit dem Schelf von Australien. Die kontinentale Kruste wird dabei in die Subduktionszone gezogen. Das Verbiegen der Kruste vor dem Abtauchen kann zu einer Aufwölbung führen (»*forebulge*«), an der die auf dem Schelf liegenden Sedimente sogar aus dem Wasser aufragen – die Ari-Inseln im Fall von Indonesien. Dabei bilden sich in den Kalksteinen Höhlensysteme, in denen später die Lagerstätten entstehen können. Durch den Zug der Subduktion bilden sich Abschiebungen, an denen später ebenfalls Erze ausgefällt werden. Die Plattformkarbonate wandern wie ein Fließband über den *forebulge* hinweg in die Tiefseerinne und weiter in die Subduktionszone. In der Tiefseerinne werden zunehmend klastische Sedimente abgelagert (Flysch), die später als »Falle« für die späteren Fluide dienen können. Sobald der ehemalige Inselbogen durch die verdickte Kruste zu einem Gebirge aufsteigt, entwickelt sich anstelle der Tiefseerinne ein Molassebecken, das den abgetragenen Gebirgsschutt aufnimmt. Beim Verschwinden des Meeresbeckens können Evaporite entstehen, Sole kann in die Sedimente einsickern. Schließlich setzen sich die Fluide des Sedimentbeckens durch das hydraulische Potenzial des Gebirges in Bewegung. MVT-Lagerstätten entstanden im Fall der Ouachita-Berge nicht nur am Rand des Molassebeckens (Northern Arkansas), sondern auch außerhalb des Beckens, Hunderte Kilometer vom Gebirge entfernt (Central Missouri).

Bei anderen Lagerstätten, beispielsweise am Rand der Appalachen, lässt sich die Geschichte nicht so gut rekonstruieren. Zum einen folgten hier mehrere Phasen der Gebirgsbildung aufeinander, zum anderen ist die Datierung der Erze nicht eindeutig. Es gibt wohl vereinzelt MVT-Lagerstätten, die nicht am Rand des Molassebeckens, sondern innerhalb des Gebirges, nach der Überschiebung von Gesteinsdecken entstanden sind. Ein Beispiel ist Picos de Europa (Spanien).

Ein paar MVT-Lagerstätten sind unumstritten bei Dehnung in einem Grabensystem entstanden, zum Beispiel große Vorkommen in Australien und die kleine Lagerstätte Wiesloch im Oberrheingraben (Pfaff et al. 2010). Möglicherweise haben sich auch einige der großen europäischen MVT-Lagerstätten bei Dehnung gebildet (Muchez et al. 2005). So gibt es gute Argumente für eine Entstehung der Vorkommen in den Ostalpen gegen Ende der Trias. Bei anderen sind die Datierungen noch zu widersprüchlich, um endgültig festzulegen, ob sie während Dehnung oder Kompression entstanden sind. Bemerkenswert ist, dass andere Pb-Zn-Lagerstätten wie SEDEX und Pb-Zn-Gänge durch sehr ähnliche Fluide ebenfalls bei Dehnung entstehen. Ein mit MVT verwandter Lagerstättentyp wird in ▶ Kasten 4.22 vorgestellt.

Kasten 4.22 Tsumeb (Namibia), Kipushi (Kongo), Kabwe (Sambia)

Die mittlerweile erschöpfte Kupferlagerstätte Tsumeb (Namibia) ist jedem Mineraliensammler ein Begriff, insbesondere wegen ihres Reichtums an unterschiedlichen Sekundärmineralen, die in vielen Museen ausgestellt sind. Mehr als 200 Minerale wurden von dort beschrieben, 30 davon sind von keinem anderen Ort bekannt. Neben Kupfer enthielt Tsumeb auch Blei, Zink, Silber, Arsen, Germanium, Gallium und Kadmium. Es handelt sich um eine hydrothermale Lagerstätte in Plattformkarbonaten, insbesondere Dolomit. Die Erze füllen Hohlräume oder verdrängen Karbonate. Sie finden sich in einer röhrenförmigen Lösungsbrekzie und anderen Karststrukturen, es gibt mantoähnliche massive Sulfide, aber auch Adern. Die primären Erze sind massive Sulfide mit Pyrit, Chalkopyrit, Bornit, Germanit ($Cu_{13}Fe_2Ge_2S_{16}$), Sphalerit, Gallit ($CuGaS_2$), Enargit, Tennantit, Briartit ($Cu_2(Fe,Zn)GeS_4$), Renierit ($(Cu,Zn)_{11}Fe_4(Ge,As)_2S_{16}$) und Galenit. Gangarten sind Kalzit und Quarz. Ähnliche Lagerstätten sind Kombat und Khusib Springs (ebenfalls Namibia). Diese Lagerstätten sind wohl in einer späten Phase der Damarra-Gebirgsbildung (Neoproterozoikum) entstanden. Die Fluide der Hauptphase waren mit rund 400 °C deutlich heißer als in MVT-Lagerstätten (Chetty & Frimmel 2000), auch wenn die Verdrängungsreaktionen gewisse Ähnlichkeiten zu diesen zeigen. Die Salinität des hydrothermalen Fluids wird durch Lösung von Evaporiten erklärt. Zu einer ähnlichen Zeit unter ähnlichen Bedingungen sind vergleichbare hydrothermale Zn-Pb-Cu-Lagerstätten wie Kabwe (Sambia) und Kipushi (Kongo) und viele weitere entstanden, die auch Cd, Co, Ge, Ag, Re, As, Mo, Ga und V enthalten (Kampunzu et al. 2009). Sie befinden sich im Zentralafrikanischen Kupfergürtel (▶ Abschn. 5.1.1), sind aber jünger als die stratiformen Kupferlagerstätten und finden sich etwas höher in der Stratigrafie in Plattformkarbonaten. Die Mineralisierung ist vor allem an tektonische Brekzien und Karstsysteme gebunden. Sie entstanden während und nach einer Gebirgsbildung (Lufilian Arc) im Neoproterozoikum und zu Beginn des Paläozoikums.

4.13 Sandsteingebundene Kupfer- und Blei-Zink-Lagerstätten

Sandsteine und ähnliche Sedimentgesteine (»*red beds*«) sind wasserdurchlässig und die Poren geben Raum, in denen Minerale ausgefällt werden können. Dabei können unterschiedlich stark oxidierte Sandsteine (z. B. mit Hämatit als Zement zwischen den Sandkörnern) entscheiden, wo Erze ausgefällt werden. Auch eine Vermischung von Fluiden kann eine Rolle spielen. Es gibt entsprechende Kupferlagerstätten und Blei-Zink-Lagerstätten. Diese Vorkommen sind heute jedoch meist nicht abbauwürdig und eher aus historischer Sicht interessant. Manche entstanden bereits während der Diagenese (ähnlich wie es bei Kupferschiefer der Fall ist, ▶ Abschn. 5.1), viele erst durch spätere Fluide, beispielsweise bei Dehnung innerhalb von Graben-Horst-Strukturen. Zum Teil stammen die Metalle aus dem Sediment selbst, in dem sie in detritischen (also aus der Gesteinsverwitterung stammenden) Schwermineralen enthalten sind. Doch erst die hydrothermale Laugung und Ausfällung führen zu einer Anreicherung in bestimmten Zonen.

4.14 Sandsteingebundene Uranlagerstätten und Diskordanzlagerstätten

Bei der Bildung von hydrothermalen Uranlagerstätten spielen Redoxreaktionen eine zentrale Rolle, da U^{4+} unlöslich ist, während U^{6+} recht gut löslich ist, selbst bei geringer Temperatur und unabhängig vom pH. Das passiert in Form von geladenen oder ungeladenen Komplexen (deren jeweilige Stabilität durchaus vom pH abhängt): UO_2^{2+} mit F^-, Cl^-, OH^-, CO_3^{2-}, PO_4^{3-} oder SO_4^{2-}. Die Reduktion der Uranylkomplexe führt somit zur Ausfällung von Pechblende. Unter Umständen kann auch eine Änderung des pH-Wertes zur Ausfällung führen, wenn ein passender Komplexbildner fehlt. Gelöstes Uran kann auch von manchen Mineralen und von organischen Substanzen absorbiert werden.

Die Entstehung von hydrothermalen Uranlagerstätten läuft immer ungefähr so ab: Meteorisches Wasser (relativ oxidiert) laugt Uran aus Granit, Gneis oder Tuff aus, eventuell auch aus detritischen Mineralen in Sedimenten, fließt weiter und fällt an anderer Stelle aufgrund einer Änderung von Eh oder pH das Uran wieder aus.

Der letzte Schritt passiert häufig in Sandsteinen, die als Aquifer leicht von Wasser durchflossen werden. Sandsteingebundene Uranlagerstätten sind weltweit weit verbreitet. Sie sind relativ klein, kommen aber meist gehäuft in einer Region vor. Der Erzgrad ist mit durchschnittlich 0,05–0,4 % U_3O_8 gering. Die wichtigsten Vorkommen finden sich in den USA – besonders viele auf dem Colorado-Plateau (Utah, Colorado, Arizona, New Mexico), aber auch in Texas und Wyoming – und im Niger. In Deutschland gehört der Königstein (Sachsen) dazu. Als Besonderheit ist der »natürliche Reaktor« Oklo zu nennen (▶ Kasten 4.23). Dabei werden drei Lagerstättentypen unterschieden: tabulare, Rollfront- und tektono-lithologische Uranlagerstätten.

Der tabulare Typ ist auf dem Colorado-Plateau häufig. Es handelt sich um kleine tafelförmige Vererzungen, die mehr oder weniger parallel zur Strömungsrichtung des Wassers angeordnet sind, also nahezu schichtparallel. Auf dem Colorado-Plateau ist Coffinit ($USiO_4$) das häufigste Erzmineral, es ersetzt organische Substanz, darunter ehemalige Baumstämme. Da gleichzeitig Vanadium ausgefällt wurde, kommen auch Uran-Vanadium-Minerale wie Carnotit und Tujamunit vor. Häufig sind im Sand-

Kasten 4.23 Oklo: ein natürlicher Atomreaktor

Heute besteht Uran nur zu 0,7 % aus dem spaltbaren Isotop ^{235}U. Die Verhältnisse der Isotope verändern sich aber mit der Zeit, da sie eine unterschiedliche Halbwertszeit haben. Vor zwei Milliarden Jahren waren es noch 3 % ^{235}U, was immerhin dem Anteil in Brennstäben von Kernkraftwerken entspricht. Da es keine nennenswerte natürliche Fraktionierung der Uranisotope gibt, ist das Isotopenverhältnis zu einem bestimmten Zeitpunkt überall auf der Welt gleich. Eine Ausnahme bilden kleine Zonen in Oklo (Gabun), einer zwei Milliarden Jahre alten sandsteingebundenen Lagerstätte vom Rollfront-Typ, die Zonen mit ungewöhnlich hohem Erzgrad aufwies. 1972 stellten französische Arbeiter fest, dass bei der Anreicherung des Erzes von Oklo ungewöhnlich wenig ^{235}U anfiel. Als einzig mögliche Erklärung kam infrage, dass es in der Lagerstätte natürlich zu einer Kernspaltung gekommen ist. Man hat sogar Spaltprodukte wie Curium und Americium sowie Spuren von Plutonium gefunden, also Elemente, die man bisher nur als künstliche Produkte von Kernkraftwerken kannte. Die Zone innerhalb der Lagerstätte war somit einmal ein natürlicher Atomreaktor. Insgesamt wurden in Oklo und im benachbarten Bangombé 16 Reaktoren entdeckt.
Dank einer genaueren Untersuchung mithilfe von Xenonisotopen wissen wir mehr darüber (Meshik 2005). Offensichtlich war Wasser vorhanden, das die wichtige Eigenschaft hat, schnelle Neutronen zu thermischen Neutronen abzubremsen. Bei der Spaltung werden schnelle Neutronen freigesetzt, aber nur thermische Neutronen können weitere Urankerne spalten. Entsprechend konnte in den Zonen mit hohem Erzgrad eine Kettenreaktion einsetzen. Die freigesetzte Hitze ließ das Wasser verdampfen und entweichen, was den Reaktor wieder abschaltete. Wenn er weit genug abgekühlt war, konnte neues Wasser eindringen und die Kettenreaktion wieder in Gang setzen. Schätzungen zufolge ist er jedes Mal 30 Minuten an und danach mindestens 2,5 Stunden aus gewesen. Dieses Pulsen scheint ein paar Hunderttausend Jahre lang stattgefunden zu haben.

stein mehrere solcher Vorkommen über- und nebeneinander zu finden. Man geht davon aus, dass diese Horizonte durch Wassermischung an der Grenzfläche zwischen einer stagnierenden Sole und dem darüber durch den Sandstein fließenden oxidierten meteorischen Wasser entstanden (Northrop und Goldhaber 1990). Die Vermischung löste eine ganze Serie von Reaktionen aus, wobei die im Sandstein vorhandene organische Substanz und H_2S (von sulfatreduzierenden Bakterien freigesetzt) als Reduktionsmittel eine Rolle spielten, aber auch Änderungen des pH lösten Fällungsreaktionen aus.

Die Rollfrontlagerstätten entstanden an Oxidationsfronten innerhalb des Sandsteins (◘ Abb. 4.52). Solche Fronten sind in Sandsteinen deutlich sichtbar, eine scharfe Grenze trennt dann roten, hämatithaltigen Sandstein (oxidiert) von grünlichem (reduziertem) Sandstein, der typischerweise zwischen den Sandkörnern etwas Karbonat, organische Substanz und Pyrit oder Markasit enthält. In einem Sandsteinaquifer führt sauerstoffreiches meteorisches Wasser zur Oxidation, was allerdings an der Redoxfront effektiv den Sauerstoff verbraucht. Diese wandert also nur langsam durch den Sandstein. Oft hat sie die Form einer Rolle, da die Strömung im Zentrum des Aquifers schneller ist. Im Wasser gelöstes U^{6+} wird an der Front reduziert und als Pechblende ausgefällt. Auch andere im Wasser gelöste Metalle wie V, As, Se, Mo, Cu und Co werden ausgefällt, wobei sich innerhalb der Rolle eine Zonierung mit unterschiedlicher Mineralisierung ausbildet. Unter Umständen spielt auch Fluidmischung eine Rolle: Oft befinden sich die Rollen in der Nähe von Verwerfungen und es wird vermutet, dass an diesen reduzierendes Wasser in den Aquifer strömte. In manchen Fällen scheint einströmendes Methan zur Reduktion geführt zu haben.

Das ähnelt bereits den tektono-lithologischen Lagerstätten. Entlang von permeablen Verwerfungen konnte Wasser in einen Sandsteinaquifer eindringen, wobei durch Fluidmischung zungenförmige Erzzonen entstanden.

Diskordanz nennt man eine Grenzfläche, an der Sedimente flach (oder in einem anderen Winkel geneigt) über verkippten und teilweise erodierten älteren Gesteinen liegen.

Diskordanzlagerstätten sind die bedeutendsten Uranlagerstätten (◘ Abb. 4.53). Das Prinzip ähnelt den sandsteingebundenen Lagerstätten, sie sind aber wesentlich größer und weisen einen

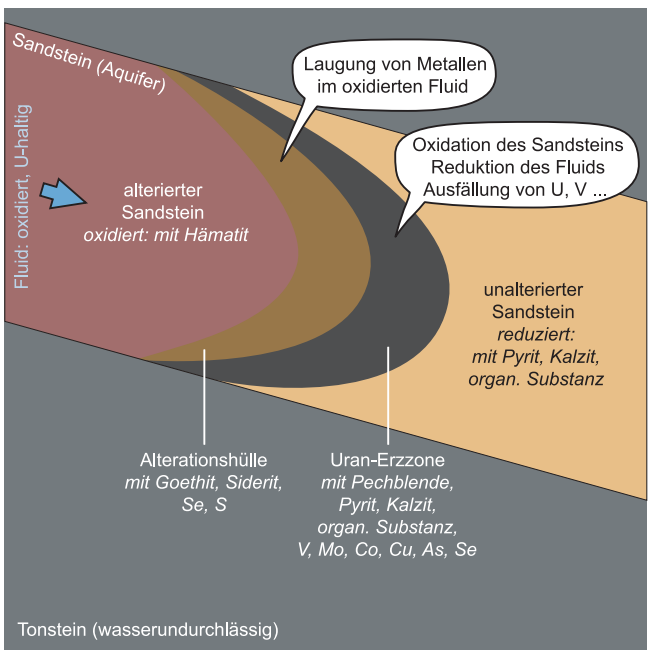


Abb. 4.52 In einem Sandsteinaquifer werden an einer Redoxfront Uran, Vanadium und andere Metalle aus dem Wasser ausgefällt. Die Front ist oft rollenförmig (Rollfrontlagerstätte).

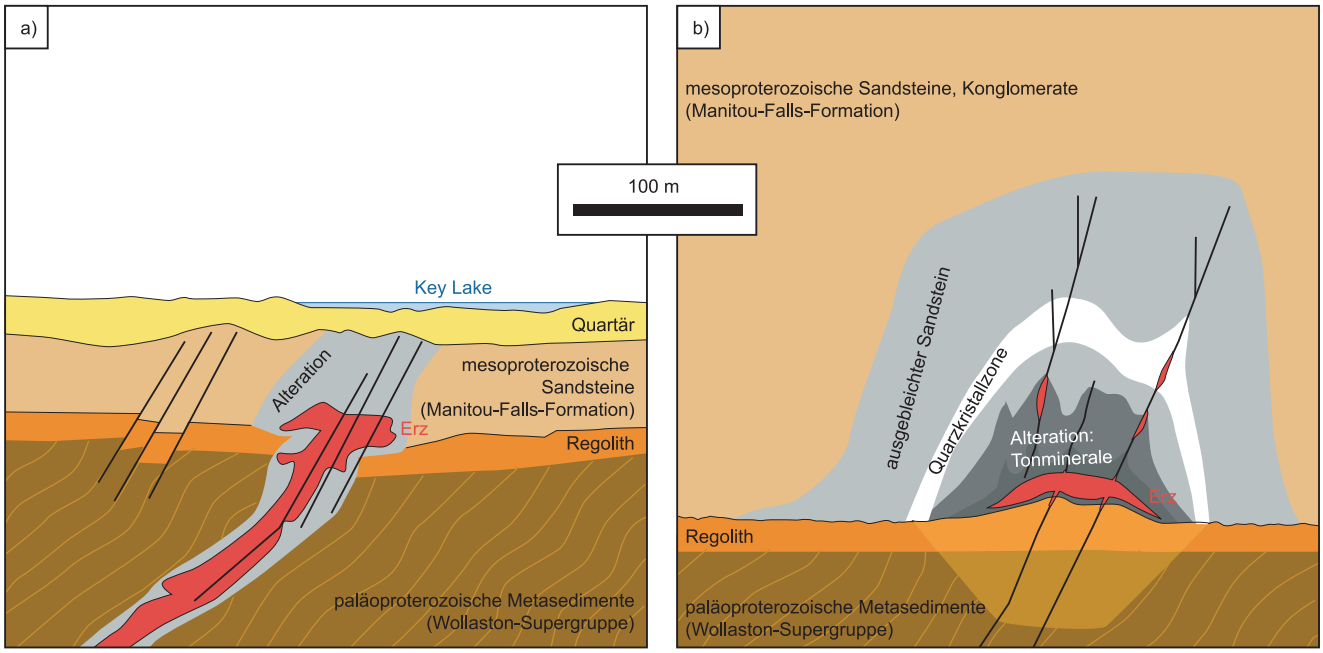


Abb. 4.53 Diskordanzlagerstätten befinden sich in proterozoischen Gesteinen, knapp über oder knapp unter der Diskordanz zwischen etwas jüngeren Sedimenten und den älteren Metasedimenten. Hier zwei Beispiele aus dem Athabasca-Becken (Kanada): a) Key Lake und b) Cigar Lake. Nach Jefferson et al. 2007.

höheren Erzgrad auf – meist im Prozentbereich, in einzelnen Fällen sogar mehr als 20 % U_3O_8. Die wichtigsten Diskordanzlagerstätten befinden sich im südöstlichen Teil des Athabasca-Beckens (Saskatchewan, Kanada) und im Alligator River District (Nordterritorium, Australien). Sie finden sich in proterozoischen Gesteinen, knapp über oder knapp unter der Diskordanz zwischen flach liegenden »jungen« Sandsteinen (mittelproterozoisch in Kanada, wenig älter in Australien) und dem darunterliegenden Grundgebirge aus verfalteten altproterozoischen Metasedimenten (Schiefer usw.) und archaischen Graniten beziehungsweise Gneisen. Ihr durchweg hohes Alter liegt daran, dass in der Frühzeit der Erde das inkompatile Uran aus dem Erdmantel in der Kruste landete.

Das Uran wurde vor allem aus den Graniten oder Gneisen (Hecht & Cuney 2000) ausgelaugt. Zur Ausfällung von Pechblende kam es wohl durch eine Redoxreaktion mit Grafit, der in den Metasedimenten verbreitet ist (Jefferson et al. 2007). Auch die Mischung mit dem Formationswasser der Sedimente kann eine Rolle gespielt haben (Derome et al. 2005). Eine weitere mögliche Reaktion ist die gleichzeitige Oxidation von Fe^{2+} und Ausfällung von Hämatit. Die Erze befinden sich entlang der Fluidpfade, insbesondere an Verwerfungen und Brekzien innerhalb der grafithaltigen Metasedimente und dort, wo diese Verwerfungen auf den Sandstein treffen. Sie sind von einem Alterationshalo umgeben. Die höchsten Erzgrade sind die Vorkommen im Sandstein, insbesondere Cigar Lake und McArthur River im Athabasca-Becken. Am Cigar Lake hat die Alteration dazu geführt, dass über der Erzzone eine wasserdichte Kappe aus Ton liegt. Nach oben geht diese in eine silifizierte Alterationszone über, in der zusätzlicher Quarz ausgefällt worden ist.

4.15 Hydrothermale Systeme am Meeresboden (Einführung)

Tritt hydrothermales Fluid an einer heißen Quelle am Meeresboden aus, vermischt es sich mit kaltem Meerwasser und die gelöste Fracht fällt schlagartig aus. Auf diese Weise entstandene Lagerstätten werden als exhalativ (»ausgeatmet«) bezeichnet. Die Temperatur des Fluids kann deutlich höher sein als in epithermalen Systemen und heißen Quellen an Land, weil der Siedepunkt durch den Wasserdruck erhöht ist. Entsprechend können größere Mengen an Metallen gelöst sein. Abgelagert werden vor allem Eisen-, Kupfer-, Blei- und Zinksulfide. In etwas größerer Entfernung können Manganlagerstätten entstehen, die man exhalativ-sedimentär nennen könnte (▶ Abschn. 5.5).

Viele dieser heißen Quellen stehen im direkten Zusammenhang mit Vulkanismus, etwa an Mittelozeanischen Rücken oder Inselbögen, es gibt aber auch solche fernab von Vulkanen in Sedimentbecken. Im ersten Fall sprechen wir von vulkanogenen massiven Sulfidlagerstätten, kurz VMS (▶ Abschn. 4.16), im zweiten Fall von sedimentär-exhalativen Lagerstätten, kurz SEDEX (▶ Abschn. 4.17), wobei es einen fließenden Übergang gibt. In beiden Fällen ist das hydrothermale Wasser ursprünglich Meerwasser, das lösliche Stoffe aus dem Meeresboden ausgelaugt hat, der Vulkanismus war bei den VMS also vor allem die Wärmequelle. Für den Metallgehalt spielt natürlich auch eine Rolle, ob vorwiegend Sedimente, Basalte oder saure magmatische Gesteine ausgelaugt worden sind. Im Fall von sauren magmatischen Gesteinen liegt zum Beispiel oft ein ökonomisch relevanter Gehalt an Gold vor, das als winzige Körnchen in den Sulfiden (insbesondere Pyrit) eingeschlossen ist.

Was genau an der Quelle passiert, hängt von der Dichte des Fluids ab und damit von seiner Temperatur und der Menge der gelösten Stoffe. Ist das Fluid schwerer als das Meerwasser, sammelt es sich in Senken an, ein Beispiel ist die Atlantis-II-Senke im Roten Meer (siehe unten). Ist es leichter, entstehen die im Folgenden besprochenen Schwarzen Raucher. Aber auch unterhalb des Meeresbodens werden bereits Erze ausgefällt, in den Klüften, in denen das Wasser aufsteigt, und in den Poren des Nebengesteins, das im Extremfall vollständig ersetzt wird.

4.15.1 Schwarze Raucher

Dem Tiefsee-U-Boot Alvin gelang 1977 eine spektakuläre Entdeckung: An einem Mittelozeanischen Rücken, der im Pazifik etwas nördlich der Galápagos-Inseln verläuft, fanden sich in 2500 m Wassertiefe merkwürdige heiße Quellen, die wie rauchende Fabrikschornsteine aussehen. An diesen siedelt eine Gemeinschaft aus Lebewesen, die vollkommen ohne Licht auskommen: hitzeliebende Mikroben, Röhrenwürmer, Muscheln, Seesterne und Krabben (Corliss et al. 1979). Damit hatte man das rezente Pendant zu VMS-Lagerstätten gefunden. Solche »Schwarze Raucher« (engl. *black smoker*) wurden seither in der Tiefsee in allen Ozeanen gefunden (◘ Abb. 4.54, ◘ Abb. 4.55, ◘ Abb. 4.56). Die meisten befinden sich an den Mittelozeanischen Rücken (siehe auch ▶ Kasten 3.7) und dort vor allem an Verwerfungen in den zentralen Gräben, in denen es Dehnung und einen starken Magmatismus gibt. Ihre Hydrothermalsysteme spielen eine wichtige Rolle bei der Abkühlung neu gebildeter ozeanischer Kruste, da sie effektiv Wärme abtransportieren. Es gibt aber auch Schwarze Raucher in submarinen Gräben mit kontinentaler Kruste, weitere in den Backarc-Becken von Inselbögen und wieder andere an aktiven Tiefseebergen (typischerweise in einer Caldera) an Hotspots, Inselbögen und an Mittelozeanischen Rücken abseits der zentralen Achse (Hannington et al. 2005).

Das austretende Wasser ist extrem heiß. Typisch ist eine Temperatur zwischen 300 und 350 °C, es kann aber bis zu 400 °C erreichen. Das ist nur möglich, weil der enorme Wasserdruck der Tiefsee ein Verdampfen verhindert. In weniger als 1500 m Wassertiefe gibt es keine Schwarzen Raucher, stattdessen geht diese Art hydrothermaler Aktivität in epithermale (▶ Abschn. 4.3) und »porphyrische« (▶ Abschn. 4.4) Systeme über, wie sie auch an Land vorkommen (Large et al. 2001).

Beim Kontakt mit dem 2 °C kalten Wasser der Tiefsee fällt die gelöste Fracht schlagartig aus. Die Erzschornsteine wachsen mehrere Zentimeter pro Tag und können ein paar Meter, selten sogar Dutzende Meter hoch werden, bevor sie kollabieren. Der starke Temperaturabfall bedingt dabei eine Zonierung auf engstem Raum. Das heiße Innere der Schornsteine besteht überwiegend aus zonierten Fe-Cu-Zn-Sulfiden (siehe ◘ Tab. 4.7), während an der kühlen Außenseite und an den Spitzen von hohen Schornsteinen vor allem Anhydrit und Baryt abgelagert werden (das Sulfat stammt aus dem Meerwasser), die fein verteiltes Sulfid und amorphes SiO_2 enthalten. Anhydrit wird oft später wieder aufgelöst und durch neu ausgefällte Minerale ersetzt.

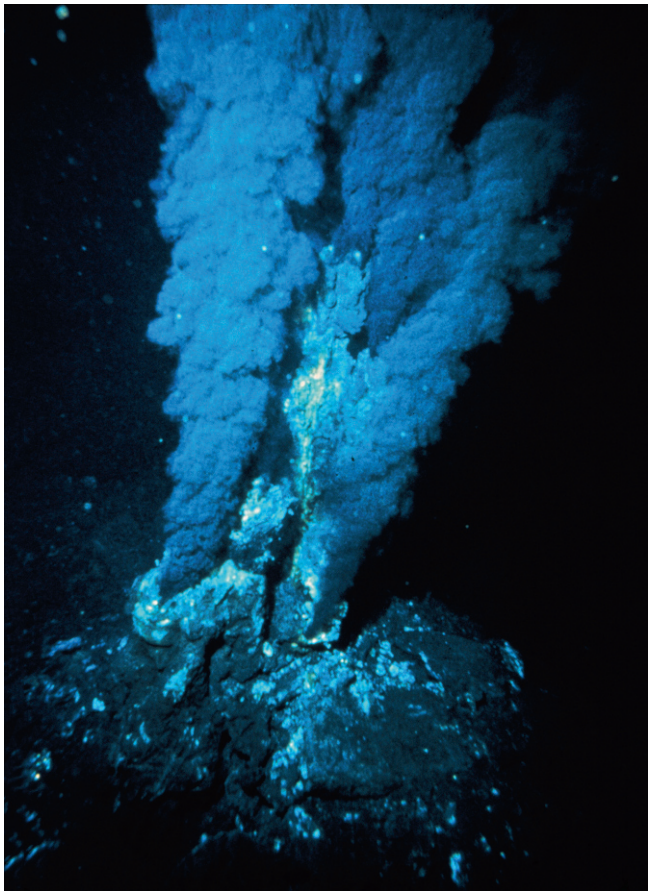


Abb. 4.54 Schwarze Raucher sind heiße Quellen in der Tiefsee, aus deren Wasser große Mengen an Sulfiden und anderen Stoffen ausfallen, die als »Rauchfahne« über den »Kaminen« aufsteigen. © NOAA.

Abb. 4.55 Aufgesägtes Stück eines Schornsteins (22 cm lang) von Schwarzen Rauchern im Marianengraben. Das dunkle Innere ist überwiegend Chalkopyrit, das graue Äußere besteht aus Pyrit, Sphalerit und Baryt. © NOAA.

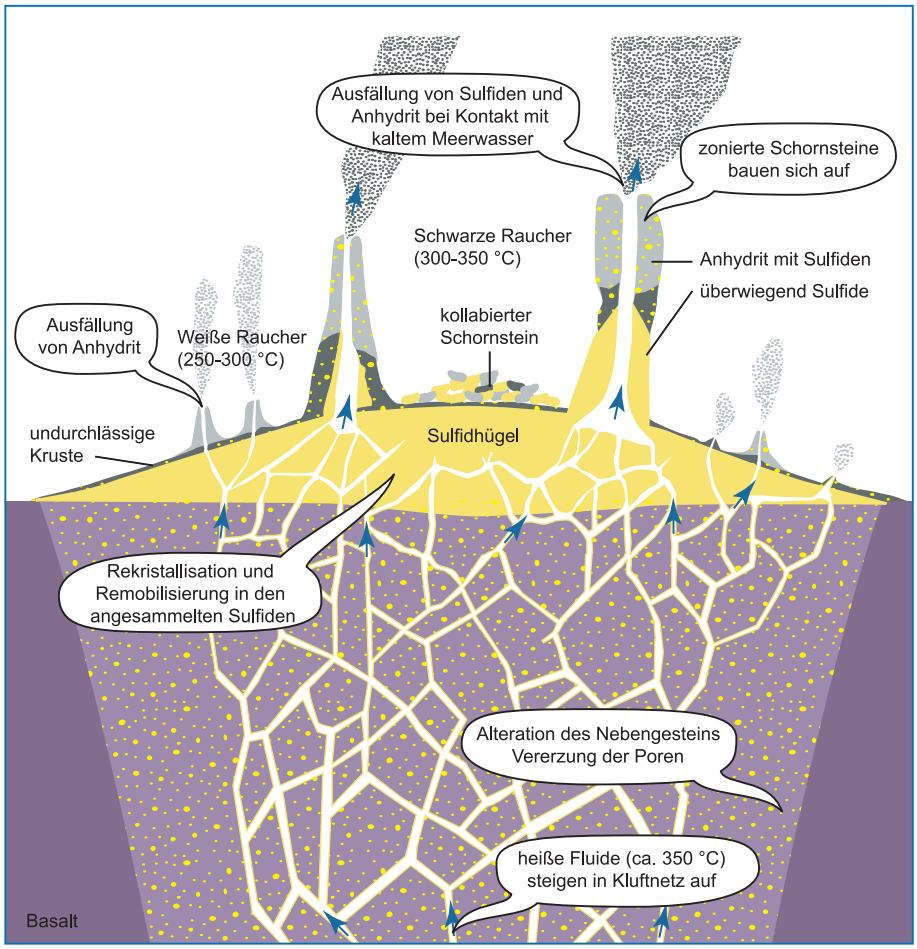


Abb. 4.56 Ausfällung an Schwarzen Rauchern, extrem heißen kaminartigen Quellen am Grund der Tiefsee. Nach Okrusch & Matthes 2009.

Tab. 4.7 Minerale an Schwarzen Rauchern.

heiße Zone	
Chalkopyrit	$CuFeS_2$
Isocubanit	$CuFe_2S_3$
Pyrrhotin	FeS
Pyrit	FeS_2
Bornit	Cu_5FeS_4
Anhydrit	$CaSO_4$
kühlere Zone	
Sphalerit	ZnS
Wurtzit	ZnS
Markasit	FeS_2
Pyrit	FeS_2
Anhydrit	$CaSO_4$
Baryt	$BaSO_4$
amorphes SiO_2	

Mehr als 90 % der ausgefällten Fracht bildet die schwarze »Rauchfahne« aus feinen Erzkörnchen, die im Meerwasser über den Schornsteinen aufsteigt. Ein Bruchteil sinkt in der Umgebung auf den Grund, wo sie sich zu einem »Sediment« aus Eisenoxid und Quarz (exhalativer Chert) oder Eisenoxid und Karbonat ansammeln können. Die meisten Partikel werden als Schwebstoffe in große Entfernung verfrachtet. Pyrit-Nanopartikel (Yücel et al. 2011) und in organische Moleküle eingebaute Metalle (Sander & Koschinsky 2011) können nicht nur bei der Bildung weit entfernter sedimentärer Lagerstätten eine Rolle spielen, sie sind auch wichtige Spurenelemente in der Nahrungskette der Ozeane.

Die sogenannten Weißen Raucher sind ähnliche Quellen, nur etwas kühler (250–300 °C), was eine Fällung von vorwiegend Anhydrit oder Baryt bedingt und somit zu einer weißen »Rauchfahne« führt. Weiße Raucher gibt es oft in der Nähe von Schwarzen Rauchern, sie können aber auch in geringerer Wassertiefe vorkommen. Sie bilden zwar keine Metalllagerstätten, aber große Barytlagerstätten. In manchen heißen Hydrothermalfeldern gibt es zusätzlich vereinzelte Quellen, an denen extrem heißes Wasser austritt, welches kaum gelöste Stoffe enthält. Dieses wird als Dampfphase interpretiert, die sich vom übrigen hydrothermalen Wasser getrennt hat (Von Damm et al. 2003).

Die Ausfällung von Sulfiden beginnt bereits beim Aufstieg im Kluftnetz unter den Schwarzen Rauchern, daher entwickelt sich im Basalt des Ozeanbodens eine Stockwerkvererzung, die von einer alterierten Zone umgeben ist, in welcher das Nebengestein

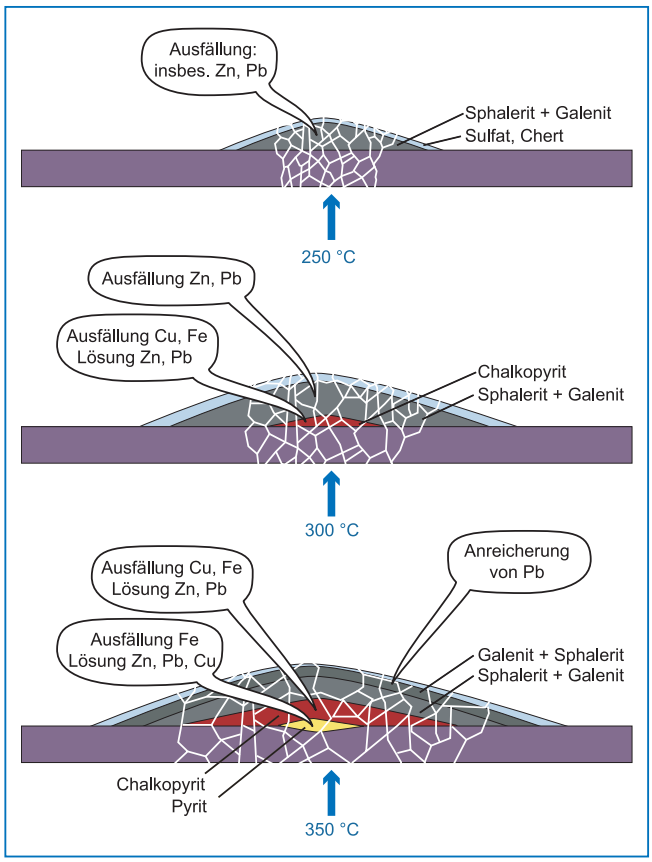


Abb. 4.57 Ausbildung einer Zonierung im Erzhügel durch Remobilisierung und Ausfällung. Nach Large 1992.

stark verändert wurde. In den Poren des alterierten Gesteins können ebenfalls Erze abgeschieden werden.

Die Schornsteine der Schwarzen Raucher stehen auf einem Hügel aus massivem Sulfiderz (mit geringen Gehalten an Sulfat und Silikaten), der sich mit der Zeit aus kollabierten Schornsteinen, aus der »Rauchfahne« abgesunkenen Sulfidkörnern und direkt an Ort und Stelle ausgefällten Sulfiden aufbaut. Der Temperaturgradient im Inneren bewirkt eine Rekristallisation und ständige Remobilisierung innerhalb dieses Erzkörpers (engl. *zone refining*), der dabei ebenfalls eine temperaturabhängige Zonierung erfährt (◘ Abb. 4.57, ▶ Kasten 4.24). Insbesondere Zink und Blei wandern dabei nach außen in den kühleren Bereich, während das heiße Innere immer kupferreicher wird. Bei sehr hoher Temperatur bildet sich ein Kern, der fast nur aus Pyrit besteht. Diese Zonierung verändert sich bei Temperaturschwankungen oder Veränderungen in der Zusammensetzung des hydrothermalen Fluids (Petersen et al. 2000, Houghton et al. 2004).

Obwohl es an einem solchen Hydrothermalfeld jährlich zur Ablagerung von etwa 250 t massivem Sulfid kommen kann, sind diese Hügel in der Regel nur wenige Meter hoch und enthalten nur ein paar Tausend Tonnen Erz. Einer der größten ist das TAG-Hydrothermalfeld im Zentralatlantik (Petersen et al. 2000). Sein Sulfidhügel ist 50 m hoch und hat einen Durchmesser von 200 m. Mit 4,5 Millionen Tonnen Sulfiderz hat er eine ähnliche Größenordnung wie typische VMS-Lagerstätten.

Die Hydrothermalsysteme sind oft nur einige Jahrzehnte lang aktiv und legen vor dem nächsten Puls eine Pause von einigen Jahrtausenden ein. Da sich die neue ozeanische Kruste mitsamt den Sulfidhügeln von den Mittelozeanischen Rücken wegbewegt, werden sie schließlich inaktiv und mit der Zeit mit Sedimenten bedeckt. Oft gibt es unter aktiven Schwarzen Rauchern eine Magmakammer in geringer Tiefe (ca. 2–3 km). Insbesondere das Eindringen von Magma in die Magmakammer spielt eine Rolle (Wilcock et al. 2009), da im Nebengestein Risse entstehen, was die Zirkulation von Wasser fokussiert. Auch der Rand einer Caldera ist gut als Aufstiegsweg von Fluiden geeignet.

Magmatisches Wasser spielt bei Schwarzen Rauchern hingegen kaum eine Rolle, es geht um Meerwasser, das durch Spalten in den Meeresboden eindringt, sich aufheizt und mit dem Gestein reagiert. Im Basalt entstehen neue Minerale wie Zeolithe, Chlorit und Epidot, in denen $(OH)^-$ eingebaut ist, was den pH-Wert des Wassers absenkt. Andere Stoffe wie Metalle werden aus dem Gestein ausgelaugt. Im Wasser gelöster Sauerstoff geht durch die Oxidation von Fe^{2+} im Gestein verloren, gleichzeitig wird das Sulfat des Meerwassers zu Sulfid reduziert. Das Ergebnis ist heißes Wasser, das sauer und sauerstoffarm ist und einen hohen Gehalt an gelösten Stoffen hat und das über der heißen Magmakammer wieder aufsteigt.

Die Schwarzen Raucher in Backarc-Becken von Inselbögen unterscheiden sich von denen an Mittelozeanischen Rücken vor allem dadurch, dass neben dem Basalt des Ozeanbodens auch Sedimente und saure Vulkanite ausgelaugt werden. Die ausgefällten Erze sind heterogener, mit weniger Eisen und stattdessen mehr Zink, Blei, Silber, Gold, Arsen und anderen Metallen und einer entsprechend vielfältigen Liste von Mineralen (◘ Tab. 4.8).

Kasten 4.24 »Chalcopyrite Disease«

»Das ist kein Gefüge, sondern eine Krankheit.« Dieser Ausspruch gab dem häufig in Sphalerit zu beobachtenden Gefüge seinen Namen: »Chalcopyrite disease« (Barton & Bethke 1987). Dabei handelt es sich um feinkörnige oder mikroskopisch kleine Einschlüsse von Chalkopyrit, die unregelmäßig im Sphalerit verteilt sind. Sie werden als Verdrängungsreaktion interpretiert: Hydrothermales Wasser führte Kupfer zu und reagierte mit eisenhaltigem Sphalerit. Zink wird dabei entfernt. Diese Reaktion ist typisch für VMS-Lagerstätten, in denen sich durch Remobilisierung von Metallen eine temperaturabhängige Zonierung ausbildet.

Tab. 4.8 Durchschnittliche Metallgehalte in massiven Sulfiden an Mittelozeanischen Rücken und in Backarc-Becken von Inselbögen. Nach Herzig & Hannington 1995.

	Mittelozeanische Rücken	Backarc
Fe (wt %)	23,6	13,3
Zn	11,7	15,1
Cu	4,3	5,1
Pb	0,2	1,2
As	0,03	0,1
Sb	0,01	0,01
Ba	1,7	13,0
Ag (ppm)	143	195
Au (ppm)	1,2	2,9

4.15.2 Marine Sole-Pools und Atlantis II

Die Dichte von Salzwasser ist vor allem von der Temperatur und vom Salzgehalt abhängig. Wenn das an einer heißen Quelle am Meeresboden austretende Wasser eine größere Dichte als das Meereswasser hat, steigt es nicht wie bei den Schwarzen Rauchern weiter auf, sondern sinkt stattdessen ab und sammelt sich in Senken, in denen metallreicher Schlamm abgelagert wird. Das kann in der Nähe von Schwarzen Rauchern in der Tiefsee passieren, an weniger heißen Quellen, aber zum Beispiel auch bei Hydrothermalsystemen am Kontinentalrand in relativ geringer Wassertiefe. Rezente Beispiele gibt es im Golf von Kalifornien, im Golf von Mexiko, im Roten und im Schwarzen Meer. Am bekanntesten ist die Atlantis-II-Senke im Roten Meer.

Das Rote Meer (◘ Abb. 4.58) ist ein gerade erst durch das Auseinanderbrechen eines Kontinents neu entstehender Ozean. Den Norden bildet ein kontinentales Grabensystem in fortgeschrittenem Stadium, in dem noch immer kontinentale Kruste gedehnt wird. Im Süden bildet sich hingegen in der zentralen Achse bereits an einem mittelozeanischen Rücken neue ozeanische Kruste. Dazwischen befindet sich eine Übergangszone, mit kleinen, quasi embryonalen mittelozeanischen Rücken in stark gedehnter kontinentaler Kruste. Atlantis II und einige weitere Senken befinden sich unmittelbar südlich der Übergangszone, in einem Bereich, der stark von Seitenverschiebungen gestört ist. Einige sind hydrothermal aktiv und bis zum Rand mit warmer Sole (Salzwasser) gefüllt.

Die Atlantis-II-Senke (◘ Abb. 4.59) ist etwa 6 km breit, 12 km lang und der Boden zwischen 200 und 300 m tiefer als der Meeresboden (1900 m Wassertiefe) der Umgebung. Gefüllt ist sie mit mehreren Schichten von Sole, die sich nicht vermischen und zwischen denen scharfe Sprünge in der Temperatur und im Salzgehalt auftreten. Die Dicke der Schichten, ihre Temperatur und Zusammensetzung sowie die Anzahl der oberen Schichten hat sich bei wiederholten Messungen über drei Jahrzehnte hinweg leicht verändert. So ist die Temperatur der untersten Schicht (LCL) von 54 °C auf 67 °C gestiegen. Diese Schicht ist anaerob und ihre Salinität ist mit 27 % so hoch wie im Toten Meer – das durchschnittliche Wasser des Roten Meeres weist nur 4 % auf. Trotzdem sind solche Senken nicht frei von Leben (▶ Kasten 4.25). In der Senke reichern sich auch Methan (Schmidt et al. 2003) und gelöste Metalle an. Die Temperatur der heißen Quellen wird auf 195–310 °C geschätzt, bei einer Salinität von 37 % und einer Schüttung zwischen 700 und 1000 kg/s (Anschutz & Blanc 1996). Das Wasser war ursprünglich Meerwasser, das auf dem Weg durch die Kruste nicht nur Stoffe aus den Basalten ausgelaugt, sondern auch Salz aus Evaporiten aufgelöst hat. Vermutlich kocht das Wasser vor Erreichen der Quelle auf und wird durch die Abtrennung einer Dampfphase weiter konzentriert (Winckler et al. 2000).

Auf dem Boden der Senke haben sich im Verlauf der letzten 15 000 Jahre 10–30 m metallreiche feinlagige Sedimente angesammelt (Anschutz & Blanc 1995): vor allem Chert (exhalativ und biogen) sowie Karbonate (Ankerit, Dolomit, Siderit usw.), Tonlagen und Anhydritlagen. Darüber liegt noch nicht verfestigter Schlamm. Die Metalle werden nicht nur an den Quellen selbst ausgefällt (Sulfide wie Sphalerit, Chalkopyrit, Pyrit), sondern auch an der Grenzschicht zwischen Meerwasser und Sole. Hier macht sich vor allem der scharfe Kontrast im Sauerstoffgehalt bemerkbar, in der Sole gelöstes Fe^{2+} und Mn^{2+} werden zu Fe^{3+}, Mn^{3+} und Mn^{4+} oxidiert. Diese Metalle fallen sofort als Oxide oder Hydroxide aus (Goethit, Hämatit, Manganit, Groutit, Todorokit). Die Partikel rieseln abwärts, wobei das Mangan zum Teil wieder reduziert und gelöst wird. Welche Sulfide, Oxide und Hydroxide vorwiegend ausgefällt werden, verändert sich mit Zusammensetzung und Temperatur sowohl des hydrothermalen Wassers als auch der in der Senke angesammelten Sole.

Auch unterhalb des Meeresbodens werden aus dem aufsteigenden Wasser Erze in Klüften und Poren ausgefällt. Da die Poren des Sediments ebenfalls mit Sole gesättigt sind, werden die Metalle innerhalb des Sediments remobilisiert (Anschutz et al. 2000). Diagenetisch beziehungsweise durch sulfatreduzierende Bakterien bildet sich zusätzlicher Pyrit.

Ähnlich wie Atlantis II müssen wir uns bei der Entstehung von SEDEX-Lagerstätten eine mit Sole gefüllte Senke vorstellen. Allerdings befinden sich diese in Sedimentbecken weit entfernt von aktivem Vulkanismus, während im Fall von Atlantis II der Basaltvulkanismus der beginnenden Ozeanspreizung nicht weit ist. Es gibt aber auch VMS-Lagerstätten, die ähnlich wie Atlantis II entstanden sind (Solomon et al. 2004), darunter mehrere Beispiele im Iberischen Pyritgürtel (▶ Abschn. 4.16.4).

Kasten 4.25 Leben in den Sole-Pools

Senken am Meeresboden, in denen sich anoxische und hypersaline Sole angesammelt hat, sind nicht frei von Leben. In einem Pool im Golf von Mexiko beispielsweise leben hundertmal mehr Mikroorganismen als im Meerwasser darüber, mehr als ein Dutzend unterschiedliche Stämme, die auf unterschiedliche Weise Stoffwechsel betreiben. Manche reduzieren Sulfat, andere bauen Fettsäuren zu Acetat ab, aus dem wieder andere Methan produzieren (Joye et al. 2009).

Abb. 4.58 Lage der Atlantis-II-Senke im Roten Meer.

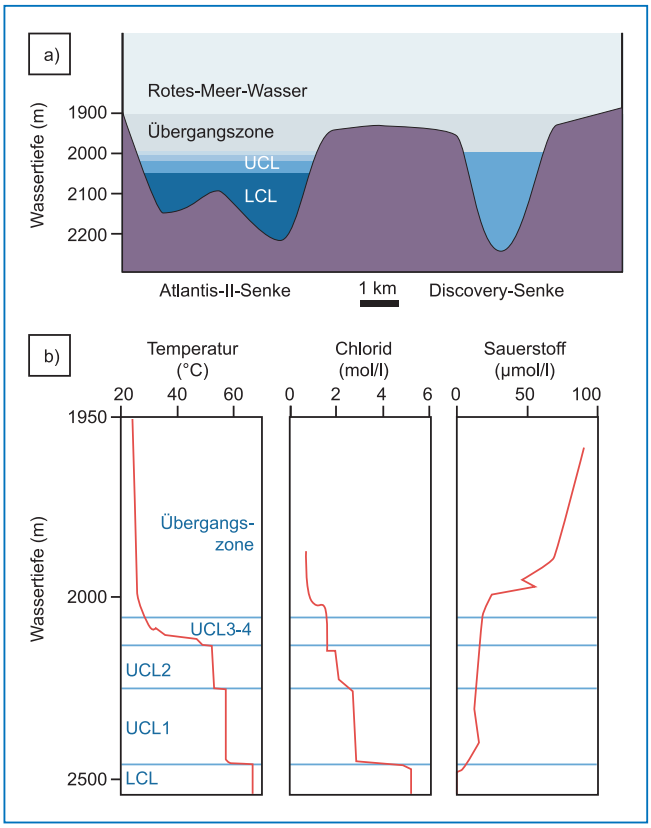


Abb. 4.59 a) Schematischer Schnitt (zehnfach überhöht) durch die Atlantis-II-Senke und die benachbarte Discovery-Senke, die beide mit warmer Sole gefüllt sind. In der Atlantis-II-Senke haben sich Wasserschichten mit unterschiedlicher Temperatur und Zusammensetzung ausgebildet: die LCL (*lower convective layer*) und mehrere UCL (*upper convective layer*). b) Sprünge in der Temperatur, im Salzgehalt und in der Sauerstoffkonzentration über die Wasserschichten hinweg. Messungen von 1997. Nach Schmidt et al. 2003.

4.16 Vulkanogene massive Sulfidlagerstätten (VMS)

Auf dem Meeresboden der Tiefsee exhalativ von Schwarzen Rauchern angehäufte Sulfide nützen uns erst einmal wenig (auch wenn jetzt erstmalig ein Vorkommen in der Tiefsee abgebaut werden soll, ▶ Abschn. 1.13). Leicht abbauen lassen sie sich nur, wenn sie sich auf einen Kontinent verirren. Zum Glück ist das im Lauf der Erdgeschichte manchmal passiert. Diese Lagerstätten werden als vulkanogene massive Sulfidlagerstätten (VMS) bezeichnet. Auch wenn sich die Erze in Vulkangesteinen befinden, gibt es nicht immer zwangsläufig einen direkten Zusammenhang zu aktivem Vulkanismus. Viele Geologen bevorzugen daher die Bezeichnung »*volcanic-hosted massive sulfide*« (VHMS). Der Übergang zu massiven Sulfidlagerstätten in Sedimenten, den SEDEX (▶ Abschn. 4.17), ist fließend.

Einige VMS-Lagerstätten zählen zu den Giganten unter den Metalllagerstätten, teils mit mehr als 100 Mt Erz. Häufiger sind aber kleinere Lagerstätten mit wenigen Megatonnen, die innerhalb bestimmter Regionen gehäuft vorkommen. Gleich mehrere der größten befinden sich im Iberischen Pyritgürtel im Süden von Portugal und Spanien (▶ Abschn. 4.16.4). Weitere Ansammlungen von Giganten sind der Abitibi-Grünsteingürtel (▶ Kasten 4.27) in Ontario und Quebec (Kanada) mit Noranda, Kidd Creek usw. sowie das Nordende der Appalachen bei Bathurst (New Brunswick, Kanada). Wichtige Vorkommen gibt es auch in Japan, Australien, im Ural, in der Türkei, auf Zypern, im Oman, in Skandinavien, auf dem Balkan und so weiter (◘ Abb. 4.60, ◘ Abb. 4.61, ◘ Abb. 4.62). Es geht vor allem um Kupfer, Blei, Zink, Gold und Silber.

Die Schornsteine der Schwarzen Raucher oder deren Fragmente sind in VMS-Lagerstätten nur in seltenen Fällen erhalten. Der ehemalige Erzhügel unter den Schwarzen Rauchern ist in der Regel der ergiebigste Teil der Lagerstätte. Er muss relativ schnell von Kissenlaven, Tuffen oder Sedimenten bedeckt und dadurch vor Oxidation geschützt worden sein. Unter dem mehr oder weniger linsenförmigen massiven Sulfidkörper gibt es oft noch die mit Erzen verfüllten Klüfte, in denen das hydrothermale Wasser aufgestiegen ist (die Stockwerkzone). Das Nebengestein der Umgebung ist stark alteriert und enthält zum Teil fein verteiltes Erz, das ehemalige Poren ausfüllt. Manchmal sind im tieferen Bereich Plutone zu sehen, die als flach sitzende Magmakammern interpretiert werden, deren Hitze die Zirkulation der hydrothermalen Fluide angetrieben hat.

Auch das Ersetzen von Nebengestein oder von älteren Sulfiden unterhalb des Meeresbodens hat bei vielen VMS-Lagerstätten eine wichtige Rolle gespielt (Doyle & Allen 2003). An Insel-

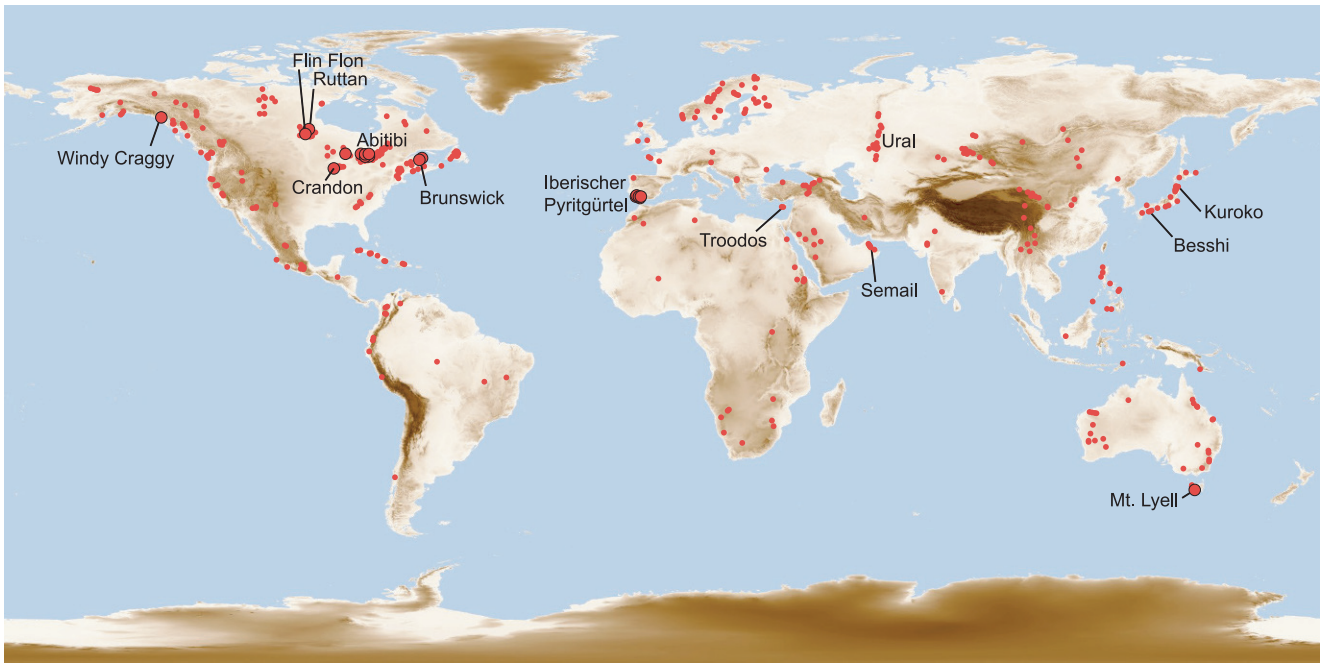


Abb. 4.60 Weltweite Verbreitung von VMS-Lagerstätten. Sehr große Vorkommen mit mehr als 50 Millionen Tonnen Erz sind hervorgehoben. Nach Franklin et al. 2005.

Abb. 4.61 Historische Kupferhütte in Røros (Norwegen), wo vom 17. bis ins 20. Jahrhundert Kupfererze aus einer Reihe von VMS-Lagerstätten abgebaut wurden. © F. Neukirchen / Blickwinkel.

bögen sind lockere Tuffe aus Vulkanasche und Bims häufig. In diesen ist eine Vererzung besonders effektiv, da sie viele Poren enthalten und das Gesteinsglas leicht gelöst wird. Entsprechend können in den Tuffen massive Erzkörper entstehen, die fast ausschließlich aus Sulfiden bestehen. Kalkstein kann vollständig aufgelöst und durch Sulfide ersetzt werden, die dann von einem Halo mit Skarn und Dolomit umgeben sind. Aber auch klastische Sedimente (vor allem, wenn sie noch nicht verfestigt sind) und nach einer starken Alteration sogar Laven und Plutonite können durch massive Sulfiderze ersetzt werden, die dann noch Fragmente des alterierten Nebengesteins enthalten. Das passiert vor allem dort, wo das Wasser durch Bruchzonen oder Vulkanschlote fokussiert wird, innerhalb besonders poröser Schichten oder unterhalb von wasserundurchlässigen Schichten. Ausgefällt wird an reaktiven Kontakten (Ersetzen von instabilen Mineralen oder Gesteinsglas) und in den Klüften, die zum Teil erst durch das Wasser aufgebrochen worden sind. Es muss also nicht zwangsläufig Schwarze Raucher gegeben haben, bei einigen

Abb. 4.62 Massiver Galenit aus der VMS-Lagerstätte Izok Lake, Nunavut, Kanada. © Mike Beauregard.

VMS-Lagerstätten war diese Verdrängung unterhalb des Meeresbodens (in einer Tiefe von wenigen bis maximal 200 Metern) der einzige oder zumindest vorherrschende Prozess und der Erzkörper kann sogar deutlich größer sein als die Sulfidhügel am Meeresboden.

In Noranda (Kanada) beispielsweise wurden am Meeresboden gebildete Erzhügel von Lavaströmen zugedeckt. Zum Teil konnte das heiße Wasser durch die wärmedämmende Schicht durchbrechen und weitere Sulfide auf dem neuen Meeresboden ablagern, daher gibt es Erzkörper auf unterschiedlichen Horizonten. Das Wasser strömte aber weiterhin durch die begrabenen Erzkörper, deren Minerale durch neue Sulfide ersetzt wurden, welche der höheren Temperatur entsprechend kupferreicher sind. Ähnliches passiert bei einer schnellen Überdeckung mit Sedimenten, insbesondere durch Trübeströme (Turbidite).

Es ist allerdings nicht immer leicht zu entscheiden, ob ein massiver Erzkörper am Meeresboden oder unterirdisch entstanden ist, zumal die darüberliegenden Gesteine meist kurz vor oder kurz nach den Erzen abgelagert wurden. Manche dieser Verdrängungslagerstätten entstanden nicht in der Tiefsee, sondern im Boden eines flachen Meeres. Diese haben Metallgehalte (z. B. einen hohen Goldgehalt), Alterationszonen und Strukturen, die eher an epithermale Gänge und Kupferporphyre erinnern, und stellen einen hybriden Typ dar (Large et al. 2001).

Die meisten Schwarzen Raucher befinden sich an Mittelozeanischen Rücken. Es ist jedoch wenig wahrscheinlich, dass die dort gebildete ozeanische Kruste an Land befördert wird. Alte und damit kühle ozeanische Lithosphäre ist schwerer als die Asthenosphäre und taucht daher normalerweise in einer Subduktionszone ab. Die eher exotischen Schwarzen Raucher, wie sie in den Backarc-Becken von Subduktionszonen oder anderen untypischen tektonischen Regimes vorkommen, bilden daher mit größerer Wahrscheinlichkeit VMS-Lagerstätten. Da sich diese in ihren Metallgehalten und in der Art des Nebengesteins unterscheiden und oft auch noch durch Metamorphose und Deformation verändert wurden, werden VMS-Lagerstätten in eine ganze Reihe von Lagerstättentypen unterteilt.

Für die Klassifikation gibt es unterschiedliche Konzepte (Tab. 4.9): nach den ökonomisch interessanten Metallgehalten (Cu-Zn, Cu-Zn-Pb, Cu-Zn-Au usw.), durch den Vergleich mit Typlokalitäten (Zypern-Typ, Besshi-Typ, Kuroko-Typ und beliebig viele weitere Typen), nach dem tektonischen Setting (Mittelozeanische Rücken mit unterschiedlicher Spreizungsrate, Backarcs in verschiedenen Stadien in ozeanischer oder kontinentaler Kruste usw.) oder nach dem Nebengestein (mafische oder felsische Vulkanite mit oder ohne Sedimente). Die Klassifikation nach dem Nebengestein hat den Vorteil, dass sie nicht auf einer Interpretation beruht und damit robuster ist.

Die Zypern-Typ VMS entsprechen noch am ehesten den Schwarzen Rauchern an Mittelozeanischen Rücken. Sie befinden sich in den Kissenlaven eines Ophiolithkomplexes, also einem Stück ozeanischer Lithosphäre, das auf einen Kontinent geschoben wurde. Sie enthalten überwiegend Fe-Cu-Zn-Sulfide,

Tab. 4.9 Verschiedene VMS-Typen und ihr Zusammenhang mit dem Nebengestein und dem tekonischen Setting ihrer Entstehung.

Klassifikation nach Nebengestein, Franklin et al. 2005	Klassifikation nach Beispielen	Metallgehalt	tektonisches Setting
mafisch	Zypern-Typ	Cu-Zn	Mittelozeanische Rücken intraozeanisches Backarc
mafisch-siliziklastisch (pelitisch-mafisch)	Besshi-Typ	Zn-Cu	intraozeanisches Backarc Mittelozeanische Rücken in Kontinentnähe
bimodal-mafisch	Noranda-Typ	Zn-Cu	gedehnter Inselbogen ozeanische Basaltplateaus
bimodal-felsisch	Kuroko-Typ	Zn-Pb-Cu	Graben (kontinentale Kruste) kontinentales Backarc
felsisch-siliziklastisch (bimodal-siliziklastisch)	Bathurst-Typ Iberischer Pyritgürtel	Zn-Pb-Cu	kontinentales Backarc schräge Kollision

manchmal wird auch Gold als Nebenprodukt gewonnen. Trotz aller Ähnlichkeit zu »normalen« Mittelozeanischen Rücken entstanden auch diese Lagerstätten in der Regel im Zusammenhang mit Subduktionszonen, zum Beispiel im Backarc (▶ Kasten 4.26) oder durch Dehnung während der Ausbildung einer neuen Subduktionszone (siehe auch ▶ Kasten 3.7).

Das Backarc-Becken hinter einem Inselbogen ist eine Art Miniaturversion eines Mittelozeanischen Rückens, durch Dehnung und den Austritt von Basaltmagma wird hier neue ozeanische Kruste gebildet. Diese wird jedoch schneller mit Sedimenten zugedeckt, die von den benachbarten Inseln geliefert werden. Das sind Tiefseetone oder die Ablagerungen von Trübeströmen, die in die Tiefsee abrutschen (Turbidite), manchmal auch Sandsteine und vereinzelte Tuffe. Die dortigen VMS-Lagerstätten befinden sich sowohl in Basalten als auch in Sedimenten und werden üblicherweise als Besshi-Typ bezeichnet.

Findet die Dehnung direkt am Inselbogen statt, beispielsweise weil sich noch kein richtiges Backarc-Becken ausgebildet hat, kommen neben Basalten auch saure Vulkanite des Inselbogens vor (Noranda-Typ VMS). Im Ural werden zwei weitere Typen unterschieden (Prokin et al. 1998, Herrington et al. 2005): der Urals-Typ in bimodalen Vulkaniten und der Baimak-Typ an subvulkanischen felsischen Intrusionen.

Auch bei der Subduktion unter einen Kontinent kann es im Hinterland zu Dehnung kommen. Dabei entsteht zunächst ein Grabensystem, das mit der Zeit in ein richtiges Backarc-Becken übergehen kann, in dem neue ozeanische Kruste entsteht. Ein Beispiel ist der Okinawa-Trog (◘ Abb. 4.67) und als fortgeschrittenes Beispiel das Japanische Meer, das entstand, nachdem sich Japan durch den Sog der Subduktionszone von Eurasien löste. Im Gegensatz zu den Backarc-Becken der Inselbögen, in denen basische Vulkanite (insbesondere Basalt) überwiegen, gibt es in diesem Fall vorwiegend saure Vulkanite (Andesit, Rhyolith usw.). Basalte (Alkalibasalt, MORB) kommen nur untergeordnet vor. Die dortigen VMS-Lagerstätten sind heterogener und enthalten deutlich mehr Zink, Blei, Gold und Silber als die bereits genannten. Da saure Magmen oft einen hohen Wassergehalt haben, kann das hydrothermale Fluid auch eine magmatische Komponente enthalten. Nach dem wichtigsten Beispiel einer VMS-Lagerstätte aus einem kontinentalen Backarc heißen sie Kuroko-Typ.

Die VMS-Lagerstätten im Iberischen Pyritgürtel sind ein Sonderfall, sie entstanden bei der Kollision zweier Kontinente, die sich im schiefen Winkel aufeinander zu bewegten.

Viele VMS-Lagerstätten sind zunächst bei einer Gebirgsbildung ein Stück ins Erdinnere abgetaucht, bevor sie durch Erosion wieder zur Erdoberfläche aufgestiegen sind. Entsprechend sind die Nebengesteine zu metamorphen Gesteinen wie Schiefer umgewandelt. Da sich manche Sulfide schon bei relativ geringer Temperatur plastisch verformen lassen (Galenit, Chalkopyrit, Sphalerit; aber nicht Pyrit), werden sie gerne von Scherzonen durchschnitten, wobei sich die verschiedenen Zonen unterschiedlich stark verformen. Die ursprüngliche Geometrie ist daher oft nicht mehr erhalten. In vielen Fällen kam es bei der Verformung zu einer Remobilisierung von Kupfer, Gold und Silber, die in der Scherzone stark angereichert wurden (Marignac et al. 2003, Gu et al. 2007, Castroviejo et al. 2011), was die Mine profitabler macht (engl. »*ore shoots*«).

Im Laufe der Erdgeschichte wurden VMS-Lagerstätten nicht kontinuierlich, sondern in kurzen Episoden gebildet. Diese entsprechen den Zeiten, in denen sich Superkontinente wie Gondwana und Pangäa zusammengesetzt haben (Huston et al. 2010). In diesen Phasen scheinen plattentektonische Situationen, die eine Bildung und anschließende Erhaltung der Lagerstätten ermöglichen – insbesondere lokale Dehnung im Zusammenhang mit Subduktionszonen – gehäuft aufzutreten. Auch scheinen sich Änderungen in der Zusammensetzung des Meerwassers auszuwirken. Im Archaikum war es arm an Sauerstoff und Schwefel, dafür salziger und eisenreich. Die VMS-Lagerstätten dieser Zeit enthalten fast keine Sulfate.

4.16.1 Zypern-Typ VMS im Troodos-Ophiolith

Der Troodos-Ophiolith (◘ Abb. 4.63) ist ein Stück ozeanischer Lithosphäre aus der Kreidezeit (92 Millionen Jahre alt), das kurz nach seiner Entstehung auf den Rand eines Kontinents geschoben (obduziert) wurde. Hier befinden sich rund 90 kleinere und mittelgroße VMS-Lagerstätten, in denen schon in der Bronzezeit Kupfer abgebaut wurde. Die größten sind Mavrovouni (15 Millionen Tonnen) und Skouriotissa (sechs Millionen Tonnen).

Als Ophiolith (siehe auch ▶ Kasten 3.7) wird ein vollständiger Schnitt durch die ozeanische Kruste und den darunterliegenden lithosphärischen Mantel bezeichnet, wenn sich die entsprechenden Gesteine auf einen Kontinent verirrt haben. Der Troodos-Ophiolith galt als klassisches Beispiel eines relativ langsam spreizenden Mittelozeanischen Rückens, die VMS-Lagerstätten sind

Kasten 4.26 Dehnung im Backarc

Dass es im Hinterland einer Subduktionszone zu Dehnung kommt, ist auf den ersten Blick erstaunlich. Müsste es in der überfahrenden Platte nicht eher zu Kompression kommen? Der Grund für die Dehnung liegt in einer Art Sogwirkung der abtauchenden Platte. Diese wird nicht passiv unter die andere Platte geschoben, sondern sinkt aufgrund ihrer hohen Dichte von selbst in die Tiefe. Zunächst hat alte und damit kühle ozeanische Lithosphäre eine größere Dichte als die Asthenosphäre. Beim Abtauchen in die Subduktionszone werden die Gesteine zudem zu Hochdruckgesteinen wie Blauschiefer und Eklogit ungewandelt, die nochmals deutlich schwerer sind und an der Platte ziehen wie ein Kind an einem Tischtuch. Dieser Zug ist sogar der wichtigste Motor für die Plattentektonik. Da es für die Platte keine Tischkante gibt, rollt die Subduktionszone langsam in Richtung der abtauchenden Platte und der Rand der oberen Platte wird entsprechend mitgezogen und gedehnt. Das macht sich vor allem unmittelbar hinter dem Vulkanbogen bemerkbar, im sogenannten Backarc.

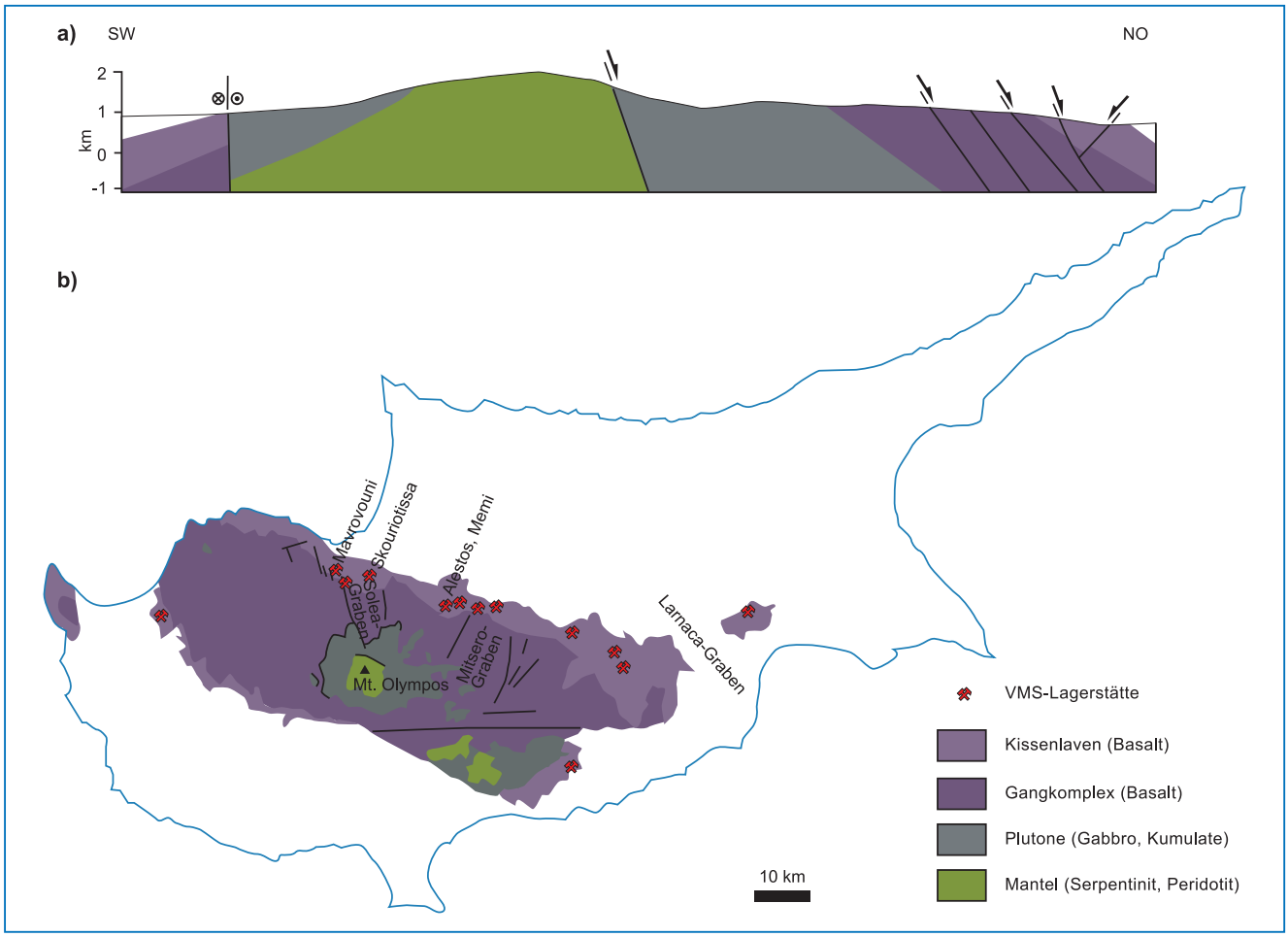


Abb. 4.63 Der Troodos-Ophiolith auf Zypern. a) Vereinfachtes Profil durch den Ophiolithkomplex. Von kleineren Verwerfungen abgesehen ist er kaum deformiert worden. b) Karte des Ophiolithkomplexes. Die VMS-Lagerstätten befinden sich in den Kissenlaven, vor allem am Nordrand des Trodoos-Gebirges. Nach Dilek & Furnes 2009, Pearce & Robinson 2010, Eddy et al. 1998.

damit das exakte Pendant zu den dortigen Schwarzen Rauchern. Die Mantelgesteine sind in Zypern weitgehend durch Wasseraufnahme zu Serpentinit umgewandelt. Das geht mit einer starken Volumenzunahme einher, was zu einem diapirartigen Aufsteigen geführt hat (Schuiling 2011). Entsprechend besteht Mt. Olympos, der höchste Berg des Troodos-Gebirges, aus den tiefsten Gesteinen. Teile des Mantels bestehen noch immer aus Peridotit, in dem es linsenförmige Anreicherungen von Chromit gibt (podiforme Chromitlagerstätten, ▶ Abschn. 3.2). Zuoberst liegen Tiefseesedimente (Chert, Tonsteine), die über den Kissenlaven abgelagert worden sind. An ihrer Basis gibt es linsenförmige Anreicherungen aus Eisen- und Manganoxiden beziehungsweise Hydroxiden, die seit der Antike als Farbpigmente verwendet werden (Umber). Dabei handelt es sich um exhalative Ablagerungen aus der »Rauchfahne« der Schwarzen Raucher.

Die VMS-Lagerstätten befinden sich in den Kissenlaven, vor allem auf der Nordseite des Troodos-Gebirges. Es handelt sich um ehemalige Schwarze Raucher, die sich auf dem Meeresboden an Abschiebungen des Grabensystems befanden. Weitere Schwarze Raucher gab es auch abseits der Grabenachse: Die Lagerstätten Alestos und Memi befinden sich in Calderen eines Tiefseeberges (Eddy et al. 1998).

Die Schornsteine der Schwarzen Raucher gibt es freilich nicht mehr, wohl aber die ehemaligen Erzhügel, die als massive Sulfidkörper (überwiegend Pyrit und Chalkopyrit, weniger Sphalerit, Galenit) innerhalb der Kissenlaven erhalten sind, weil sie durch jüngere Kissenlaven überdeckt wurden. Darunter gibt es noch immer die mit Erzen gefüllte Kluftzone (»Stockwerk«), in der das hydrothermale Wasser aufgestiegen ist, umgeben von einer stark alterierten Zone, in der die ursprünglichen Minerale des Basalts weitgehend durch Chlorit, Prehnit, Epidot, Quarz, Hämatit, Albit, Sericit, Pyrit, Chalkopyrit und so weiter ersetzt sind.

Solche Lagerstätten sind typisch für Ophiolithkomplexe. Generell werden VMS-Lagerstätten in Basalten des Ozeanbodens als Zypern-Typ VMS bezeichnet. Tatsächlich geht man inzwischen davon aus, dass selbst der Troodos-Ophiolith nicht an einem Mittelozeanischen Rücken entstanden ist, sondern während der Ausbildung einer neuen Subduktionszone (Dilek & Furnes 2009, Pearce & Robinson 2010). Darauf deutet die Zusammensetzung mancher »Basalte« hin (kalkalkalin statt MORB), zugleich ist die wenig später erfolgte Obduktion mit diesem Modell leichter zu erklären. Das Gleiche gilt für eine Reihe weiterer Ophiolithe, die fast gleichzeitig obduziert worden

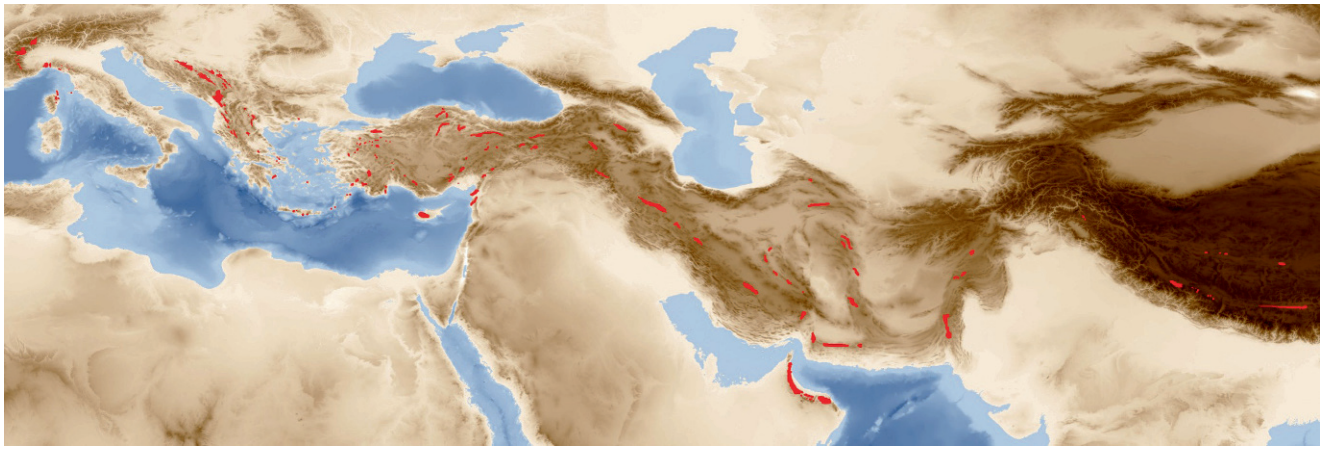


Abb. 4.64 Ophiolithe sind häufig in den Nähten zwischen zwei kollidierten Kontinenten zu finden und sind daher in der Regel auf einer Linie aufgereiht. Die hier gezeigten Ophiolithe gehen auf verschiedene Meeresbecken des Tethys-Ozeans zurück. Die meisten sind bei der Kollision zweier Kontinente stark verformt und in metamorphe Gesteine umgewandelt worden, nur wenige, wie der Troodos-Ophiolith auf Zypern oder der Semail-Ophiolith im Oman, sind »am Stück« obduziert worden. Einige Ophiolithe enthalten Zypern-Typ VMS-Lagerstätten.

sind und sich alle in einem Gürtel befinden, der sich von Zypern durch den östlichen Taurus und das Zagros-Gebirge bis zum berühmten Semail-Ophiolith im Oman zieht (◘ Abb. 4.64).

In direkter Fortsetzung zu Zypern gibt es in der Türkei im östlichen Taurus weitere Ophiolithe mit VMS-Lagerstätten, zu denen beispielsweise Ergani Maden gehört. Der Semail-Ophiolith im Oman ist weiteres klassisches Vorkommen. Auf dem Balkan finden sich ebenfalls Ophiolithe mit VMS-Lagerstätten, wie Mirdita (Albanien), Pindos und Othrys (Griechenland), in denen es untypischerweise neben Kissenlaven aus Basalt auch solche aus Andesit gibt. Die dortigen VMS weisen erhöhte Gehalte an Au, Ag, As, Se, Sb, Mo und Hg auf (Economou-Eliopoulos et al. 2008). Die Ophiolithe auf dem Balkan entstanden entweder ebenfalls bei der Initiation einer Subduktionszone oder in einem Backarc und ihre Lagerstätten können als Hybrid zwischen Zypern-Typ und Besshi- oder Noranda-Typ angesehen werden.

4.16.2 Besshi (Japan)

Längs durch Japan ziehen sich zwei sogenannte gepaarte metamorphe Gürtel, die jeweils aus einem Streifen mit Hochdruckgesteinen und aus einem Streifen mit Hochtemperaturgesteinen bestehen (◘ Abb. 4.66). Dabei handelt es sich um einen Schnitt in ein tiefes Stockwerk alter Subduktionszonen: zum einen um die subduzierte ozeanische Platte, in Eklogit und so weiter umgewandelt, zum anderen um durch die Hitze des Vulkanbogens teilweise aufgeschmolzene Krustengesteine (Migmatit). Die ältere Subduktionszone war vom Perm bis ins Jura aktiv, die jüngere in der Kreidezeit. Japan befand sich dabei noch am Rand Asiens.

Im Sanbagawa-Gürtel, dem jüngeren Hochdruckgürtel, gibt es mehr als 100 VMS-Lagerstätten, die nach dem größten Vorkommen auf der Insel Shikoku als Besshi-Typ bezeichnet werden. Die Hochdruckgesteine sind hier während ihres Aufstiegs zum großen Teil erneut umgewandelt worden (retrograd), daher dominieren Grünschiefer und Amphibolite statt Eklogite. Außerdem gibt es große Mengen von ehemaligen Ton- und Sandsteinen, zu unterschiedlichen Schiefern umgewandelt. Die Lagerstätten sind zusammen mit diesen Gesteinen verformt worden, die ursprüngliche Geometrie ist daher nicht erhalten. Beispielsweise gibt es keine Stockwerkzone. Die schicht- oder linsenförmigen Sulfidkörper kommen in den Metabasalten vor oder in deren Nähe in den Metasedimenten. Oft gibt es auch eisen- und manganhaltige Chertlagen und manchmal kleine exotische Gesteine, die bei der Metamorphose von alteriertem Nebengestein oder exhalativen Lagen entstanden sind (z. B. »Coticule«, Quarz mit Spessartin).

In ihrem Metallgehalt ähneln sie dem Zypern-Typ: Die Erze bestehen überwiegend aus Pyrit und Chalkopyrit, mit kleinen Mengen von Sphalerit und Bornit. Entsprechend wurde vor allem Kupfer und etwas Zink abgebaut. Möglicherweise entstanden die Besshi-Lagerstätten im späten Jura im Backarc eines Inselbogens, in dem es ähnlich wie an einem Mittelozeanischen Rücken zur Bildung neuer ozeanischer Kruste kam, während gleichzeitig vom Inselbogen Sedimente geliefert wurden. Nach einem anderen Modell entstanden sie an einem richtigen Mittelozeanischen Rücken, der nachträglich zusedimentiert wurde (Nozaki et al. 2006, 2010). Die entsprechende ozeanische Platte (Izanagi-Platte) tauchte anschließend in der Kreidezeit komplett unter den Rand Asiens ab. Ein Teil gelangte im Sanbagawa-Gürtel wieder an die Oberfläche.

4.16.3 Kuroko (Japan)

Kuroko sind schwarz gekleidete Bühnenarbeiter im traditionellen japanischen Theater, die nicht ganz unsichtbar die Kulissen schieben. Zugleich ist es die alte japanische Bergmannsbezeichnung für schwarzes Erz. An den klassischen Lokalitäten im Nordosten der japanischen Insel Honshu (Ohmoto 1996, Shikazono 2003) wurde 1919 von Ohashi erstmalig das Konzept der submarinen exhalativen Entstehung von VMS-Lagerstätten entwickelt (◘ Abb. 4.67).

Kasten 4.27 Abitibi-Grünsteingürtel

Im Archaikum (vor 3,8 bis 2,5 Milliarden Jahre) entstanden die ersten Kontinente, indem unzählige Inselbögen und von Hotspots aufgebaute Ketten von Tiefseebergen miteinander kollidierten. Das Ergebnis waren die sogenannten Kratone, die noch als Kern der heutigen Kontinente erhalten sind. Kratone bestehen überwiegend aus Granit und Gneis. Sie enthalten aber auch Gebiete, die aus Vulkaniten, Sedimenten und Graniten bestehen, welche nur leicht metamorph umgewandelt sind. Durch die leichte Metamorphose (Grünschieferfazies) haben diese Gesteine oft eine grüne Farbe.

Der Abitibi-Grünsteingürtel (Abb. 4.65) in Ontario und Quebec ist der größte Grünsteingürtel der Superior-Provinz (dem größten archaischen Kraton von Nordamerika) und eines der ergiebigsten Bergbaugebiete der Erde. Die Gesteine sind vor etwa 2,7 Milliarden Jahren durch die Kombination von einem Manteldiapir (der ein großes Basaltplateau aufgebaut hat) und Subduktion (mehrere Inselbögen, die mit dem Plateau kollidierten) entstanden.

Entsprechend überwiegen magmatische Gesteine. Basalt ist am häufigsten (Kissenlaven und Gänge), es gibt aber auch saure Vulkanite (Andesit, Rhyolith). Zwischen den Vulkanen wurden klastische Sedimente wie Tonsteine, Turbidite, Grauwacken und zum Teil goldhaltige Konglomerate abgelagert. Auch Bändereisenerze (► Abschn. 5.2) treten auf.

In diesen dicken Paketen aus Vulkaniten und Sedimenten stecken einige große »Granitplutone« und Intrusionen von Anorthosit. Genau genommen handelt es sich bei den »Graniten« um Tonalit, Trondhjemit und Granodiorit. Diese Kombination ist typisch für das Archaikum: Weil die Erde noch heißer war, konnte die in Subduktionszonen abtauchende Platte teilweise aufgeschmolzen werden. Das Ganze wurde danach nur einer schwachen Metamorphose ausgesetzt (Grünschieferfazies, zum Teil Amphibolitfazies).

Die großen VMS-Lagerstätten befinden sich generell an den sauren Vulkaniten (Gaboury & Pearson 2008). Einige der Erzkörper sind ungewöhnlich groß und haben einen hohen Erzgrad, wobei die Bergbaureviere Timmins (mit Kidd Creek) und Noranda am bedeutendsten sind. Sie enthalten vor allem Kupfer, Zink und Blei (und Silber), mehrere VMS-Lagerstätten haben zudem einen hohen Goldgehalt.

Im Grünsteingürtel kommen auch Komatiite (► Abschn. 3.4) vor und in diesen ultramafischen Laven gibt es mehrere magmatische Nickellagerstätten, die auch Kupfer und Platin enthalten. Dazu kommen unzählige orogene Goldadern (► Abschn. 4.2). Im Zusammenhang mit den Plutonen bildeten sich weitere Goldadern und kleine goldreiche Kupferporphyre (► Abschn. 4.4).

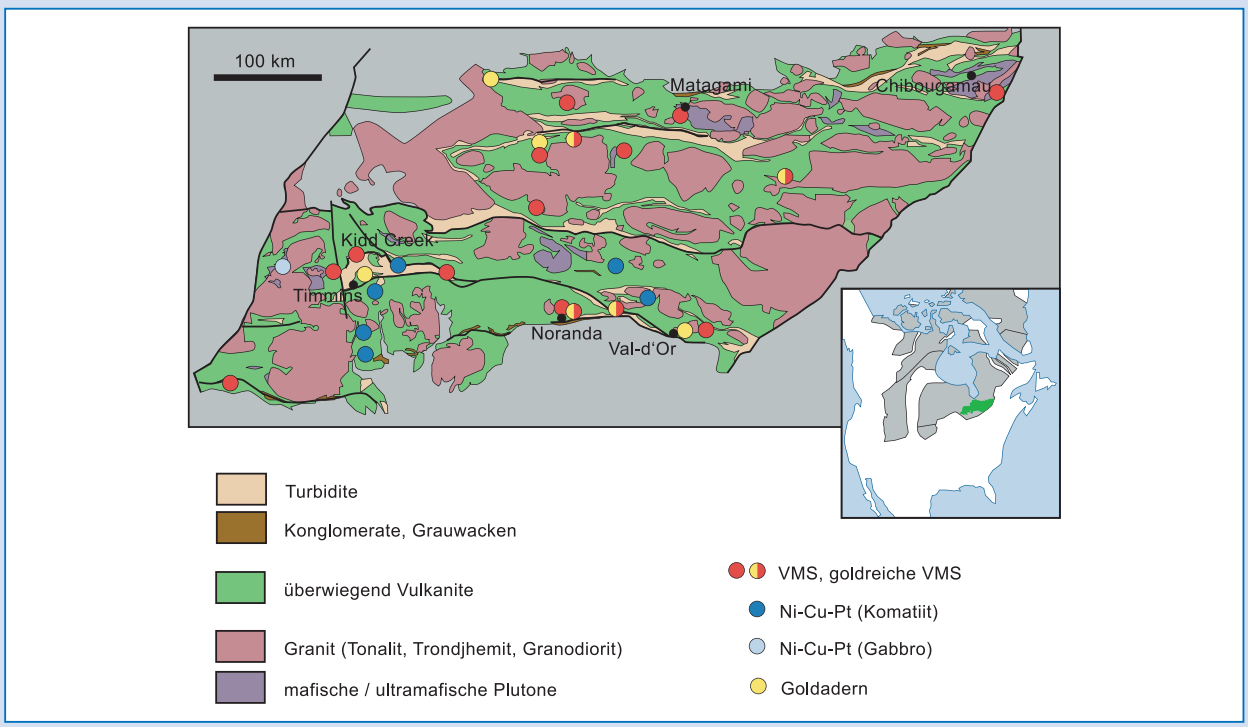


Abb. 4.65 Der Abitibi-Grünsteingürtel und seine wichtigsten Lagerstätten. Die grüne Fläche besteht überwiegend aus Basalt (metamorph zu Grünschiefer) mit etwas Andesit, Rhyolith und Komatiit sowie vereinzelt Sedimenten, darunter Bändereisenerze. Die VMS-Lagerstätten befinden sich an den sauren Vulkaniten. Es gibt auch magmatische Ni-Cu-Pt-Lagerstätten und Goldadern. Die kleine Karte zeigt in grau die archaischen Kratone Nordamerikas, sowie in grün die Lage des Abitibi-Grünsteingürtels im Superior-Kraton. Vereinfacht nach Thurston et al. 2008.

Abb. 4.66 Die beiden sogenannten gepaarten metamorphen Gürtel in Japan bestehen aus jeweils einem Streifen mit Hochdruckmetamorphose und einem Streifen mit temperaturbetonter Metamorphose (»Abukuma-Typ«). Es handelt sich um Schnitte durch ein tiefes Niveau von alten Subduktionszonen, mit abtauchender Platte und Vulkanbogen. Die Subduktionszonen waren vom Perm bis zum Jura (Hida- und Sangun-Gürtel) beziehungsweise in der Kreidezeit (Ryoke- und Sanbagawa-Gürtel) aktiv. Im Sanbagawa-Gürtel gibt es mehr als 100 VMS-Lagerstätten, die nach dem größten Vorkommen als Besshi-Typ bezeichnet werden.

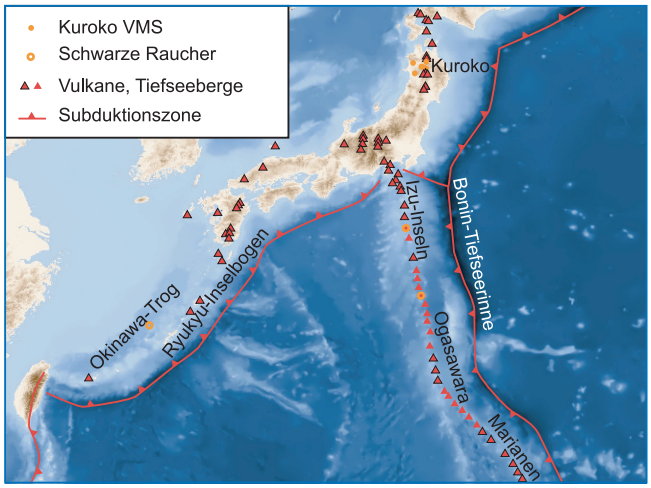


Abb. 4.67 Lage der Kuroko-Lagerstätten auf der japanischen Insel Honshu. Schwarze Raucher im Okinawa-Trog (Backarc des Ryukyu-Inselbogens mit gedehnter kontinentaler Kruste) und an Tiefseebergen des Izu-Ogasawara-Inselbogens werden als rezente Beispiele angesehen.

Sie sind vor 14 bis 15 Millionen Jahren auf dem Meeresboden in einem Backarc mit kontinentaler Kruste entstanden, in einer Zeit mit starkem bimodalem Vulkanismus (also gleichzeitig sauren und basischen Magmen). Erst kurz zuvor war das ehemalige Flachmeer durch Dehnung auf bis zu 3500 m Wassertiefe abgesunken. Die meisten Erzkörper befinden sich in und über Lavadomen oder Lavaströmen aus sauren Vulkaniten (Dazit oder Rhyolith) – oder in Senken daneben. Die Lavadome befanden sich vermutlich in Calderen von submarinen Vulkanen. Das Becken wurde anschließend mit Tuff und Tonstein gefüllt und schließlich verfaltet und angehoben. Meist handelt es sich um kleine Erzkörper (weniger als eine Million Tonnen, der Matsumine-Erzkörper der Hanaoka-Mine hatte immerhin etwa 60 Millionen Tonnen), die aber in Gruppen auftreten, welche zusammen abgebaut werden konnten (von 1883 bis 1994). Dabei wurden Kupfer, Blei, Zink, Eisen, Gold, Silber, Baryt und Gips produziert.

Das typische Kuroko-Erz ist eine Abfolge aus »schwarzem«, »gelbem« und »kieseligem Erz«, zusammen mit großen Mengen Baryt, Anhydrit und Gips (◘ Abb. 4.68). Das »kieselige Erz« (jap. Keiko) aus Quarz, Pyrit und Chalkopyrit ist typisch für die Stockwerkzone. Direkt über der Lava liegt das »gelbe Erz« (jap. Oko), das vor allem aus Pyrit und Chalkopyrit besteht, aber auch Sphalerit, Bornit, Quarz und Baryt enthält. Darüber (und auch in größerer Entfernung) befindet sich das bei niedrigerer Temperatur gebildete »schwarze Erz« (jap. Kuroko) aus Galenit und Sphalerit, zusammen mit Pyrit, Chalkopyrit, Fahlerz, Bornit, Elektrum und Baryt. Über allem liegt eine dünne Lage aus Chert, die Hämatit und andere Erzminerale enthält. Innerhalb des Erzkörpers gibt es noch Ansammlungen aus Sulfaten: »Gipserz« (Gips, Anhydrit mit Sulfiden) und »Baryterz« (überwiegend Baryt, manchmal mit Kalzit, Dolomit, Siderit). Manchmal gibt es zudem massiven Pyrit innerhalb von Tuff oder unter dem gelben Erz.

Das schwarze Erz ist durch Mischung von hydrothermalem Wasser mit kaltem Meerwasser entstanden. Die gelben Erze entstanden erst danach, in den heißeren Bereichen des Hydrothermalsystems haben sie schwarzes Erz verdrängt. Der höheren Temperatur entsprechend sind sie kupferreicher. Wie bei anderen VMS-Lagerstätten handelt es sich bei dem hydrothermalen Fluid vor allem um Meerwasser, das durch Risse in die Tiefe gesickert ist, dort erhitzt wurde und Metalle aus dem Gestein ausgelaugt hat. Dabei haben wir es jedoch mit kontinentaler Kruste mit einem hohen Anteil an felsischen Gesteinen zu tun, welche sich auch in ihrem Metallgehalt von der basaltischen ozeanischen Kruste unterscheiden. Außerdem gibt es bei Kuroko-Typ VMS auch einen direkten Beitrag von magmatischem Wasser.

Als rezentes Beispiel von Kuroko-Typ VMS wird ein Hydrothermalfeld mit Schwarzen Rauchern angesehen, das sich im Okinawa-Trog zwischen der japanischen Insel Kyushu und Taiwan befindet. Der Okinawa-Trog ist das Backarc-Becken des Ryukyu-Inselbogens (Lüders et al. 2001), in dem die kontinentale Kruste des eurasischen Schelfs gedehnt wird. Dies und der bimodale Vulkanismus entsprechen den klassischen Kuroko-Lokalitäten, allerdings sind manche Metalle (Pb, Zn, Sb, As, Ag) deutlich stärker angereichert als in den klassischen Kuroko-Erzen.

Auch an mehreren aktiven Tiefseebergen des Izu-Ogasawara-Inselbogens gibt es Schwarze Raucher (Urabe & Kusakabe 1990, Glasby et al. 2008). Sie befinden sich an Lavadomen (zum Teil innerhalb von Calderen) und haben sehr ähnliche Metallgehalte wie die klassischen Kuroko-Lagerstätten. Sie befinden sich jedoch im Gegensatz zu diesen nicht in einem Backarc mit kontinentaler Kruste, sondern am aktiven Inselbogen, der in diesem Abschnitt selbst gedehnt wird. Hier hat sich noch kein richtiges

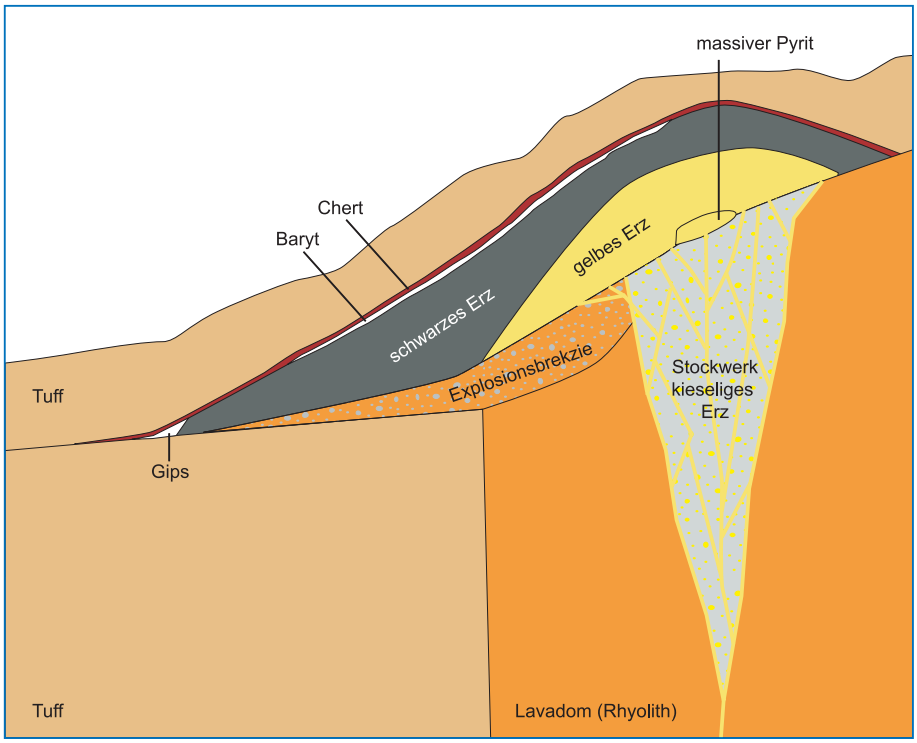


Abb. 4.68 Schema einer VMS-Lagerstätte vom Kuroko-Typ, mit kieseligem Erz in der Stockwerkzone und einem massiven Sulfidkörper aus gelbem Erz (Pyrit, Chalkopyrit) und schwarzem Erz (Galenit, Sphalerit). Umgezeichnet nach Ohmoto 1996.

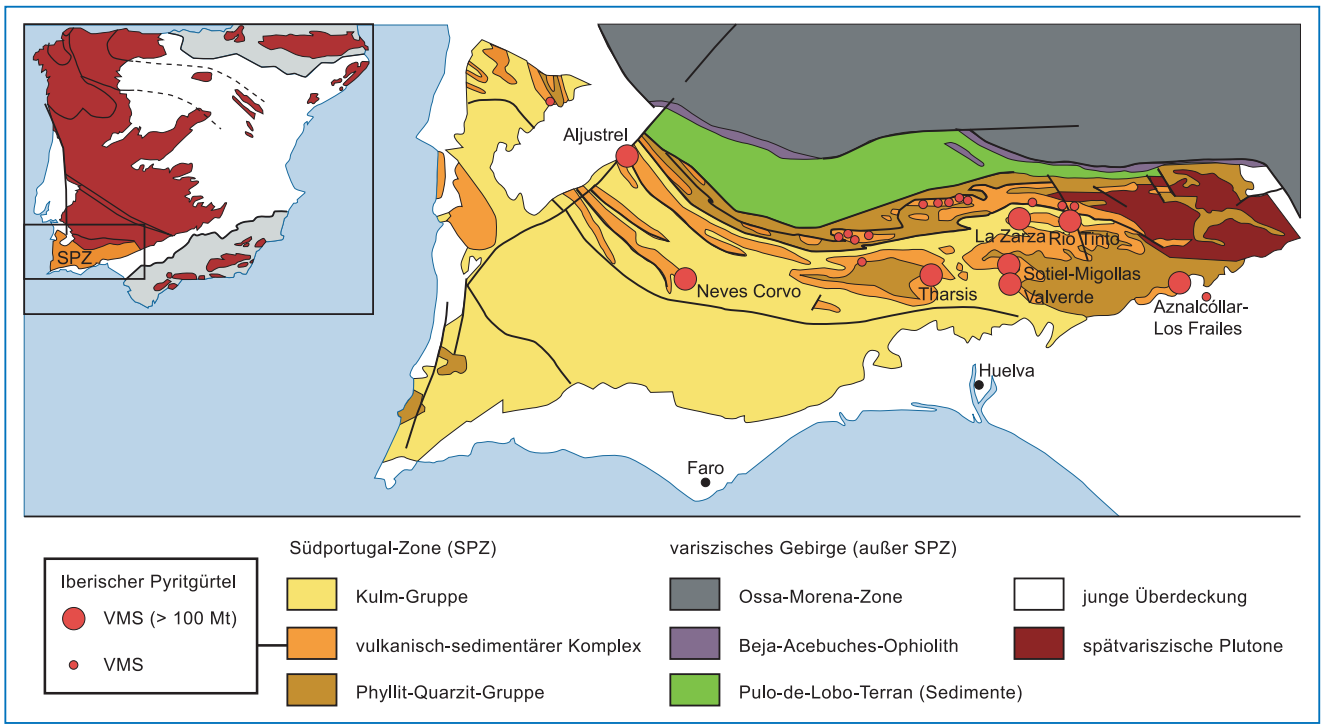


Abb. 4.69 Der Iberische Pyritgürtel mit einigen großen VMS-Lagerstätten befindet sich in der Südportugal-Zone (SPZ), einem exotischen Terran, der während der variszischen Gebirgsbildung mit der Ossa-Morena-Zone kollidierte. Das kleine Bild zeigt die Lage der SPZ zusammen mit den übrigen auf der Iberischen Halbinsel aufgeschlossenen Einheiten des variszischen Gebirges. Nach Tornos 2006.

Backarc-Becken ausgebildet, wie es weiter südlich am Marianen-Inselbogen der Fall ist.

4.16.4 Iberischer Pyritgürtel

Gleich acht der 20 größten VMS-Lagerstätten der Erde – Rio Tinto, Aznalcóllar-Los Frailes, Sotiel-Migollas, Tharsis, La Zarza, Masa Valverde, Aljustrel und Neves Corvo, alle mit mehr als 100 Mt Erz – befinden sich zusammen mit 44 mittleren und Hunderten kleinen Vorkommen in einem schmalen Streifen im Süden von Portugal und Spanien, der als Iberischer Pyritgürtel bezeichnet wird. Er zieht sich durch die Südportugal-Zone (SPZ), die ein Teil des längst abgetragenen variszischen Gebirges ist (◘ Abb. 4.69).

Der Abbau begann bereits in der Kupfersteinzeit und in der frühen Bronzezeit. In römischer Zeit nahm die Metallproduktion schon industrielle Züge an, wobei vor allem die angereicherten und leichter zu verarbeitenden Erze der Oxidationszone abgebaut wurden. Damals kam etwa die Hälfte der weltweiten Produktion von Kupfer, Blei und Silber von hier, außerdem auch Gold. Noch immer liegen in Tharsis, Rio Tinto, Aljustrel und anderen Revieren einige Millionen Tonnen Schlacken auf Halden aus römischer Zeit. Nach einigen Jahrhunderten mit geringer Aktivität folgte ein erneuter Abbau im 19. und 20. Jahrhundert. Neves Corvo und Masa Valverde wurden sogar erst vor wenigen Jahrzehnten entdeckt.

Der Iberische Pyritgürtel ist nicht nur ungewöhnlich reichhaltig, er ist auch auf ungewöhnliche Weise entstanden (Tornos et al. 2005, Tornos 2006), nämlich bei der schrägen Kollision eines Minikontinents (der SPZ) mit der Subduktionszone am Rand eines Kontinents (Ossa-Morena-Zone) während der variszischen Gebirgsbildung (◘ Abb. 4.70). Das Grundgebirge des Minikontinents ist uns nicht bekannt, wohl aber 2000 m dicke Sedimente (Ton- und Sandstein), die vor der Kollision auf dessen Schelf abgelagert worden sind. Leicht metamorph sind sie die »Phyllit-Quarzit-Gruppe« der SPZ. Während der schrägen Kollision gegen Ende des Devons wurde der Minikontinent von unzähligen Seitenverschiebungen zerschnitten und verformt. Durch lokale Dehnung (Transtension) rissen Pull-apart-Becken auf, in denen ein bimodaler Vulkanismus mit vorwiegend sauren Krustenschmelzen (Rhyolith- und Dazitdome und deren pyroklastische Ströme und Brekzien) und wenig Basalt einsetzte, während gleichzeitig Tonstein (und etwas Chert, Jaspis) abgelagert wurde: der »vulkanisch-sedimentäre Komplex« der SPZ. Das Nebeneinander von Magmatismus und aktiven Seitenverschiebungen bildete die perfekte Voraussetzung für eine starke hydrothermale Aktivität. Vermutlich handelte es sich um Meerwasser, das Metalle aus den Sedimenten der Phyllit-Quarzit-Gruppe ausgelaugt hatte, wobei eventuell noch ein Beitrag von magmatischen Fluiden dazukam, dessen Bedeutung umstritten ist. Wenig später kollidierten die Becken mit dem Kontinentalrand. Zunächst kam es zur Ablagerung von Hangrutschungen (Turbidite und Flysch, die »Kulm-Gruppe« der SPZ), bevor der Sedimentstapel an den Rand des Kontinents »angeklebt« wurde – in dünne Decken zerlegt, welche übereinander geschoben wurden. Das passierte noch immer mit einer

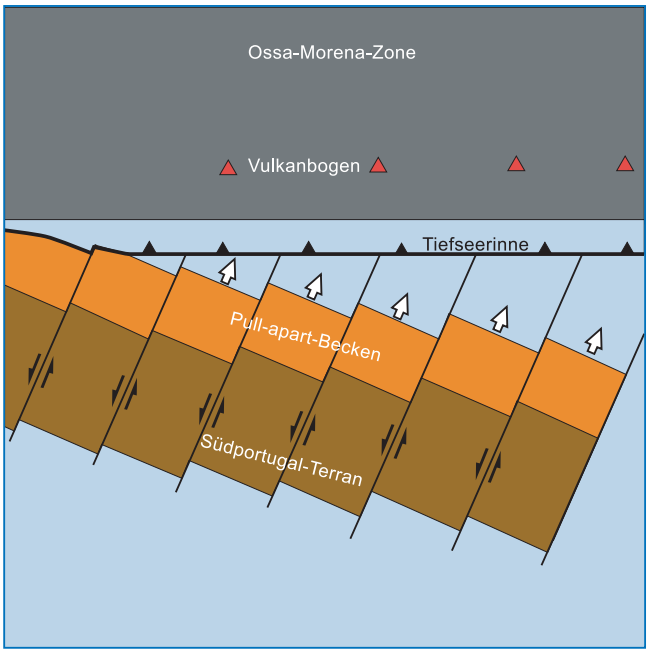


Abb. 4.70 Schematische Darstellung der schrägen Kollision des Südportugal-Terrans mit der Ossa-Morena-Zone. Der Terran wurde durch Seitenverschiebungen verformt, dabei kam es zu lokaler Dehnung und zum Aufreißen von Pull-apart-Becken (orange). In diesen kam es zu Vulkanismus, Sedimentation und zur Entstehung der VMS-Lagerstätten.

schrägen Richtung, was die ursprüngliche Geometrie durcheinanderbrachte.

Die Erze befinden sich im vulkanisch-sedimentären Komplex: linsen- oder schichtförmige massive Sulfide sowie Stockwerkzonen. In den ausgeprägten Oxidationszonen ist Gold angereichert. La Zarza hat mit 170 Mt den größten massiven Erzkörper. Typischer sind Cluster aus bis zu sechs Erzkörpern. In Rio Tinto (◘ Abb. 4.71) sind es vier Zonen, die zusammen 500 Mt massive Sulfide und 2000 Mt niedriggradiges Stockwerkerz aufweisen, was möglicherweise die größte Ansammlung von Sulfiden in der gesamten Erdkruste ist. Der Name leitet sich vom Rio Tinto her, einem der am stärksten mit Schwermetallen belasteten Flüsse. Sein Wasser ist durch die Verwitterung und Oxidation von Sulfiden stark sauer (pH 2,3) und rot gefärbt. Die Lagerstätte gab auch dem multinationalen Bergbaukonzern Rio Tinto seinen Namen.

Die Erzmenge im Pyritgürtel ist gewaltig, allerdings besteht das Erz überwiegend aus Pyrit, mit in der Regel nur geringen Anteilen von Chalkopyrit, Sphalerit und Galenit. Außerdem kommen in kleinen Mengen Fahlerze, Arsenopyrit, Pyrrhotin und viele weitere Minerale vor. Eine durchschnittliche Lagerstätte weist nur 0,85 % Cu, 1,13 % Zn, 0,53 % Pb, 38,5 g/t Ag und 0,8 g/t Au auf, allerdings mit stärker angereicherten Zonen. Ein paar Lagerstätten haben höhere Erzgrade, wobei Neves Corvo in jeder Hinsicht herausragt – nicht nur durch die Zonen mit sehr hohen Gehalten an Kupfer und Zink, sondern vor allem, weil hier auch Zinn vorkommt, und zwar in großen Mengen in Form von hochwertigem massivem Kassiterit (und Stannit). Es handelt sich um eines der größten Zinnvorkommen der Erde. Möglicher-

Abb. 4.71 Tagebau von Rio Tinto mit stark alterierten Gesteinen. © F. C. G. / Fotolia.

weise haben hier magmatische Fluide einen Beitrag geleistet, vielleicht war es aber auch hier nur Meerwasser, das zum Beispiel im Grundgebirge der SPZ zinnhaltige Granite ausgelaugt hat.

Während der Kollision und Überschiebung wurden die Erzkörper stark verformt, meist befinden sie sich direkt an Verwerfungen. Häufig wurden mehrere Linsen oder Teile einer großen Linse übereinandergeschoben und zu Duplexstrukturen kombiniert, in anderen Fällen wurden große Erzkörper in kleinere zerlegt. Die heutige Zonierung der Erzkörper dürfte zum Teil auf der unterschiedlichen Verformbarkeit der Sulfide basieren (Castroviejo et al. 2011). Gleichzeitig wurden die Metalle auch intern durch metamorphe Fluide remobilisiert, was zu einer Anreicherung von Kupfer, Zink, Blei, Gold und Silber in »*ore shoots*« in den am stärksten verformten Zonen geführt hat (Marignac et al. 2003).

Generell lassen sich die Lagerstätten in zwei Gruppen aufteilen, die auf unterschiedliche Weise entstanden sind. Im Norden (La Zarza, Aljustrel, Teile von Rio Tinto und einige kleinere) kommen sie vor allem innerhalb von sauren Vulkangesteinen vor, insbesondere in Tuffen und Brekzien in der Nähe von Lavadomen (Tornos 2006, Rosa et al. 2010). Sie entstanden vermutlich unterirdisch bei der Vermischung des heißen Fluids mit kaltem Meerwasser in den porenreichen und aus löslichem Glas bestehenden Vulkaniten. Sie sind schichtgebunden, weil sie entweder unter einer wasserundurchlässigen Schicht (Ton oder massive Vulkanite) oder in einer besonders porenreichen Schicht entstanden.

Im Süden (Aznalcóllar-Los Frailes, Sotiel-Migollas, Masa Valverde, Tharsis, Neves Corvo, aber auch Teile von Rio Tinto) befinden sie sich hingegen fast ausschließlich in Tonschiefer, mit wenig oder fast keinen Vulkaniten. Hier sind die Erzkörper schichtgebunden und tendenziell größer und weniger zoniert als im Norden. Sie enthalten auch Karbonate wie Siderit, dafür kaum Sulfate. Manchmal konnten typische sedimentäre Strukturen wie kleine Rutschungen beobachtet werden. Sie werden als Ablagerungen von heißen Quellen in einem Sole-Pool am Meeresboden interpretiert, ähnlich wie Atlantis II (Tornos 2006, Solomon 2008), und stellen quasi Hybride zwischen VMS und SEDEX dar. Im Fall von Neves Corvo befanden sich die Sole-Pools in der Nähe von kurz zuvor aktiven Rhyolithdomen (Rosa et al. 2008).

Die hydrothermalen Fluide waren salzreich, enthielten aber wenig Sulfid und transportierten die Metalle vor allem als Chloridkomplexe. Der Schwefel der Erze kommt wohl zum Teil aus dem Meerwasser, dessen Sulfat durch Bakterien beziehungsweise durch Redoxreaktionen mit dem Nebengestein reduziert wurde.

Bemerkenswert sind noch die manganreichen Chert- und Jaspislagen im vulkanisch-sedimentären Komplex, mit Hunderten Lagerstätten mit Manganoxiden, -silikaten und -karbonaten (► Abschn. 5.5), die Spanien im späten 19. Jahrhundert zum größten Mn-Produzenten der Welt machten.

Etwa gleichzeitig mit den VMS-Lagerstätten des Pyritgürtels entstanden weiter nördlich in der Ossa-Morena-Zone ebenfalls

Lagerstätten: Skarne, magmatische Nickelerze, Goldadern, Blei-Zink-Gänge, Imprägnationen mit Quecksilber, VMS und eine IOCG-Lagerstätte. Sie hängen mit dem Vulkanbogen, mit lokaler Dehnung an Seitenverschiebungen und mit einem mutmaßlich in der Tiefe steckenden mafischen Intrusivkomplex zusammen (Tornos et al. 2006).

4.17 Sedimentär-exhalative Lagerstätten (SEDEX)

Am Meeresboden kann es auch in Sedimentbecken fernab von Vulkanismus hydrothermale Systeme geben, an denen massive Sulfiderze abgelagert werden. Diese werden als sedimentär-exhalative Lagerstätten (SEDEX) bezeichnet oder alternativ als »stratiforme sedimentgebundene Blei-Zink-Lagerstätten« beziehungsweise als »sedimentgebundene massive Sulfide« (*sediment hosted massive sulfide*, SHMS). »Fernab von Vulkanismus« ist relativ, denn es gibt einen fließenden Übergang zu sedimentreichen VMS-Lagerstätten.

SEDEX-Lagerstätten sind meist größer als durchschnittliche VMS-Lagerstätten und haben einen höheren Erzgrad. Die Temperatur des Fluids ist geringer (zwischen 100 und 250 °C), entsprechend sind die Blei- und Zinkgehalte höher und die Kupfergehalte geringer. Eine Alterationszone ist weniger ausgeprägt und nur selten gibt es eine Art Stockwerkzone.

Das Hydrothermalsystem befand sich entweder in den Sedimenten eines gefluteten kontinentalen Grabens oder auf einem jungen passiven Kontinentalrand, der nach dem Aufreißen eines neuen Ozeans weiter gedehnt wurde und unter der Last der abgelagerten Sedimente absank. In beiden Fällen stieg das Wasser entlang von aktiven Verwerfungen auf. Gleichzeitig wurden Sedimente abgelagert, vor allem Tonminerale und organische Substanz, aus denen Tonsteine oder Schwarzschiefer entstanden (siehe auch ▶ Abschn. 5.1). Es gibt auch SEDEX-Lagerstätten mit Karbonatgesteinen, zum Beispiel in Irland, wo sie zusammen mit MVT (▶ Abschn. 4.12) vorkommen.

SEDEX-Lagerstätten enthalten mehr als die Hälfte der bekannten Reserven von Blei und Zink und bedeutende Mengen an Silber. Zu den wichtigsten Beispielen zählen der Rammelsberg im Harz (▶ Kasten 4.28), McArthur River (HYC), Mount Isa und Broken Hill in Australien, Sullivan und Howard's Pass in Kanada, Red Dog in Alaska, Gamsberg in Südafrika und Rajpura-Dariba in Indien (◘ Abb. 4.72). Die schichtförmigen Erzkörper sind mehrere Meter bis Dutzende Meter dick und Hunderte oder gar Tausende Meter breit. Typisch sind lagige, fein gebänderte Erze aus Sulfiden (vor allem Pyrit, Sphalerit und Galenit), Karbonaten (z. B. Siderit) und Tonmineralen (◘ Abb. 4.75, ◘ Abb. 4.76, ◘ Abb. 4.77). Das Spektrum reicht von massiven Sulfiden, die kaum Karbonate und Ton enthalten, bis zu Sedimentgesteinen mit geringem Sulfidgehalt. Oft kommen auch große Mengen an Baryt vor.

Ihre Entstehung müssen wir uns wie in der Atlantis-II-Senke (▶ Abschn. 4.15.2) vorstellen: Salzreiche hydrothermale Lösungen steigen entlang von Verwerfungen auf, treten am Meeresgrund an einer Quelle aus und sammeln sich, weil sie eine größere Dichte als das Meerwasser haben, in Senken (◘ Abb. 4.78). Die Vermischung unterschiedlicher Wässer bewirkt die Ausfällung von Erzmineralen. Da gleichzeitig Tonminerale abgelagert werden, sammelt sich am Boden der Senke ein metallreicher Schlamm. In diesem Fall sind die Erzminerale gleichzeitig mit den Sedimenten entstanden (syngenetisch).

Das hydrothermale Wasser kann auch in den noch nicht verfestigten Schlamm und in das erst leicht kompaktierte Sediment (wenige Meter unter dem Meeresboden) eindringen und dort

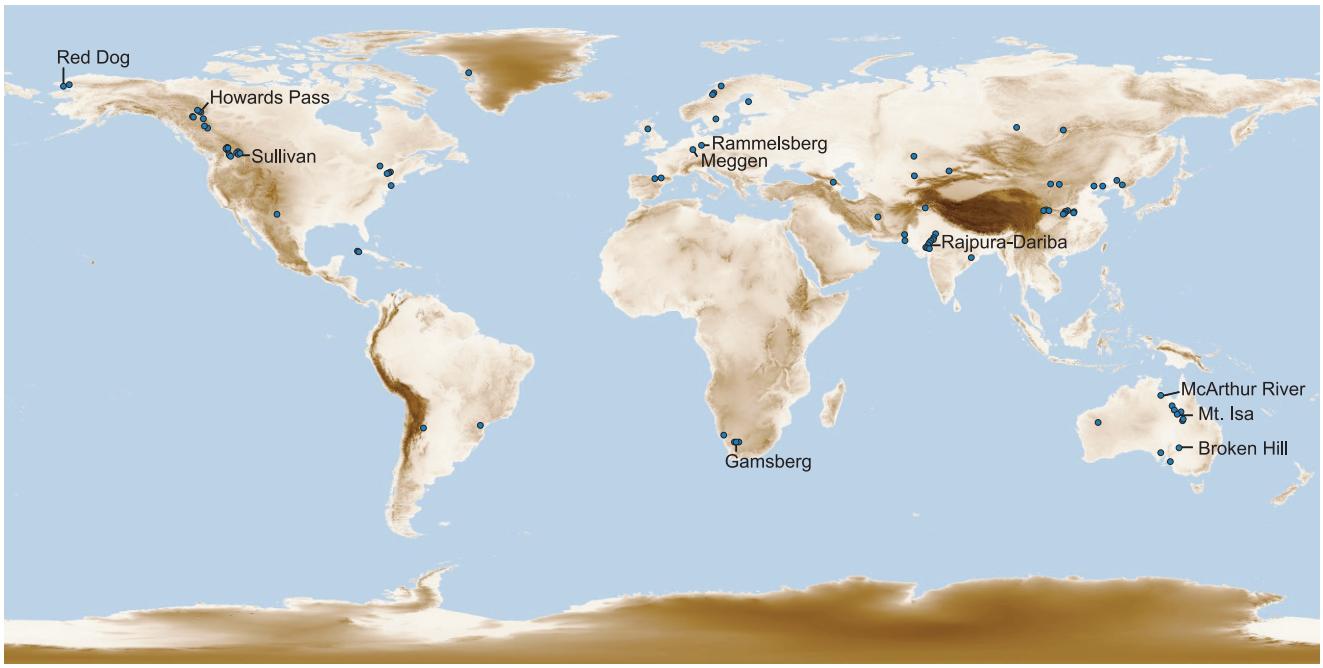


Abb. 4.72 Weltkarte wichtiger SEDEX-Lagerstätten. Nach: World Minerals Project, Geological Survey of Canada.

Kasten 4.28 Rammelsberg

Im Rammelsberg im Harz (Large & Walcher 1999, Liessmann 2010), etwas südlich von Goslar, wurde mehr als tausend Jahre lang fast kontinuierlich Bergbau betrieben (◘ Abb. 4.73, ◘ Abb. 4.74). Wahrscheinlich begann der sporadische Abbau von Kupfererz schon in der Bronzezeit. Im frühen Mittelalter wurde offensichtlich an Verhüttungsplätzen im Harz ab dem 4. Jahrhundert Erz vom Rammelsberg zu Kupfer verarbeitet, lange vor der ersten schriftlichen Erwähnung im Jahr 968.
Im Mittelalter war auch das Silber gefragt, aus dem Kupfer wurden viele berühmte Bronzekunstwerke der Romanik gefertigt. Nach heutigen Maßstäben wäre der Rammelsberg allerdings eine Blei-Zink-Lagerstätte, mit Kupfer, Silber und Gold als Nebenprodukten.
Anfangs gehörte die Grube dem Kaiser und bildete eine der wichtigsten Einnahmequellen des Reiches. Später gelangte sie in die Hand der Herzöge von Braunschweig, die wiederum die Rechte an die Stadt Goslar vergaben. Damals handelte es sich noch um eine Vielzahl kleiner per Hand mit Schlägel und Eisen gegrabener Pingen und Stollen innerhalb der mit Kupfer und Silber angereicherten Oxidationszone. In den folgenden Jahrhunderten folgten die primären Sulfiderze, in die mit Feuersetzen immer tiefere Schächte und Stollen getrieben wurden. In den Gruben bildeten sich durch Oxidation zudem Vitriole (Eisensulfat, Zinksulfat, Kupfersulfat), die in Gerbereien und Färbereien gebraucht und bis nach Flandern exportiert wurden. In der Blütezeit im 16. Jahrhundert wurden bis zu 20 000 t Erz pro Jahr gefördert, bis es mit dem Dreißigjährigen Krieg zu einer Pause kam. Ein erneuter Aufschwung erfolgte seit dem 18. Jahrhundert. Im Jahr 1859 entdeckte man einen zweiten Erzkörper: das »Neue Lager«, das etwa doppelt so groß wie das »Alte Lager« war. Zudem kamen zunehmend Maschinen zum Einsatz. In der Nazizeit ermöglichten eine neue Aufbereitungsanlage, ein neuer Schacht und der Einsatz von Zwangsarbeitern eine weitere Steigerung der Produktion. Inzwischen wurden auch Zink, Gold und Baryt gewonnen. Nach dem Krieg folgten um 1960 die Rekordjahre mit bis zu 320 000 t pro Jahr, bis die Lagerstätte vollständig erschöpft war und der Abbau 1988 eingestellt werden musste.
Die knapp 30 Mt Erz hatten einen ungewöhnlich hohen Erzgrad: 14 % Zink, 6 % Blei, 2 % Kupfer, 140 g/t Silber, 1 g/t Gold und 20 % Baryt. Massive Sulfide wurden als »Lagererz« bezeichnet und Wechsellagerungen aus Erzmineralen mit Tonschiefer und Karbonat als »Banderz«. Auch die Reste einer Art Stockwerkzone waren erhalten, die hier von den Bergleuten »Kniest« genannt wurde.
Die Sulfide wurden im Devon exhalativ an Quellen am Meeresboden abgelagert. Diese befanden sich auf dem erst kurz zuvor durch das Aufreißen eines neuen Ozeans entstandenen Kontinentalschelf des Rhenoherzynischen Terrans, und zwar an einer aktiven Abschiebung am Rand des damaligen Goslarer Trogs, der gleichzeitig mit Tonmineralen (Schwarzschiefer) gefüllt wurde. Etwas später wurden die Sedimente von der variszischen Gebirgsbildung erfasst und zu einer großen Falte zusammengeklappt. Die Erzkörper bilden den Kern dieser Falte, zum größten Teil im überkippten Schenkel und damit quasi auf dem Kopf liegend. Die tiefsten Bereiche des Neuen Lagers sind durch die Faltung auf die doppelte Dicke übereinandergelegt.
Etwa gleichzeitig mit dem Rammelsberg entstand auf demselben Kontinentalschelf eine zweite SEDEX-Lagerstätte, Meggen

Abb. 4.73 Der Rammelsberg bei Goslar mit Förderturm und den Gebäuden der Aufbereitungsanlage. © F. Neukirchen.
▼

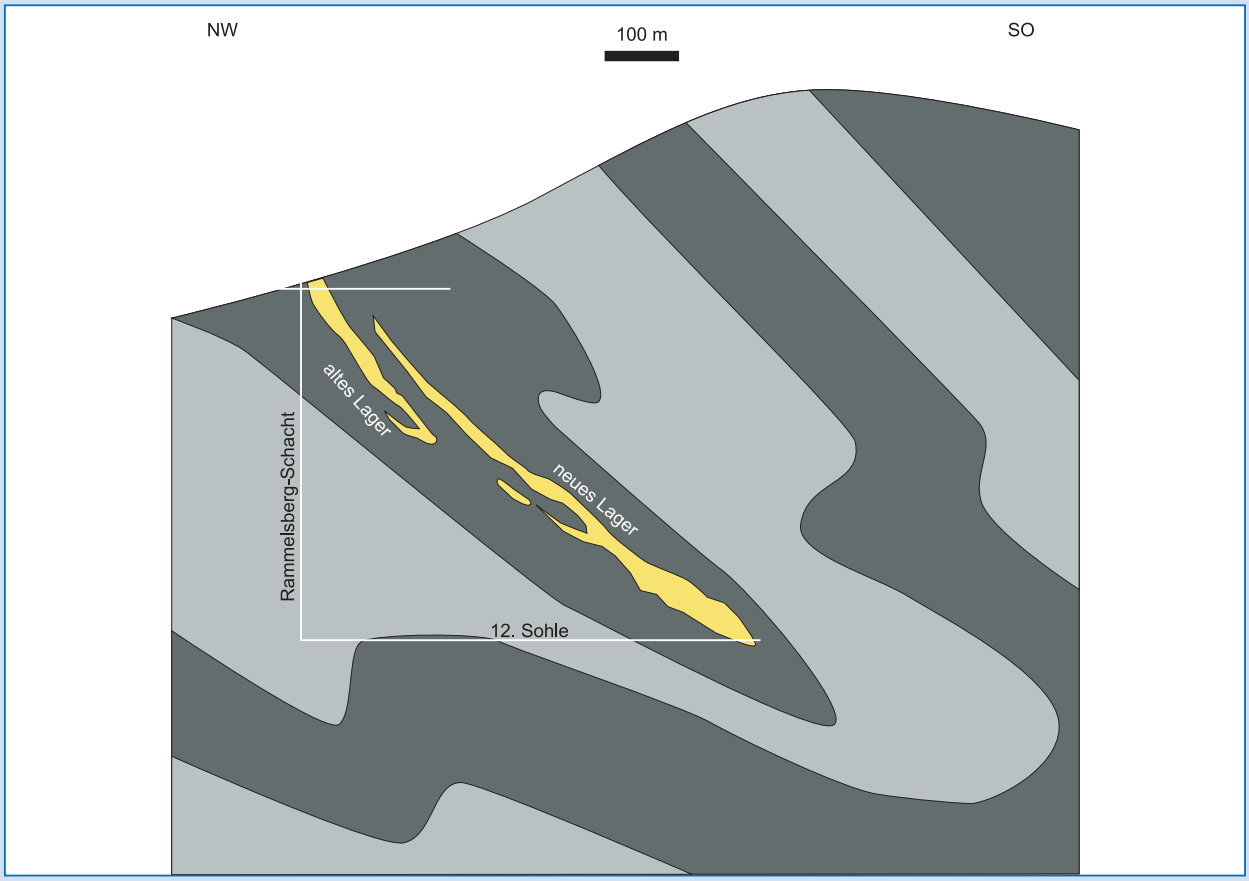


Abb. 4.74 Schematischer Schnitt durch den Rammelsberg. Entgegen dieser Darstellung sind die beiden massiven Sulfidkörper Altes und Neues Lager seitlich versetzt. Sie entstanden im Devon exhalativ an heißen Quellen im Meeresboden, während gleichzeitig Tone (Schwarzschiefer) abgelagert wurden. Im Karbon wurden sie während der variszischen Gebirgsbildung in eine große Falte eingeklappt, der Großteil der Erze befindet sich im überkippten Schenkel der Falte. Nach Liessmann 2010.

im Rheinischen Schiefergebirge. Diese ist sogar doppelt so groß – allerdings mit einem niedrigen Erzgrad. Sie besteht vor allem aus Pyrit und enthält von etwas Zink und wenig Blei abgesehen kaum andere Metalle. Der Pyrit wurde zeitweise für die Produktion von Schwefelsäure abgebaut, zusammen mit Baryt sowie als Nebenprodukt etwas Zink und Blei.

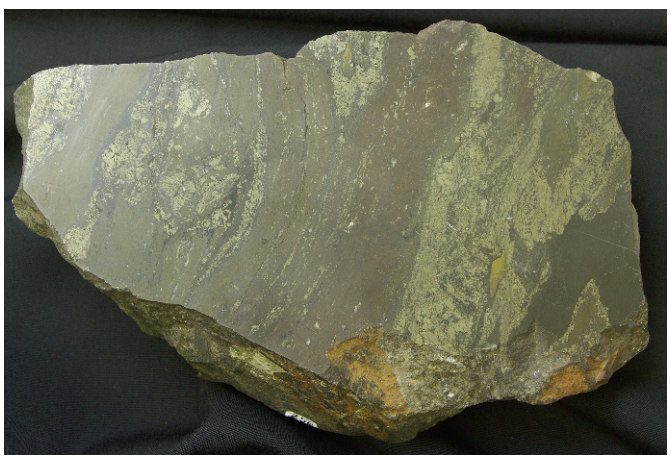


Abb. 4.75 Gebändertes SEDEX-Erz mit Chalkopyrit, Pyrit, Galenit und Sphalerit. Rammelsberg (Harz). © F. Neukirchen / Mineralogische Sammlungen der TU Berlin.

Abb. 4.76 Massives Sulfiderz (SEDEX) mit Chalkopyrit, Pyrit, Galenit und Sphalerit. Rammelsberg (Harz). © F. Neukirchen / Mineralogische Sammlungen der TU Berlin.

Abb. 4.77 Gebändertes Erz (SEDEX), mit Pyrit, Chalkopyrit, Sphalerit, Galenit. Meggen (Westfalen). © F. Neukirchen / Mineralogische Sammlungen der TU Berlin.

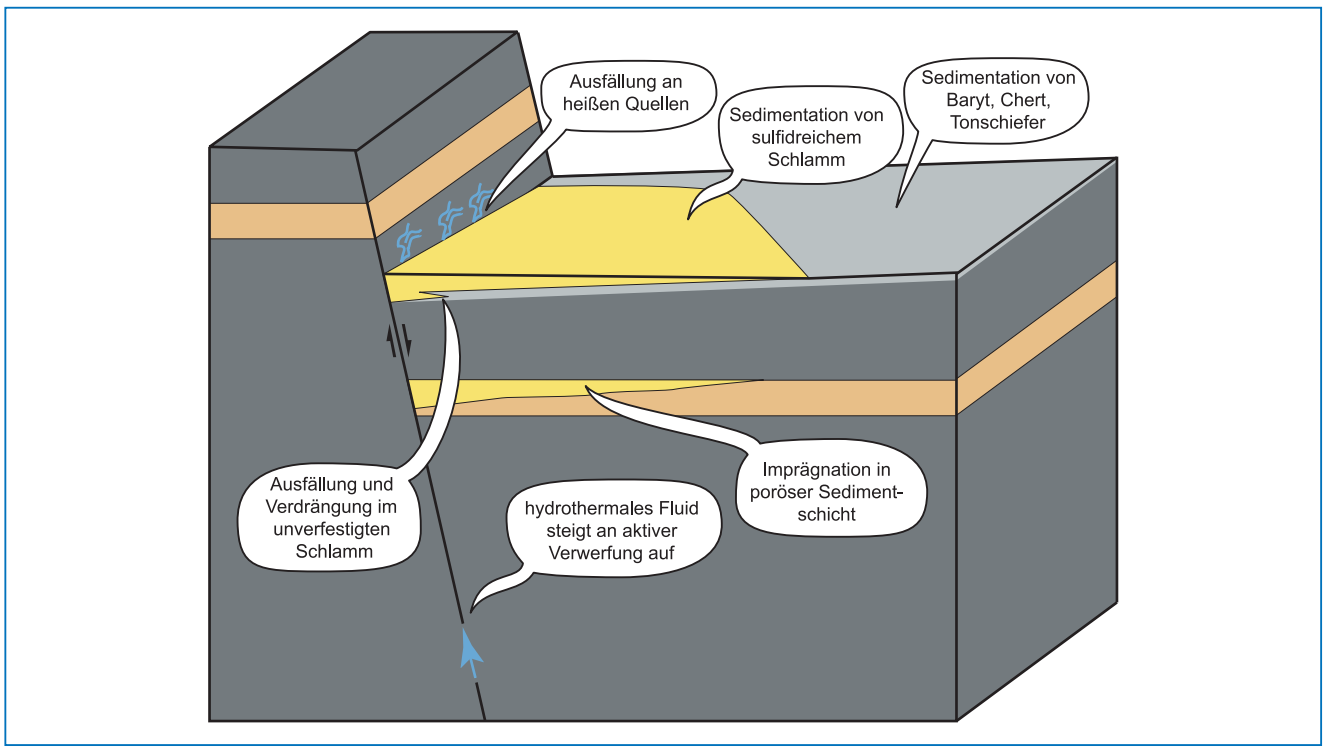


Abb. 4.78 SEDEX-Lagerstätten entstehen bei gleichzeitiger Sedimentation von insbesondere Tonschiefer. Hydrothermale Fluide können an einer aktiven Verwerfung aufsteigen. Die Sulfide werden sowohl an heißen Quellen am Meeresgrund (exhalativ) ausgefällt, wo sich ein metallreicher Schlamm ansammelt, als auch durch Verdrängung in porösen oder unverfestigten Sedimenten.

Sulfide ausfällen oder ältere Sulfide ersetzen (diagenetisch). Dabei kann die Reaktion mit zuvor von sulfatreduzierenden Bakterien ausgefälltem Pyrit eine Rolle spielen, ganz ähnlich wie bei den diagenetisch gebildeten Lagerstätten im Kupferschiefer (▶ Abschn. 5.1). In größerer Tiefe ist der Tonstein bereits mehr oder weniger wasserundurchlässig, hier können Sulfide in porösen Sedimentschichten ausgefällt werden (epigenetisch, die Erze sind jünger als das Sediment, siehe auch ▶ Kasten 4.29), bevorzugt unter wasserundurchlässigen Tonschichten. Es ist nicht leicht zu unterscheiden, ob ein Erzkörper am Meeresboden oder darunter entstanden ist (z. B. Chen et al. 2003, Ireland et al. 2004) und bei vielen Lagerstätten dürfte beides passiert sein. Manch-

mal geben Rutschungen im Sediment einen Hinweis auf eine Bildung am Meeresboden.

Auch diesmal handelt es sich bei den hydrothermalen Fluiden ursprünglich um Meerwasser, das tiefere Sedimente ausgelaugt und Evaporite aufgelöst hat. Die Metalle werden vor allem als Chloridkomplexe transportiert. Das Sulfid der Erze stammt weitgehend aus der Reduktion von Sulfat des Meerwassers, sowohl durch Bakterien als auch durch Hitze und durch Reaktion mit organischer Substanz.

Häufig war das Wasser überwiegend in Kontakt mit Tonsteinen und anderen klastischen Sedimenten und daher eher reduziert ($H_2S > SO_4^{2-}$) und sauer. Darin kann auch Barium transportiert werden, das später als Baryt ausfällt, und eventuell auch Gold. In Sullivan war das Wasser so stark reduziert, dass auch Zinn transportiert und ausgefällt werden konnte. Im Fall der großen Lagerstätten im Norden von Australien war das Wasser hingegen leicht oxidiert ($H_2S < SO_4^{2-}$), weil es in der Tiefe im Kontakt mit Karbonaten, Evaporiten und hämatithaltigem Sandstein war (Cooke et al. 2000). Diese Lagerstätten enthalten nur Zink, Blei und Silber sowie Siderit, ohne Baryt oder Gold.

Fast alle SEDEX-Lagerstätten sind in der Zeitspanne vom Proterozoikum bis ins mittlere Karbon entstanden. Die Ausnahme sind lediglich ein paar kleinere aus dem Jura. Der Grund könnte darin liegen, dass in dieser Zeitspanne in den Meeren mit größerer Wahrscheinlichkeit anoxische oder sauerstoffarme Wasserschichten ausbildeten (Turner 1992), was die Entstehung und den Erhalt der Lagerstätten erst ermöglicht. Nicht immer gab es einen anaeroben Sole-Pool wie Atlantis II, sondern lediglich einen scharfen Sprung im Sauerstoffgehalt vom Meerwasser zum Porenwasser in den Sedimenten (Sáez et al. 2011).

Viele SEDEX-Lagerstätten wurden später stark deformiert und einer Metamorphose ausgesetzt, wobei es zum Teil zu einer stärkeren Anreicherung kam. Ein gutes Beispiel ist der australische »Zinkgürtel« (◘ Abb. 4.79), in dem mehrere der größten SEDEX-Lagerstätten liegen. Sie befinden sich in zwei benachbarten proterozoischen Sedimentbecken, wobei das McArthur-Becken mit der Lagerstätte McArthur River (HYC) nahezu undeformiert ist (Ireland et al. 2004), während im Mount-Isa-Becken die Metamorphose nach Südosten hin immer mehr zunimmt. Dabei wurde nicht nur das Sedimentgestein zu metamorphen Gesteinen umgewandelt (was große Mengen an Wasser freisetzt), es kam auch zu einer Remobilisierung der Sulfide. Dies passierte sowohl im kleinen Maßstab, wobei die ursprüngliche Lagerung noch zu erahnen ist (Feltrin et al. 2009), als auch weiträumig, was zu einer neuen Mineralisierung in Scherzonen und Adern führte (Gessner et al. 2006). Ein extremes Beispiel ist Mount Isa, wo es im Gegensatz zu den weniger metamorphen Lagerstätten des Zinkgürtels auch einen hohen Kupfergehalt gibt. Die Kupfererze wurden erst während der Metamorphose von hydrothermalen Fluiden durch Verdrängungsreaktionen ausgeschieden. Eventuell gilt das sogar auch für die dortigen Blei- und Zinksulfide (Perkins 1997), die sich ebenfalls vor allem in den Scherzonen befinden. Die Remobilisierung war hier also so stark, dass man Mount Isa kaum noch als SEDEX-Lagerstätte bezeichnen kann.

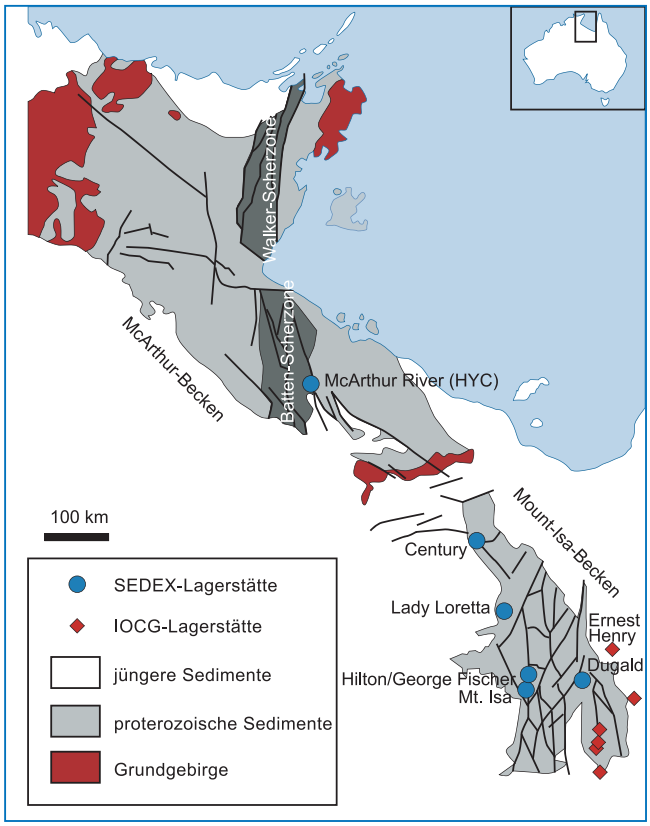


Abb. 4.79 Im australischen »Zinkgürtel« befinden sich mehrere proterozoische SEDEX-Lagerstätten. McArthur River (»Here's your chance«, HYC) ist mit 227 Mt Erz die größte der Welt, wenn auch mit relativ geringem Erzgrad. Vier weitere haben mehr als 100 Mt Erz und gehören damit ebenfalls zu den Giganten. Sie befinden sich an Verwerfungen in zwei benachbarten proterozoischen Sedimentbecken, dem McArthur-Becken und dem Mount-Isa-Becken. Ersteres ist nahezu ungestört, während Letzteres zu metamorphen Gesteinen umgewandelt worden ist. Der Metamorphosegrad nimmt nach Südosten hin zu (Sub-Grünschiefer bis Amphibolitfazies). Im Osten des Mount-Isa-Beckens befinden sich auch mehrere IOCG-Lagerstätten (▶ Abschn. 4.7). Nach Cooke et al. 2000.

Am Broken Hill (New South Wales, Australien) war die Metamorphose sogar noch stärker. Zusammen mit dem Nebengestein wurde diese Lagerstätte mindestens fünfmal stark deformiert und zeitweise befand sie sich bei fast 800 °C in rund 20 km Tiefe (Granulitfazies). Es könnte sogar sein, dass die Sulfide dabei aufgeschmolzen wurden – eventuell reichte es aber nur für ein paar Schmelztröpfchen (Spry et al. 2008).

4.18 Lahn-Dill-Typ-Eisenlagerstätten

Ebenfalls als exhalativ werden Eisenlagerstätten angesehen, die nach dem Vorkommen in Hessen als Lahn-Dill-Typ bezeichnet werden. Dabei handelt es sich um stratiformen »Roteisenstein«, der überwiegend aus Hämatit besteht. Die Lagerstätten befinden sich innerhalb stark alterierter Basalte und Tuffe. Vergleichbare Ablagerungen kann man rezent an manchen Vulkaninseln an heißen Quellen beobachten. Beim Vermischen mit dem Meer-

Kasten 4.29 Salton Sea

Salton Sea, ein Salzsee im trockenen Süden von Kalifornien, ist eine Art versehentliches Experiment zu hydrothermalen Lagerstätten. Eigentlich handelte es sich um eine trockene Salzpfanne (► Abschn. 5.7.2) in einem Becken direkt auf der San-Andreas-Verwerfung, knapp 100 m tiefer als der Meeresspiegel. Im Jahr 1905 brach bei einem Hochwasser der Damm eines Bewässerungskanals, der Wasser vom Colorado River ins Imperial Valley lieferte, was den kompletten Fluss in das Becken umleitete. Es dauerte zwei Jahre, den Damm zu reparieren und den Fluss wieder in sein natürliches Bett zu zwingen. Inzwischen war aus der Salzpfanne Salton Flat ein großer See geworden, Salton Sea.

Durch Verdunstung und durch Lösung der Salze am Seeboden wird das Wasser seither immer salziger. Es sickert auch durch ältere Seesedimente und entlang von Verwerfungen in die Tiefe und laugt lösliche Stoffe aus den Sedimenten. Die Region ist magmatisch aktiv, entsprechend wird das Wasser aufgeheizt. In 1000–3000 m Tiefe hat sich etwa 350 °C heiße Sole (Williams & McKibben 1989) mit hoher Dichte (20–25 % gelöste Feststoffe, vor allem Na-Ca-K-Cl, aber auch Metalle wie Fe, Mn, Pb, Zn, Cu, Li, Ag) angesammelt, die zur geothermischen Stromerzeugung genutzt wird. An Verwerfungen steigt das Hydrothermalwasser auch von selbst auf und tritt an heißen Quellen zutage. Aus Bohrungen wissen wir, dass sich in 750–1500 m Tiefe durch Vermischung dieses salzigen Thermalwassers mit kühlerem Oberflächenwasser bereits Erze gebildet haben (McKibben & Elders 1985). Dabei handelt es sich vor allem um Fe-Cu-Zn-Pb-Sulfide in feinen Äderchen und Poren, wobei nach oben hin Pyrit überwiegt. Das zeigt, wie innerhalb älterer Sedimente schichtgebundene Lagerstätten entstehen können. Dies spielt auch in SEDEX-Lagerstätten eine Rolle, daher ist der Salzsee, obwohl er sich an Land befindet, wichtig für das Verständnis von Hydrothermalsystemen am Meeresboden.

In weniger als 760 m Tiefe bei weniger als 250 °C geht dies in eine diagenetische Vererzung über, mit feinkörnigen Eisensulfiden als Zement in Sandstein, versprengt oder als Bänder in Tonsteinen. Letztere sind vergleichbar mit dem Kupferschiefer (► Abschn. 5.1).

Auch in den Rohren der geothermischen Kraftwerke gibt es Ablagerungen, da die Druckentlastung beim Aufstieg zu einem plötzlichen Verdampfen führt – ganz ähnlich wie in epithermalen Adern (► Abschn. 4.3). Monatlich sind das 2–3 t Kieselsinter, die Erze wie Eisen- und Kupfersulfide, Sphalerit und Galenit, Fahlerz und Silberminerale enthalten, darunter sogar gediegen Silber. Der eisenreiche Kieselsinter enthält 20 % Kupfer und bis zu 6 % Silber (Skinner et al. 1967). Zeitweise experimentierte man damit, Zink mit Ionenaustauschern aus der Sole zu gewinnen. In Zukunft soll Lithium extrahiert werden.

wasser wird Fe^{2+} schnell zu Fe^{3+} oxidiert, was durch bestimmte Bakterien noch beschleunigt wird. Voraussetzung ist, dass gleichzeitig kaum H_2S vorhanden ist.

Das hat eine gewisse Ähnlichkeit zu den Bändereisenerzen (► Abschn. 5.2), nur passiert die Ausfällung bei den heutigen oxidierten Ozeanen lokal begrenzt direkt an der Quelle. Ähnliche Vorkommen gibt es auch in Sedimenten, in karbonatischer Fazies bildet sich stattdessen Siderit. Ein Beispiel für eine exhalative stratiforme Sideritlagerstätte ist Vares (Bosnien-Herzegowina). Erze vom Lahn-Dill-Typ sind weltweit verbreitet, bis Mitte des 20. Jahrhunderts waren sie wirtschaftlich bedeutend. Weitere Beispiele finden sich im Siegerland, im Harz, im Thüringer Wald, in Irland und in Ungarn. In Indien, Nord- und Südamerika, Südafrika und Australien gibt es metamorph umgewandelte Vorkommen.

Literatur

Anderson, G. M., 2008. The mixing hypothesis and the origin of Mississippi Valley-Type ore deposits. Economic Geology 103, 1683–1960.

Anschutz, P. und G. Blanc, 1995. Chemical mass balances in metalliferous deposits from the Atlantis II Deep, Red Sea. Geochimica et Cosmochimica Acta 59, 4205–4218.

Anschutz, P. und G. Blanc, 1996. Heat and salt fluxes in the Atlantis II Deep (Red Sea). Earth and Planetary Science Letters 142, 147–159.

Anschutz, P., G. Blanc, C. Monnin und J. Boulège, 2000. Geochemical dynamics of the Atlantis II Deep (Red Sea): II. Composition of metalliferous sediment pore waters. Geochimica et Cosmochimica Acta 64, 3995–4006.

Audetat, A., T. Pettke, C. A. Heinrich und R. J. Bodnar, 2008. The composition of magmatic-hydrothermal fluids in barren and mineralized intrusions. Economic Geology 103, 877–908.

Baatartsogt, B., G. Schwinn, T. Wagner, H. Taubald, T. Beitter und G. Markl, 2007. Contrasting paleofluid systems in the continental basement: a fluid inclusion and stable isotope study of hydrothermal vein mineralization, Schwarzwald district, Germany. Geofluids 7, 123–147.

Barrie, C. D., A. J. Boyce, A. P. Boyle, P. J. Williams, K. Blake, J. J. Wilkinson, M. Lowther, P. McDermott und D. J. Prior, 2009. On the growth of colloform textures: a case study of sphalerite from the Galmoy ore body, Ireland. Journal of the Geological Society London 166, 563–582.

Barrie, C. D., A. P. Boyle, N. J. Cook, D. J. Prior, 2010. Pyrite deformation textures in the massive sulfide ore deposits of the Norwegian Caledonides. Tectonophysics 483, 269–286.

Barton, P. B. und P. M. Bethke, 1987. Chalkopyrite disease in sphalerite: Pathology and epidemiology. American Mineralogist 72, 451–467.

Bartos, P. J., 2000. The Pallacos of Cerro Rico de Potosí, Bolivia: A new deposit type. Economic Geology 95, 645–654.

Bettencourt, J. S., W. B. Leite Jr. C. L. Goraieb, I. Sparrenberger, R. M. S. Bello und B. L. Payolla, 2005. Sn-poymetallic greisen-type deposits associated with late-stage rapakivi granites, Brazil: fluid inclusion and stable isotope characteristics. Lithos 80, 363–386.

Bierlein, F. P., D. I. Groves, R. J. Goldfarb, B. Dubé, 2006. Lithospheric controls on the formation of provinces hosting giant orogenic gold deposits. Mineralium Deposita 40, 874–886.

Bölücek, C., M. Akgül und I. Türkmen, 2004. Volcanism, sedimentation and massive sulfide mineralization in a Late Cretaceous arc-

related basin, Eastern Taurides, Turkey. Journal of Asian Earth Sciences 24, 349–360.
Bons, P. D., 2001a. The formation of large quartz veins by rapid ascent of fuids in mobile hydrofractures. Tectonophysics 336, 1–17.
Bons, P. D., 2001b. Development of crystal morphology during unitaxial growth in a progressively widening vein: I. The nomerical model. Journal of Structural Geology 23, 865–872.
Bradley, D. C., und D. L. Leach, 2003. Tectonic controls of Mississippi Valley-type lead-zinc mineralization in orogenic forelands. Mineralium Deposita 38, 652–667.
Bradley, D. C., D. L. Leach, D. Symons, P. Emsbo, W. Premo, G. Breit, D. F. Sangster, 2004. Reply to Discussion on »Tectonic controls of Mississippi Valley-type lead-zinc mineralization in orogenic forelands« by S. E. Kesler, J. T. Christensen, R. D. Hagni, W. Heijlen, J. R. Kyle, K. C. Misra, P. Muchez and R. Van der Voo, Mineralium Deposita. Mineralium Deposita 39, 515–519.
Braun, A. C., 2006. Genesis of native copper lodes in the Keweenaw district, Northern Michigan: A hybrid evolved meteoric and metamorphogenic model. Economic Geology 101, 1437–1444.
Breiter, K., 2012. Nearly contemporaneous evolution of the A- and S-type fractionated granites in the Krušné hory/Erzgebirge Mts., Central Europe. Lithos 151, 105–121.
Bucher, K. und I. Stober, 2010. Fluids in the upper continental crust. Geofluids 10, 241–253.
Castroviejo, R., C. Quesada und M. Soler, 2011. Post-depositional tectonic modification of VMS deposits in Iberia and its economic significance. Mineralium Deposita 46, 615–673.
Catchpole, H., K. Kouzmanov, L. Fontboté, M. Guillong und C. A. Heinrich, 2011. Fluid evolution in zoned cordilleran polymetallic veins – insights from microthermometry and LA-ICP-MS of fluid inclusions. Chemical Geology 281, 293–304.
Chauvet, A., P. Piantone, L. Barbanson und P. Nehlig, 2001. Gold deposit formation during collapse tectonics: structural, mineralogical, geochronological, and fluid inclusion constraints in the Ouro Preto gold mines, Quadrilátero Ferrífero, Brazil. Economic Geology 96, 25–48.
Chen, J., M. R. Walter, G. A. Logan, M. C. Hinman, R. E. Summons, 2003. The Paleoproterozoic McArthur River (HYC) Pb/Zn/Ag deposit of northern Australia: organic geochemistry and ore genesis. Earth and Planetary Science Letters 210, 467–479.
Chetty, D. und H. E. Frimmel, 2000. The role of evaporites in the genesis of base metal sulphide mineralisation in the Northern Platform of the Pan-African Damara Belt, Namibia: geochemical and fluid inclusion evidence from carbonate wall rock alteration. Mineralium Deposita 35, 364–376.
Ciobanu, C. L. und N. J. Cook, 2004. Skarn textures and a case study: the Ocna de Fier-Dognecea orefield, Banat, Romania. Ore Geology Reviews 24, 315–370.
Cline, J. S., A. H. Hofstra, J. L. Muntean, R. M. Tosdal und K. A. Hickey, 2005. Carlin-type gold deposits in Nevada: Critical geologic characteristics and viable models. Economic Geology100th Anniversary Volume, 451–484.
Cooke, D. R. und S. F. Simmons, 2000. Characteristics and genesis of epithermal gold deposits. Reviews in Economic Geology 13, 221–244.
Cooke, D. R., S. W. Bull, R. R. Large und P. J. McGoldrick, 2000. The importance of oxidized brines for the formation of Australian proterozoic stratiform sediment-hosted Pb-Zn (Sedex) deposits. Economic Geology 95, 1–17.
Cooke, D. R., P. Hollings und J. L. Walshe, 2005. Giant porphyry deposits: characteristics, distribution and tectonic controls. Economic Geology 100, 801–818.
Corliss, J. B., J. Dymond, L. I. Gordon, J. M. Edmond, R. P. von Herzen, R. D. Ballard, K. Green, D. Williams, A. Bainbridge, K. Crane, T. H. van Andel, 1979. Submarine thermal springs on the Galápagos Rift. Science 203, 1073–1083.
Danisik, M., K. Pfaff, N. J. Evans, C. Manoloukos, S. Staude, B. J. McDonald und G. Markl, 2010. Tectonothermal history of the Schwarzwald ore district (Germany): An apatite triple dating approach. Chemical Geology 278, 58–69.
Derome, D., M. Cathelineau, M. Cuney, C. Fabre, T. Lhomme and D. A. Banks, 2005. Mixing of sodic and calcic brines and uranium deposition at McArthur River, Saskatchewan, Canada: A Raman and laser-induced breakdown spectroscopic study of fluid inclusions. Economic Geology 100, 1529–1545.
Dietrich, A., B. Lehmann und A. Wallianos, 2000. Bulk rock and melt inclusion geochemistry of Bolivian tin porphyry systems. Economic Geology 313–326.
Dilek, Y. und H. Furnes, 2009. Structure and geochemistry of Tethyan ophiolites and their petrogenesis in subduction rollback systems. Lithos 113, 1–20.
Doyle, M. G. und R. L. Allen, 2003. Subsea-floor replacement in volcanic-hosted massive sulfide deposits. Ore Geology Reviews 23, 183–222.
Drummond, B., P. Lyons, B. Goleby und L. Jones, 2006. Constraining models of the tectonic setting of the giant Olympic Dam iron oxide-copper-gold deposit, South Australia, using deep seismic reflection data. Tectonophysics 420, 91–103.
Duncan, R. J., H. J. Stein, K. A. Evans, M. W. Hitman, E. P. Nelson und D. J. Kirwin, 2011. A new geochronological framework for mineralization and alteration in the Selwyn-Mount Dore Corridor, Eastern Fold Belt, Mount Isa Inlier, Australia: Genetic implications for iron oxide copper-gold deposits. Economic Geology 106, 169–192.
Dunham, K., K. E., Beer, R. A. Ellis, M. J. Gallagher, M. J. C. Nutt und B. C. Webb, 1978. United Kingdom. In: S. H. U. Bowie, A. Kvalheim und H. W. Haslam (Hrsg.), Mineral deposits of Europe. Volume: Northwest Europe. Institution of Mining and Metallurgy and Mineralogical Society. London.
Economou-Eliopoulos, M., D. G. Eliopoulos und S. Chryssoulis, 2008. A comparison of high-Au massive sulfide ores hosted in ophiolite complexes of the Balkan Peninsula with modern analogues: Genetic significance. Ore Geology Reviews 33, 81–100.
Eddy, C. A., Y. Dilek, S. Hurst und E. M. Moores, 1998. Seamount formation and associated caldera complex and hydrothermal mineralization in ancient oceanic crust, Troodos ophiolite (Cyprus). Tectonophysics 292, 189–210.
Feltrin, L., J. G. McLellan, N. H. S. Oliver, 2009. Modelling the giant, Zn-Pb-Ag Century deposit, Queensland, Australia. Computers & Geosciences 35, 108–133.
Franklin, J. M., H. L. Gibson, I. R. Jonasson und A. G. Galley, 2005. Volcanogenic massive sulfide deposits. Economic Geology 100th Anniversary Volume, 523–560.
Gaboury, D., und V. Pearson, 2008. Rhyolite Geochemical Signatures and Association with Volcanogenic Massive Sulfide Deposits: Examples from the Abitibi Belt, Canada. Economic Geology 103, 1531–1562.
Garven, G., S. W. Bull und R. R. Large, 2001. Hydrothermal fluid flow models of stratiform ore genesis in the McArthur Basin, Northern Territory, Australia. Geofluids 1, 289–311.
Gessner, K., P. A. Jones, A. R. Wilde und M. Kühn, 2006. Significance of strain localization and fracturing in relation to hydrothermal mineralization at Mount Isa, Australia. Journal of Geochemical Exploration 89, 129–132.
Glasby, G. P., K. Iizasa, M. Hannington, H. Kubota und K. Notsu, 2008. Mineralogy and composition of Kuroko deposits from northeastern Honshu and their possible modern analogues from the Izu-Ogasawara (Bonin) Arc south of Japan: Implications for mode of formation. Ore Geology Reviews 34, 547–560.
Goldfarb, R. J., D. I. Groves und S. Gardoll, 2001. Orogenic gold and geologic time: a global synthesis. Ore Geology Reviews 18, 1–75.
Groves, D. I. und N. M. Vielreicher, 2001. The Phalabowra (Palabora) carbonatite-hosted magnetite-copper sulfide deposit, South Africa: an end-member of the iron-oxide-copper-gold-

rare earth element deposit group? Mineralium Deposita 36, 189–194.

Groves, D. I., R. J. Goldfarb, M. Gebre-Mariam, S. G. Hagemann und F. Robert, 1998. Orogenic gold deposits: A proposed classification in the context of their crustal distribution and relationship to other gold deposit types. Ore Geology Reviews 13, 7–27.

Groves, D. I., R. J. Goldfarb, F. Robert, C. J. R. Hart, 2003. Gold deposits in metamorphic belts: overview of current understanding, outstanding problems, future research, and exploration significance. Economic Geology 98, 1–29 .

Groves, D. I., F. P. Bierlein, L. D. Meinert und M. W. Hitzman, 2010. Iron oxide copper-gold (IOCG) deposits through earth history: implications for origin, lithospheric setting, and distinction from other epigenetic iron oxide deposits. Economic Geology 105, 641–654.

Gu, L. X., Y. Zheng, X. Tang, K. Zaw, F. Della-Pasque, C. Wu, Z. Tian, J. Lu, P. Ni, X. Li, F. Yang, X. Wang, 2007. Copper, gold and silver enrichment in ore mylonites within massive sulphide orebodies at Hongtoushan VHMS deposit, N.E. China. Ore Geology Reviews 39, 1–29.

Guillou-Frotter, L. und E. Burov, 2003. The development and fracturing of plutonic apexes: implications for porphyry ore deposits. Earth and Planetary Science Letters 214, 341-356.

Hall, C. M., P. L. Higueras, S. E. Kesler, R. Lunar, H. Dong und A. N. Halliday, 1997. Dating of alteration episodes related to mercury mineralization in the Almaden district, Spain. Earth and Planetary Science Letters 148, 281–298.

Halter, W. E., T. Pettke und C. A. Heinrich, 2002. The origin of Cu/Au ratios in porphyry-type ore deposits. Science 296, 1844–1846.

Halter, W. E., C. A. Heinrich und T. Pettke, 2005. Magma evolution and the formation of porphyry Cu-Au ore fluids: evidence from silicate and sulfide melt inclusions. Mineralium Deposita 39, 845–863.

Hagan, N., N. Robins, H. Hsu-Kim, S. Halabi, M. Morris, G. Woodall, T. Zhang, A. Bacon, D. B. Richter und J. Vandenberg, 2011. Estimating historical atmospheric mercury concentrations from silver mining and their legacies in present-day surface soil in Potosí, Bolivia. Atmospheric Environment 45, 7619–7626.

Hannington, M. D., C. E. J. de Ronde und S. Peterson, 2005. Sea-floor tectonics and submarine hydrothermal systems. Economic Geology 100th Anniversary Volume, 111–141.

Hartley, A. J., und C. M. Rice, 2005. Controls on supergene enrichment of porphyry copper deposits in the Central Andes: A review and discussion. Mineralium Deposita 40, 515–525.

Haynes, D. W., K. C. Cross, R. T. Bills und M. H. Reed, 1995. Olympic Dam ore genesis: A fluid-mixing model. Economic Geology 90, 281–307.

Hecht, L. und M. Cuney, 2000. Hydrothermal alteration of monazite in the Precambrian crystalline basement of the Athabasca Basin (Saskatchewan, Canada): implications for the formation of unconformity-related uranium deposits. Mineralium Deposita 35, 791–795.

Hedenquist, J. W., A. R. Arribas, E. Gonzalez-Urien, 2000. Exporation for epithermal gold deposits. Reviews in Economic Geology 13, 245–277.

Heinrich, C. A., 2005. The physical and chemical evolution of low-salinity magmatic fluids at the porphyry to epithermal transition: a thermodynamic study. Mineralium Deposita 39, 864–889.

Herrington, R., V. Maslennikov, V. Zaykov, I. Seravkin, A. Kosarev, B. Buschmann, J.-J. Orgeval, N. Holland, S. Tesalina, P. Nimis und R. Armstrong, 2005. Classification of VMS deposits: Lessons from the South Uralides. Ore Geology Reviews 27, 203–237.

Herzig, P. M. und M. D. Hannington, 1995. Polymetallic massive sulfides at the modern seafloor. A review. Ore Geology Reviews 10, 95–115.

Hollings, P., D. Cooke und A. Clark, 2005. Regional geochemistry of Tertiary igneous rocks in central Chile: Implications for the geodynamic environment of giant porphyry copper and epithermal gold mineralization. Economic Geology 100, 887–904.

Hou, Z., H. Zhang, X. Pan und Z. Yang, 2011. Porphyry Cu (-Mo-Au) deposits related to melting of thickened mafic lower crust: Examples from the eastern Tethyan metallogenic domain. Ore Geology Reviews 39, 21–45.

Houghton, J. L., W. C. Shanks, W. E. Seyfried Jr., 2004. Massive sulfide deposition and trace element remobilization in the Middle Valley sediment-hosted hydrothermal system, northern Juan de Fuca Ridge. Geochimica et Cosmochimica Acta 68, 2863–2873.

Hunt, J. A., T. Baker und D. J. Thorkelson, 2007. A review of iron oxide copper-gold deposits, with focus on the Wernecke Breccias, Yukon, Canada, as an example of a non-magmatic end member and implications for IOCG genesis and classification. Exploration and Mining Geology 16, 209–232.

Huston, D. L., S. Pehrsson, B. M. Eglington und K. Zaw, 2010. The Geology and Metallogeny of Volcanic-Hosted Massive Sulfide Deposits: Variations through Geologic Time and with Tectonic Setting. Economic Geology 105, 571–591.

Ireland, T., S. W. Bull und R. Large, 2004. Mass flow sedimentology within the HYC Zn-Pb-Ag deposit, Northern Territory, Australia: evidence for syn-sedimentary ore genesis. Mineralium Deposita 39, 143–158.

Jefferson, C. W., D. J. Thomas, S. S. Gandhi, P. Ramaekers, G. Delaney, D. Brisbin, C. Cutts, D. Quirt, P. Portella, R. A. Olson, 2007. Unconformity-associated uranium deposits of the Athabasca Basin, Saskatchewan and Alberta. In: D. Goodfellow (Hrsg.), Mineral deposits of Canada: a synthesis of major deposit-types, district metallogeny, the evolution of geological provinces, and exploration methods. Geological Association of Canada, Special Publication 5.

Joye, S. B., V. A. Samarkin, B. N.Orcutt, I. R. MacDonald, K.-U. Hinrichs, M. Elvert, A. P. Teske, K. G. Lloyd, M. A. Lever, J. P. Montoya und C. D. Meile, 2009. Metabolic variability in seafloor brines revealed by carbon and sulphur dynamics. Nature Geoscience 2, 349–354.

Kampunzu, A. B., J. L. H. Cailteux, A. F. Kamona, M. M. Intiomale, F. Melcher, 2009. Sediment-hosted Zn-Pb-Cu deposits in the Central African Copperbelt. Ore Geology Reviews 35, 263–297.

Kesler, S. E., und C. W. Carrigan, 2002. Discussion on »Mississippi Valley-type lead-zinc deposits through geological time: implications from recent age-dating research« by D. L. Leach, D. Bradley, M. T. Lewchuk, D. T. A. Symons, G. de Marsily, and J. Brannon (2001) Mineralium Deposita 36:711–740. Mineralium Deposita 37, 800–802.

Kesler, S. E., S. L. Chryssoulis und G. Simon, 2002. Gold in porphyry copper deposits: its abundance and fate. Ore Geology Reviews 21, 103–124.

Kesler, S. E., J. T. Chesley, J. N. Christensen, R. D. Hagni, W. Heijlen, J. R. Kyle, P. Muchez, K. C. Misra und R. van der Voo, 2004. Discussion of »Tectonic controls of Mississippi Valley-type lead-zinc mineralization in orogenic forelands« by D.C. Bradley and D. L. Leach. Mineralium Deposita 39, 512–514.

Klemm, L. M., T. Pettke und C. A. Heinrich, 2008. Fluid and Source magma evolution of the Questa porphyry Mo deposit, New Mexico, USA. Mineralium Deposita 43, 533–552.

Kovalev, K. R., Y. A. Kalinin, V. I. Polynov, E. L. Kydyrbekov, A. S. Borisenko, E. A. Naumov, M. I. Netesov, A. G. Klimenko und M. K. Kolesnikova, 2012. The Suzdal gold-sulfide deposit in the black shale of Eastern Kazakhstan. Geology of Ore Deposits 54, 254–275.

Kyser, T. K., 2007. Fluids, basin analysis, and mineral deposits. Geofluids 7, 238–257.

Lang, J. R. und T. Baker, 2001. Intrusion-related gold systems: the present level of understanding. Mineralium Deposita 36, 477–489.

Large, D. und E. Walcher, 1999. The Rammelsberg massive sulphide Cu-Zn-Pb-Ba-Deposit, Germany: an example of sediment-hosted, massive sulphide mineralisation. Mineralium Deposita 34, 522–538.

Large, R. R., 1992. Australian volcanic-hosted massive sulfide deposits: features, styles and genetic models. Economic Geology 87, 471–510.
Large, R. R., J. McPhie, J. B. Gemmell, W. Herrmann und G. J. Davidson, 2001. The spectrum of ore deposit types, volcanic environments, alteration halos, and related exploration vectors in submarine volcanic successions: some examples from Australia. Economic Geology 96, 913–938.
Large, R. R., S. W. Bull und V. V. Maslennikov, 2011. A carbonaceous sedimentary source-rock model for Carlin-type and orogenic gold deposits. Economic Geology 106, 331–358.
Laube, N., H. E. Frimmel und S. Hoernes, 1995. Oxygen and Carbon isotopic study on the genesis of the Steirischer Erzberg siderite deposit (Austria). Mineralium Deposita 30, 285–293.
Leach, D. L., D. Bradley, M. T. Lewchuk, D. T. A. Symons, G. de Marsily und J. Brannon, 2001. Mississippi Valley-type lead-zinc deposits through geological time: implications from recent age-dating research. Mineralium Deposita 36, 711–740.
Leach, D. L., D. Bradley, M. Lewchuk, D. T. A. Symons, W. Premo, J. Brannon, G. De Marsily, 2002. Reply to Discussion on »Mississippi Valley-type lead-zinc deposits through geological time: implications from recent age-dating research« by S. E. Kesler and C. W. Carrigan (2001) Mineralium Deposita 36:711–740. Mineralium Deposita 37, 803–805.
Leach, D. L., R. D. Taylor, D. L. Fey, S. F. Diehl und R. W. Saltus, 2010. A deposit model for Mississippi-Valley-Type lead-zinc-ores. In: USGS, Mineral deposit models for resource assessment: U.S. Geological Survey Scientific Investigations Report 2010–5070.
Liessmann, W., 2010. Historischer Bergbau im Harz (3. Auflage). Springer, Heidelberg.
Lowenstern, J. B., 2001. Carbon dioxide in magmas and implications for hydrothermal systems. Mineralium Deposita 36, 490–502.
Lüders, V., B. Precejus und P. Halbach, 2001. Fluid inclusion and sulfur isotope studies in probable modern analogue Kuroko-type ores from the JADE hydrothermal field (Central Okinawa Trough, Japan). Chemical Geology 173, 45–58.
Marignac, C., B. Diagana, M. Cathelineau, M.-C. Boiron, D. Banks, S. Fourcade und J. Vallance, 2003. Remobilisation of base metals and gold by Variscan metamorphic fluids in the south Iberian pyrite belt: evidence from the Tharsis VMS deposit. Chemical Geology 194, 143–165.
McKibben, M. A. und W. A. Elders, 1985. Fe-Zn-Cu-Pb mineralization in the Salton Sea geothermal system, Imperial Valley, California. Economic Geology 80, 539–559.
Meinert, L. D., 2009. Skarn Web Page. http://www.science.smith.edu/geosciences/skarn/.
Meinert, L. D., G. M. Dipple und S. Nicolescu 2005. World skarn deposits. Economic Geology 100th Anniversary Volume, 299–336.
Meshik, A. P., 2005. The workings of an ancient nuclear reactor. Scientific American. Online: http://www.scientificamerican.com/article.cfm?id=ancient-nuclear-reactor.
Meshik, A. P., H. J. Lippolt und Y. M. Dymkov, 2000. Xenon geochronology of Schwarzwald pitchblendes. Mineralium Deposita 35, 190–205.
Meyer, M., O. Brockamp, N. Clauer, A. Renk und M. Zuther, 2000. Further evidence for a Jurassic mineralizing event in central Europe. K-Ar dating of geothermal alteration and fluid inclusion systematics in wall rocks of the Käfersteige fluorite vein deposit in the northern Black Forest, Germany. Mineralium Deposita 35, 754–761.
Micklethwaite, S., H. A. Sheldon und T. Baker, 2010. Active fault and shear processes and their implications for mineral deposit formation and discovery. Journal of Structural Geology 32, 151–165.
Mlynarczyk, M. S. J., R. L. Sherlock und A. E. Williams-Jones, 2003. San Rafael, Peru: geology and structure of the worlds richest tin lode. Mineralium Deposita 38, 555–567.
Mlynarczyk, M. S. J. und A. E. Williams-Jones, 2005. The role of collisional tectonics in the metallogeny of the Central Andean tin belt. Earth and Planetary Science Letters 240, 656–667.
Morishita, Y. und T. Nakano, 2008. Role of basement in epithermal deposits: The Kushikino and Hashiari gold deposits, southwestern Japan. Ore Geology Reviews 34, 597–609.
Muchez, P. und W. Heijlen, 2003. Origin and migration of fluids during the evolution of sedimentary basins and the origin of Zn-Pb deposits in Western and Central Europe. Journal of Geochemical Exploration 78, 553–557.
Muchez, P., W. Heijlen, D. Banks, D. Blundell, M. Boni, F. Grandia, 2005. Extensional tectonics and the timing and formation of basin-hosted deposits in Europe. Ore Geology Reviews 27, 241–267.
Muntean, J. L., J. S. Cline, A. C. Simon und A. A. Longo, 2011. Magmatic-hydrothermal origin of Nevada's Carlin-type gold deposits. Nature Geoscience 4, 122–127.
Murakami, H., J. H. Seo und C. A. Heinrich, 2010. The relation between Cu/Au ration and formation depth of porphyry-style Cu-Au ± Mo deposits. Mineralium Deposita 45, 11–21.
Nadeau, O., A. E. Williams-Jones und J. Stix, 2010. Sulphide magma as a source of metals in arc-related magmatic hydrothermal ore fluids. Nature Geoscience 3, 501–505.
Northrop, I. und M. B. Goldhaber, 1990. Genesis of the tabular-type vanadium-uranium deposits of the Henry Basin, Utah. Economic Geology 85, 215–269.
Nozaki, T., K. Nakamura, S. Awaji und Y. Kato, 2006. Whole-rock Geochemistry of Basic Schists from the Besshi Area, Central Shikoku: Implications for the Tectonic Setting of the Besshi Sulfide Deposit. Resource Geology 56, 432–432.
Nozaki, T., Y. Kato und K. Suzuki, 2010. Re-Os geochronology of the Iimori Besshi-type massive sulfide deposit in the Sanbagawa metamorphic belt, Japan. Geochimica et Cosmochimica Acta 74, 4322–4331.
Ohmoto, H., 1996. Formation of volcanogenic massive sulfide deposits: the Kuroko perspective. Ore Geology Reviews 10, 135–177.
Oliver, N. H. S. und P. D. Bons, 2001. Mechanisms of fluid flow and fluid-rock interaction in fossil metamorphic hydrothermal systems inferred from vein-wallrock patterns, geometry and microstructure. Geofluids 1, 137–162.
Ossandón, G., R. Fréraut, L. B. Gustafson, D. D. Lindsay und M. Zentilli, 2001. Geology of the Chuquicamata mine: a progress report. Economic Geology 96, 249–270.
Oyarzun, R., A. Márquez, J. Lillo, I. López und S. Rivera, 2001. Giant versus small porphyry copper deposits of Cenozoic age in northern Chile: adakitic versus normal calc-alkaline magmatism. Mineralium Deposita 26, 794–798.
Oyarzun, R., A. Márquez, J. Lillo, I. López und S. Rivera, 2002. Reply to Discussion on »Giant versus small porphyry copper deposits of Cenozoic age in northern Chile: adakitic versus normal calc-alkaline magmatism« by Oyarzun R, Marquez A, Lillo J, Lopez I, Rivera S (Mineralium Deposita 36:794–798, 2001). Mineralium Deposita 37, 795–799.
Oyarzun, R., J. Oyarzun, J. J. Ménard und J. Lillo, 2003. The cretaceous iron belt of northern Chile: role of oceanic plates, a superplume event, and a major shear zone. Mineralium Deposita 38, 640–646.
Padilla Garza, R. A., S. R. Titley und R. Pimentel, 2001. Geology of the Escondida porphyry copper deposit, Antofagasta Region, Chile. Economic Geology 96, 307–324.
Páez, G. N., R. Ruiz, D. M. Guido, S. M Jovic, I. B. Schalamuk, 2011. Structurally controlled fluid flow: High-grade silver ore-shoots at Martha epithermal mine, Deseado Massif, Argentina. Journal of Structural Geology 33, 985–999.
Pearce, J. A. und P. T. Robinson, 2010. The Troodos ophiolitic complex probably formed in a subduction initiation, slab edge setting. Gondwana Research 18, 60–81.

Perkins, W. G., 1997. Mount Isa lead-zinc orebodies: Replacement lodes in a zoned syndeformational copper-lead-zinc system? Ore Geology Reviews 12, 61–110.

Petersen, S., P. M. Herzig und M. D. Hannington, 2000. Third dimension of a presently forming VMS deposit: TAG hydrothermal mound, Mid-Atlantic Ridge, 26°N. Mineralium Deposita 233–259.

Pfaff, K., R. L. Romer und G. Markl, 2009. Mineralization history of the Schwarzwald ore district: U-Pb ages of ferberite, agate, and pitchblende. European Journal of Mineralogy 21, 817–836.

Pfaff, K., L. H. Hildebrandt, D. L. Leach, D. E. Jacob und G. Markl, 2010. Formation of the Wiesloch Mississippi Valley-type Zn-Pb-Ag deposit in the extensional setting of the Upper Rhinegraben, SW Germany. Mineralium Deposita 45, 647–666.

Pfaff, K., A. Koenig, T. Wenzel, I. Ridley, L. H. Hildebrandt, D. L. Leach und G. Markl, 2011. Trace and minor element variations and sulfur isotopes in crystalline and colloform ZnS: Incorporation mechanisms and implications for their genesis. Chemical Geology 286, 118–134.

Pfaff, K., S. Staude und G. Markl, 2012. On the origin of sellaite (MgF_2)-rich deposits in Mg-poor environments. American Mineralogist 97, 1987–1997.

Piercey, S. J., 2011. The setting, style, and role of magmatism in the formation of volcanogenic massive sulfide deposits. Mineralium Deposita 46, 449–471.

Pirajno, F., 2009. Hydrothermal processes and mineral sytems. Springer, Heidelberg.

Pohl, W. und R. Belocky, 1998. Metamorphism and metallogeny in the Eastern Alps. Mineralium Deposita 34, 614–629.

Pollard, P. J. 2006. An intrusion-related origin for Cu-Au mineralization in iron oxide-copper-gold (IOCG) provinces. Mineralium Deposita 41, 179-187.

Porter, T. M. (Hrsg.), 2000. Hydrothermal Iron Oxide Copper-Gold and related deposits: A global perspective. Australian Mineral Foundation, Adelaide, Australia.

Prokin, V. A., F. P. Buslaev und A. P. Nasedkin, 1998. Types of massive sulphide deposits in the Urals. Mineralium Deposita 34, 121–126.

Rabbia, O. M., L. B. Hernández, R. W. King und L. López-Escobar, 2002. Discussion on »Giant versus small porphyry copper deposits of Cenozoic age in northern Chile: adakitic versus normal calc-alkaline magmatism« by Oyarzun et al. (Mineralium Deposita 36:794–798, 2001). Mineralium Deposita 37, 791–794.

Reich, M., C. Palacios, M. A. Parada, U. Fehn, E. M. Cameron, M. I. Leybourne und A. Zúñiga, 2008. Atacamite formation by deep saline waters in copper deposits from the Atacama Desert, Chile: evidence from fluid inclusions, groundwater chemistry, TEM, and 36Cl data. Mineralium Deposita 43, 663–675.

Reynolds, L. J., 2000. Geology of the Olympic Dam Cu-U-Au-Ag-REE deposit. In: T. M. Porter (Hrsg.), Hydrothermal iron oxide copper-gold and related deposits: A global perspective, Volume 1. Adelaide.

Rice, C. M., G. B. Steele, D. N. Barfod, A. J. Boyce und M. S. Pringle, 2005. Duration of magmatic, hydrothermal, and supergene activity at Cerro Rico de Potosi, Bolivia. Economic Geology 100, 1647–1656.

Richards, J. P., 2002. Discussion on »Giant versus small porphyry copper deposits of Cenozoic age in northern Chile: adakitic versus normal calc-alkaline magmatism« by Oyarzun et al. (Mineralium Deposita 36: 794–798, 2001). Mineralium Deposita 37, 788–790.

Richards, J. P., 2003. Tectono-Magmatic Precursors for Porphyry Cu-(Mo-Au) Deposit Formation. Economic Geology 98, 1515–1533.

Richards, J. P., A. J. Boyce und M. S. Pringle, 2001. Geologic evolution of the Escondida Area, Northern Chile: A model for spatial and temporal localization of porphyry Cu mineralization. Economic Geology 96, 271–305.

Roedder, E., 1968. Noncolloidal origin of colloform textures in sphalerite ores. Economic Geology 100, 451–471.

Roedder, E., 1984. Fluid Inclusions. Reviews in Mineralogy, Volume 12. Mineralogical Society of America.

Rosa, C. J. P., J. McPhie, J. M. R. S. Relvas, Z. Pereira, T. Oliveira und N. Pacheco, 2008. Facies analyses and volcanic setting of the giant Neves Corvo massive sulfide deposit, Iberian Pyrite Belt, Portugal. Mineralium Deposita 43, 449–466.

Rosa, C. J. P., J. McPhie, J. M. R. S. Relvas, 2010. Type of volcanoes hosting the massive sulfide deposits of the Iberian Pyrite Belt. Journal of Volcanology and Geothermal Research 194, 107–126.

Rosenbaum, G., D. Giles, M. Saxon, P. G. Betts, R. F. Weinberg und C. Duboz, 2005. Subduction of the Nazca Ridge and the Inca Plateau: Insights into the formation of ore deposits in Peru. Earth and Planetary Science Letters 239, 18–32.

Sáez, R., C. Moreno, F. Gonzáles und G. R. Almodóvar, 2011. Black shales and massive sulfide deposits: causal or casual relationships? Insights from Rammelsberg, Tharsis, and Draa Sfar. Mineralium Deposita 46, 585–614.

Sander, S. G., und A. Koschinsky, 2011. Metal flux from hydrothermal vents increased by organic complexation. Nature Geoscience 4, 145–150.

Saupé, F. und M. Arnold, 1992. Sulphur isotope geochemistry of the ores and country rocks at the Almadén mercury deposit, Ciudad Real, Spain. Geochimica et Cosmochimica 56, 3765–3780.

Schuiling, R. D., 2011. Troodos: A giant serpentinite diapir. International Journal of Geosciences 2, 98–101.

Schulz, O., Vavtar, F. und K. Dieber, 1997. Die Siderit-Erzlagerstätte Steirischer Erzberg: Eine geowissenschaftliche Studie, mit wirtschaftlicher und geschichtlicher Betrachtung. Archiv für Lagerstättenforschung der Geologischen Bundesanstalt, 65178.

Schmidt, M., R. Botz, E. Faber, M. Schmitt, J. Poggenburg, D. Garbe-Schönberg und P. Stoffers, 2003. High-resolution methane profiles across anoxic brine-seawater boundaries in the Atlantis-II, Discovery, and Kebrit Deeps (Red Sea). Chemical Geology 200, 359–375.

Schwartz, M. O., S. S. Rajah, A. K. Askury, P. Putthapiban und S. Djaswadi, 1995. The Southeast Asian tin belt. Earth-Science Reviews 38, 95–293.

Schwinn, G., und G. Markl, 2005. REE systematics in hydrothermal fluorite. Chemical Geology 216, 225–248.

Schwinn, G., T. Wagner, B. Baatartsogt und G. Markl, 2006. Quantification of mixing processes in ore-forming hydrothermal systems by combination of stable isotope and fluid inclusion analyses. Geochimica et Cosmochimica Acta 70, 965–982.

Sebastian, U., 2013. Die Geologie des Erzgebirges. Springer Spektrum, Berlin, Heidelberg.

Seifert, T., 2008. Metallogeny and Petrogenesis of Lamprophyres in the Mid-European Variscides. IOS Press, Amsterdam.

Seifert, T. und D. Sandmann, 2006. Mineralogy and geochemistry of indium-bearing polymetallic vein-type deposits: implications for host minerals from the Freiberg district, Eastern Erzgebirge, Germany. Ore Geology Reviews 28, 1–31.

Shanks, W. C. P. und R. Thurston (Hrsg.), 2012. Volcanogenic massive sulfide occurrence model. U.S. Geological Survey Scientific Investigations Report 2010–5070–C .

Shikazono, N., 2003. Geochemical and tectonic evolution of arc-backarc hydrothermal systems: implication for the origin of Kuroko and epithermal vein-type mineralizations and the global geochemical cycle. Elsevier, Amsterdam.

Sillitoe, R. H., 2003. Iron oxide-copper-gold deposits: an Andean view. Mineralium Deposita 38, 787–812.

Sillitoe, R., 2005. Supergene oxidized and enriched porphyry copper and related deposits. Economic Geology 100th Anniversary Volume, 723–768.

Sillitoe, R., 2010. Porphyry Copper Systems. Economic Geology 105, 3–41.

Sillitoe, R. H., und J. W. Hedenquist, 2003. Linkages between volcanotectonic settings, ore-fluid compositions, and epithermal

precious metal deposits. In: S. F. Simmons und I. Graham (Hrsg.), volcanic, geothermal and ore-forming fluids: rulers and witnesses of processes within the earth. Society of Economic Geologists Special Publication.
Skinner, B. J., D. E. White, H. J. Rose und R. E. Mays, 1967. Sulfides associated with the Salton Sea geothermal brine. Economic Geology, 316–330.
Solomon, M., 2008. Brine pool deposition for the Zn-Pb-Cu massive sulphide deposits of the Bathurst mining camp, New Brunswick, Canada. I. Comparisons with the Iberian pyrite belt. Ore Geology Reviews 33, 329–351.
Solomon, M., F. Tornos, R. R. Large, J. N. P. Badham, R. A. Both und K. Zaw, 2004. Zn-Pb-Cu volcanic-hosted massive sulphide deposits: criteria for distinguishing brine pool-type from black smoker-type sulphide deposition. Ore Geology Reviews 25, 259–283.
Spry, P. G., I. R. Plimer und G. S. Teale, 2008. Did the giant Broken Hill (Australia) Zn-Pb-Ag deposit melt? Ore Geology Reviews 34, 223–241.
Staude, S., P. D. Bons und G. Markl, 2009. Hydrothermal vein formation by extension-driven dewatering of the middle crust: An example from SW Germany. Earth and Planetary Science Letters 286, 387–395.
Staude, S., T. Wagner und G. Markl, 2007. Mineralogy, mineral compositions and fluid evolution at the Wenzel hydrothermal deposit, Southern Germany: Implications for the formation of Kongsberg-Type silver deposits. The Canadian Mineralogist 45, 1147–1176.
Staude, S., T. Mordhorst, R. Neumann, W. Prebeck und G. Markl, 2010. Compositional variation of the tennantite-tetrahedrite solid-solution series in the Schwarzwald ore district (SW Germany): The role of mineralization processes and fluid source. Mineralogical Magazine 74, 309–339.
Staude, S., S. Göb, K. Pfaff, F. Ströbele, W. R. Premo und G. Markl, 2011. Deciphering fluid sources of hydrothermal systems: A combined Sr- and S-isotope study on barite (Schwarzwald, SW Germany). Chemical Geology 286, 1–20.
Staude, S., T. Mordhorst, S. Nau, K. Pfaff, G. Brügmann, D. E. Jacob und G. Markl, 2012a. Hydrothermal carbonates of the Schwarzwald ore district, Southwestern Germany: carbon source and conditions of formation using $\delta^{18}O$, $\delta^{13}C$, $^{87}Sr/^{86}Sr$, and fluid inclusions. The Canadian Mineralogist 50, 1401–1434.
Staude, S., W. Werner, T. Mordhorst, K. Wemmer, D. E. Jacob und G. Markl, 2012b. Multi-stage Ag-Bi-Co-Ni-U and Cu-Bi vein mineralization at Wittichen, Schwarzwald, SW Germany: geological setting, ore mineralogy, and fluid evolution. Mineralium Deposita 47, 251–276
Stober, I. und K. Bucher, 1999. Origin of salinity of deep groundwater in crystalline rocks. Terra Nova 11, 181–185.
Stober, I. und K. Bucher, 1999. Deep groundwater in the crystalline basement of the Black Forest region. Applied Geochemistry 14, 237–254.
Stoffell, B., M. S. Appold, J. J. Wilkinson, N. A. McClean und T. E. Jeffries, 2008. Geochemistry and evolution of Mississippi Valley-Type mineralizing brines from the Tri-State and Northern Arkansas districts determined by LA-ICP-MS microanalysis of fluid inclusions. Economic Geology 103, 1411–1435.
Ströbele, F., S. Staude, K. Pfaff, W. R. Premo, L. H. Hildebrandt, A. Baumann, E. Pernicka und G. Markl, 2012. Pb isotope constraints on fluid flow and mineralization processes in SW Germany. Neues Jahrbuch für Mineralogie – Abhandlungen 189, 287–309.
Thurston, P. C., J. A. Ayer, J. Goutier und M. A. Hamilton, 2008. Depositional Gaps in Abitibi Greenstone Belt Stratigraphy: A Key to Exploration for Syngenetic Mineralization. Economic Geology 103, 1097–1134.
Tornos, F., C. Casquet und J. M. R. S. Relvas, 2005. Transpressional tectonics, lower crust decoupling and intrusion of deep mafic sills: A model for the unusual metallogenesis of SW Iberia. Ore Geology Reviews 27, 133–163.
Tornos, F., 2006. Environment of formation and styles of volcanogenic massive sulfides: The Iberian Pyrite Belt. Ore Geology Reviews 28, 259–307.
Turner, R. J. W., 1992. Formation of Phanerozoic stratiform sediment hosted zinc-lead deposits: Evidence for the critical role of ocean anoxia. Chemical Geology 99, 165–188.
Urabe, T. und M. Kusakabe, 1990. Barite silica chimneys from the Sumisu Rift, Izu-Bonin Arc: possible analog to hematitic chert associated with Kuroko deposits. Earth and Planetary Science Letters 100, 283–290.
Von Damm, K. L., L. G. Buttermore, S. E. Oosting, A. M. Bray, D. J. Fornari, M. D. Lilley und W. C. Shanks III, 1997. Direct observation of the evolution of a seafloor »black smoker« from vapor to brine. Earth and Planetary Science Letters 149, 101–111.
Von Damm, K. L., M. D. Lilley und W. C. Shanks III, M. Brockington, A M. Bray, K. M. O'Grady, E. Olson, A. Graham G. Proskurowski und the SouEPR Science Party, 2003. Extraordinary phase separation and segregation in vent fluids from the southern East Pacific Rise. Earth and Planetary Science Letters 206, 365–378.
Vry, V. H., J. J. Wilkinson, J Seguel und J. Millán, 2010. Multistage intrusion, brecciation, and veining at El Teniente, Chile: evolution of a nested porphyry system. Economic Geology 105, 119–153.
Walenta, K., 1992. Die Mineralien des Schwarzwaldes. Christian Weise Verlag, München.
Weatherley, D. K. und R. W. Henley, 2013. Flash vaporization during earthquakes evidenced by gold deposits. Nature Geoscience 6, 294–298.
Wilcock, W. S. D., E. E. E. Hooft, D. R. Toomey, P. R. McGill, A. H. Barclay, D. S. Stakes und T. M Ramirez, 2009. The role of magma injection in localizing black-smoker aktivity. Nature Geoscience 2, 509–513.
Wilkinson, J. J., S. L. Eyre und A. J. Boyce, 2005. Ore-forming processes in Irish-type carbonate-hosted Zn-Pb deposits: Evicence from mineralogy, chemistry, and isotopic composition of sulfides at the Lisheen mine. Economic Geology 100, 63–86.
Williams, A. E. und M. A. McKibben, 1989. A brine interface in the Salton Sea geothermal system, California: Fluid geochemical and isotopic characteristics. Geochimica et Cosmochimica Acta 53, 1905–1920.
Williams, P. J., M. D. Barton, D. A. Johnson, L Fontboté, A. de Haller, G. Mark, N. H. S. Oliver und R. Marschnik, 2005. Iron oxide copper-gold deposits: Geology, space-time distribution, and possible modes of origin. Economic Geology 100th Anniversary Volume, 371–405.
Winckler, G., R. Kipfer, W. Aeschbach-Hertig, R. Botz, M. Schmidt, S. Schuler und R. Bayer, 2000. Sub sea floor boiling of Red Sea Brines: New indication from noble gas data. Geochimica et Cosmochimica Acta 64, 1567–1575.
Yücel, M., A. Gartman, C. S. Chan, G. W. Luther III, 2011. Hydrothermal vents as a kinetically stable source of iron-sulphide-bearing nanoparticles to the ocean. Nature Geoscience 4, 367–371.
Zhuang, H., J. Lu, J. Fu und D. Liu, 1999. Two kinds oft Carlin-type gold deposite in southwestern Guizhou, China. Chinese Science Bulletin 44, 178–182.

5 Lagerstätten durch Sedimentation und Verwitterung

Salzablagerungen am Ufer des Toten Meers, nahe Wadi Mujib (Jordanien). Der schnell fallende Wasserspiegel liegt derzeit 420 m unter dem Meeresspiegel. © F. Neukirchen.

Auch Verwitterung, Transport und Sedimentation sind Prozesse, bei denen es zu einer effektiven Fraktionierung kommt. Kein Wunder, dass in Sedimenten wichtige Metalllagerstätten vorkommen. Auch einige Massenrohstoffe wie Sand, Kies und Kalk (▶ Kap. 7) sowie fossile Energieträger (▶ Kap. 6) hätten in dieses Kapitel gepasst. In Flüssen führen Änderungen der Strömungsgeschwindigkeit nicht nur zur sortierten Ablagerung von Sand und Kies, auch verwitterungsbeständige Minerale mit hoher Dichte können zu Seifenlagerstätten (▶ Abschn. 5.9) angereichert werden. Feine Tonminerale und gelöste Ionen werden hingegen bis ins Meer transportiert. Die Bildung von Sedimentgesteinen wird, zumindest auf der Erde, fast immer auch von biologischen Vorgängen beeinflusst (Holland & Schidlowski 1982). Das gilt natürlich insbesondere für biogene Sedimente, die etwa aus Korallen, Schwämmen oder den Schalen von Einzellern aufgebaut werden. Guano (▶ Abschn. 5.8), eine Ansammlung von Vogelkot, ist ein wichtiger Dünger. Und aus organischen Substanzen wie Pflanzenresten, abgestorbenen Algen und Mikroorganismen können Kohle und Erdöl entstehen. Chemische Sedimente bilden sich durch Ausfällung aus einer gesättigten Lösung, beispielsweise Evaporite (▶ Abschn. 5.7) wie Salz und Gips beim Verdunsten von Meerwasser. Aber auch bei chemischen Sedimenten können Lebewesen eine Rolle spielen. Besonders augenfällig ist das Zusammenspiel aus Über-

F. Neukirchen, G. Ries, *Die Welt der Rohstoffe*,
DOI 10.1007/978-3-662-48242-1_5, © Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2016

sättigung und Mikroorganismen bei den Bändereisenerzen (▶ Abschn. 5.2).

Als **allochtone Lagerstätten** werden solche bezeichnet, bei denen das Material in festem Zustand angeliefert wurde, zum Beispiel Seifenlagerstätten und klastische Sedimente wie Sand, Kies. **Autochtone Lagerstätten** sind an Ort und Stelle etwa durch eine Fällungsreaktion gebildete biogene oder chemische Sedimente, außerdem diagenetische Bildungen. Auch bei der Verwitterung gebildete residuale Anreicherungen werden als autochton bezeichnet.

Lockere Sedimente wandeln sich bei weiterer Überdeckung in feste Sedimentgesteine um, was man als Diagenese bezeichnet. Auch hierbei können Stoffe aus dem Porenwasser ausgefällt werden. Natürlich gibt es in Sedimenten auch hydrothermale Lagerstätten, die bereits in ▶ Kap. 4 behandelt wurden. Die Übergänge zwischen synsedimentären, diagenetischen und hydrothermalen Lagerstätten sind fließend und oftmals war mehr als ein Prozess an der Bildung beteiligt, was die Abgrenzung erschwert.

Schließlich können auch bei der Verwitterung Lagerstätten entstehen. In diesem Fall geht es nicht um das Material, das abtransportiert und an anderer Stelle abgelagert wird, sondern um das, was zurückbleibt. Bei der intensiven chemischen Verwitterung in den Tropen können über geeigneten Gesteinen etwa Aluminium- oder Nickelerze entstehen.

5.1 Kupferschiefer und Zentralafrikanischer Kupfergürtel

Der Kupferschiefer in Mitteleuropa, der Zentralafrikanische Kupfergürtel und das paläoproterozoische Kodaro-Udokan-Becken (Sibirien) sind die bedeutendsten Lagerstätten, die unter dem Oberbegriff **»stratiforme sedimentgebundene Kupferlagerstätten«** (engl. *stratiform sediment-hosted copper deposits*, SSC) zusammengefasst werden. Ein weiteres Beispiel ist das Paradox-Becken (Utah und Colorado, USA), kleinere vergleichbare Lagerstätten sind weltweit verbreitet. Neben diesen diagenetischen Bildungen werden auch Kupfererze in Sandsteinen (▶ Abschn. 4.13, »*red-bed type*«) unter diesem Begriff zusammengefasst.

Einige Kupferlagerstätten in Deutschland und Polen sind an einen Tonstein aus dem Perm gebunden, der reich an organischer Substanz ist (Schwarzschiefer) und sich an der Basis der Ablagerungen des Zechsteinmeeres befindet. Diese Schicht wird Kupferschiefer genannt. In den meisten Gebieten ist er nicht einmal einen halben Meter mächtig, weshalb die Bergleute von einem Flöz sprachen. Der Abbau war entsprechend schwierig. Manchmal reicht die Erzzone jedoch in das über- und unterlagernde Gestein hinein.

Am bedeutendsten ist das Revier von Lubin (Polen), das zu den wichtigsten Kupferlagerstätten der Welt zählt. Die drei aktiven Bergwerke reichen von 650 m bis in 1200 m Tiefe, wobei der Kupferschiefer hier immerhin 2 m mächtig ist. Die Jahresproduktion beträgt etwa 500 000 t Kupfer (3 % der Weltproduktion), mehr als 1000 t Silber und fast 14 000 t Blei, außerdem werden Selen, Nickel, Gold, Platin und Palladium gewonnen.

In den deutschen Kupferschieferrevieren wurde der Abbau eingestellt, auch wenn noch immer Erz vorhanden ist. Wichtig waren Mansfeld (▶ Kasten 5.1) und Sangerhausen (Sachsen-Anhalt) am Ostrand des Harzes sowie Richelsdorf (Hessen), das zwischen Bad Hersfeld und Eisenach liegt. In der Lausitz (Brandenburg, Sachsen) wird der Bergbau in der Nähe von Spremberg möglicherweise bald aufgenommen, der Kupferschiefer befindet sich hier in 800–1500 m Tiefe.

Unter **Diagenese** versteht man die Verfestigung von Lockersedimenten (z. B. Schlamm, Sand) zu einem festen Sedimentgestein (Tonstein, Sandstein). Sie beginnt unmittelbar nach der Ablagerung bei geringer Überdeckung (Frühdiagenese) und setzt sich bei weiterer Überlagerung fort (Spätdiagenese), möglicherweise über lange Zeiträume hinweg. Die wichtigsten Prozesse sind Kompaktion (durch den Überlagerungsdruck) und Zementation (Bildung neuer Minerale in den Poren). Beides verringert die Porosität. Bei zunehmender Überlagerung geht Diagenese fließend in eine niedriggradige Metamorphose über.

Wie diese Lagerstätten entstanden sind, war lange Zeit umstritten. Die Modelle reichten von synsedimentär (also gleichzeitig mit der Ablagerung des Tonsteins) über eine diagenetische Bildung im noch nicht verfestigten Tonstein bis hin zur nachträglichen (epigenetischen) Vererzung. In den letzten Jahrzehnten wurde immer klarer, dass über einen langen Zeitraum hinweg verschiedene Prozesse abliefen, wobei hydrothermale Lösungen während der Diagenese die Hauptrolle spielten (Oszczepalski 1999, Sun & Püttmann 2000, Bechtel et al. 2000, 2001a, b, 2002, Pašava et al. 2010). Dieser Abschnitt hätte daher auch gut in das vorhergehende Kapitel gepasst, insbesondere gibt es große Ähnlichkeiten zu SEDEX-Lagerstätten (▶ Abschn. 4.17) und zu rezenten Prozessen unter dem Salzsee Salton Sea (▶ Kasten 4.29). Die speziellen Bedingungen während der Sedimentation bildeten aber eine wichtige Voraussetzung.

Im Perm war das variszische Gebirge bereits weitgehend abgetragen und nördlich davon war durch weiträumige Dehnung ein großes Becken entstanden. Bei trockenem Klima lagerten Flüsse vor allem Sand ab, die mächtigen (oxidierten) Sandsteine werden Rotliegendes genannt. Stellenweise gab es auch große Vulkane. Im späten Perm drang aus dem Norden das Meer ein und füllte den tiefen Teil des Beckens, das Zechsteinmeer entstand. Dieses reichte vom heutigen Belgien, den Niederlanden und Ostengland über die Nordsee, Dänemark und weite Teile von Deutschland nach Polen und Litauen. Anfangs wurden weiterhin Sandsteine (und an den Beckenrändern Konglomerate) abgelagert (»Weißliegendes«), in manchen Gebieten auch Kalkstein.

Schiefer (Tonschiefer oder Glimmerschiefer) bezeichnet ein metamorphes Gestein, das aus einer Umwandlung von Tonstein entstanden ist. Die Schieferung geht auf eine Einregelung der Schichtsilikate zurück, die durch Verformung verursacht wird. Der Kupferschiefer ist hingegen ein **Tonstein**, also ein Sediment. Wie manche andere Tonsteine (Schieferton) kann er ebenfalls zu dünnen Platten gespalten werden, was aber mit der ursprünglichen sedimentären Schichtung zusammenhängt.

Nun folgte der Kupferschiefer (◘ Abb. 5.1), der auf einer Fläche von mehr als 600 000 km^2 verbreitet ist. Es handelt sich um einen sogenannten Schwarzschiefer (Schwarzpelit), einen dunkel gefärbten Tonstein, der deutliche Hinweise auf ein verringertes Sauerstoffangebot während der Ablagerung zeigt. Die dunkle Färbung rührt von dem hohen Gehalt an organischen Substanzen her, im Kupferschiefer sind das durchschnittlich 5 %. Nach oben hin nimmt der Gehalt an Karbonat zu, das Gestein geht in einen dunkelgrauen Mergel über.

Ähnliche anoxische Bedingungen herrschen heute im Schwarzen Meer, nach dessen lateinischem Namen ein anoxisches, H_2S-reiches Milieu und die darin abgelagerten Sedimente als euxinisch bezeichnet werden. Das Schwarze Meer hat eine salzarme Wasserschicht über einer salzreichen, schwereren Wasserschicht, zwischen denen kaum ein Austausch erfolgt. Durch die geringe Zirkulation ist das Wasser im tiefsten Teil des Beckens anoxisch. Am Meeresgrund sammelt sich ein Faulschlamm (Sapropel) an, der bis zu 35 % organische Substanzen enthalten kann, wobei die anoxischen Bedingungen es möglich machen, dass diese erhalten bleiben. Entsprechend sind Schwarzschiefer auch ein wichtiges Muttergestein für Erdöl und Erdgas (▶ Kap. 6). Wegen des Sauerstoffmangels können die meisten Lebewesen nicht in diesem Milieu existieren, aber sulfatreduzierende Bakterien fühlen sich hier besonders wohl. Statt Sauerstoff verwenden sie Sulfat aus dem Meerwasser als Oxidationsmittel, um Energie zu gewinnen, oxidiert werden organische Substanz oder Wasserstoff. Diese Bakterien scheiden Schwefelwasserstoff aus, zusammen mit Wasser, CO_2 und organischen Substanzen. Der Schwefelwasserstoff sorgt für noch lebensfeindlichere Bedingungen, zugleich kommt es zur Ausfällung von Pyrit und Markasit (beide: FeS_2). Das passiert insbesondere frühgenetisch im noch nicht oder nur leicht verfestigten Schlamm. Pyrit und Markasit bilden vor allem fein verteilte, winzige Mineralkörner, aber auch winzige runde Aggregate, sogenannte Framboide. Häufig werden auch Fossilien wie Fische und Muscheln durch Pyrit und Markasit ersetzt. Aus dem Kupferschiefer sind zahlreiche Fossilien bekannt (◘ Abb. 5.2), viele Fische und Brachiopoden, aber auch Reptilien (Haubold et al. 2006). Die anoxischen Bedingungen waren vermutlich nur lokal und auf einen Teil der Wassersäule begrenzt.

Anschließend verdunstete das Zechsteinmeer langsam, aus dem immer stärker konzentrierten Meerwasser wurden erst wenige Meter Kalkstein abgelagert, die ebenfalls organische Substanzen enthalten, dann Anhydrit und schließlich mächtiges Salz (▶ Abschn. 5.7), weitere Zyklen mit Evaporiten folgten.

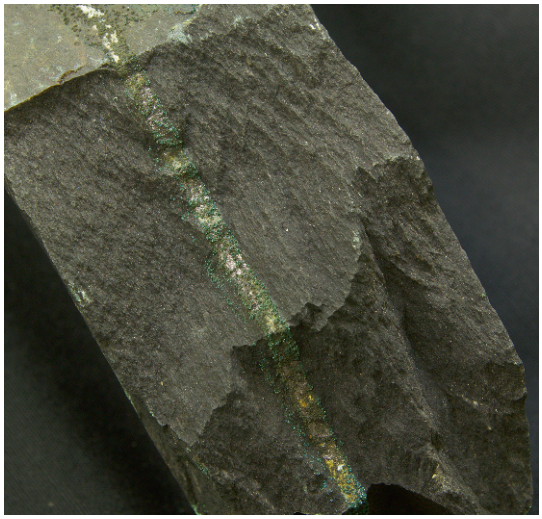


Abb. 5.1 Wenige Millimeter dickes »Erzlineal« im Kupferschiefer. Reichenbergschacht bei Dens, südlich Sontra (Hessen). Das Grüne sind an der Luft gebildete Sekundärminerale, das Gelbliche die primären Sulfide. © F. Neukirchen / Mineralogische Sammlungen der TU Berlin.

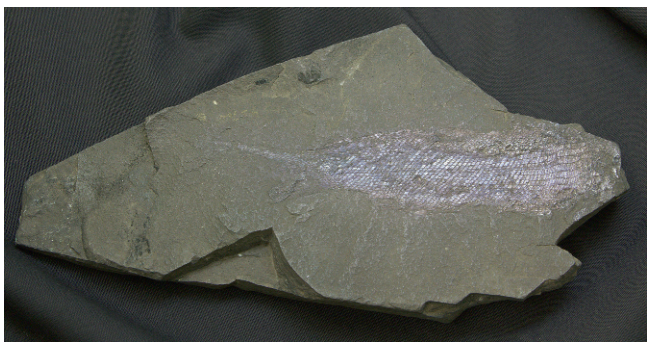


Abb. 5.2 Ein zu Bornit (Buntkupferkies, Cu_5FeS_4) versteinerter Fisch (*Palaeoniscus freieslebeni*) aus dem Mansfelder Kupferschiefer. © F. Neukirchen / Mineralogische Sammlungen der TU Berlin.

Nach dem Perm schloss sich die Überdeckung mit weiteren Sedimenten an.

Die Anreicherung mit Kupfer und anderen Metallen folgte erst während der späten Diagenese, bei Temperaturen zwischen 80 und 140 °C. Das passierte wohl über einen langen Zeitraum hinweg, insbesondere in der Trias und im frühen Jura, allerdings nicht überall. Im unterlagernden Rotliegenden kam es zu einem großräumigen Strom von salzigem Formationswasser, das oxidiert war und bestimmte Metalle aus dem Sandstein und den eingeschalteten Vulkaniten gelaugt hatte. Insbesondere am südlichen Rand des Beckens und an Schwellen (die von poröseren Sedimenten umgeben sind) drang das Wasser in die reduzierten Zechsteinsedimente ein. Die plötzliche Änderung des Redoxpotenzials löste eine Reihe von Reaktionen aus.

Im Extremfall verschwanden die Sulfide des Kupferschiefers und ein guter Teil der organischen Substanz, stattdessen wurde Hämatit ausgefällt. Diese oxidierten rötlichen Zonen sind kupferarm, die Bergleute nannten sie »Rote Fäule«. In weiten Teilen des Beckens liegt die Redoxfront in den Sandsteinen unter dem

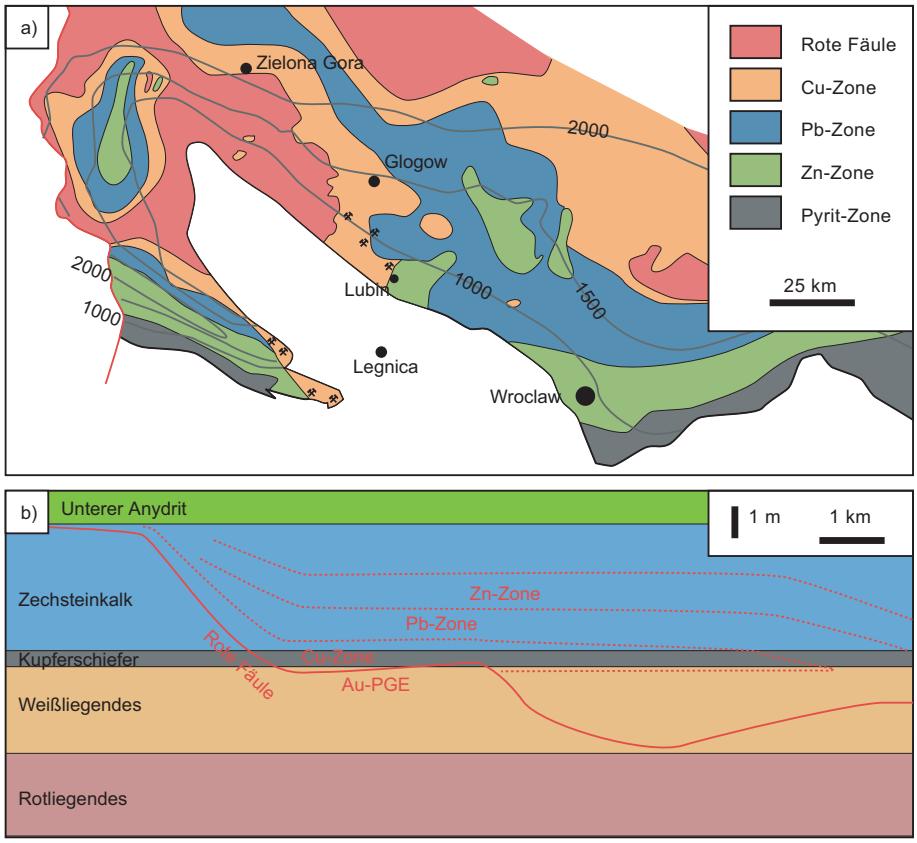


Abb. 5.3 a) Verbreitung der Zonen im polnischen Kupferschiefer und die Tiefe unter der Erdoberfläche. Nach Liedtke & Vasters 2008. b) Schematisches Profil des polnischen Kupferschiefers (man beachte die unterschiedlichen Maßstäbe). Beim Rotliegenden handelt es sich um terrestrische Sandsteine, die darüberliegenden Schichten sind die untersten Ablagerungen des Zechsteinmeeres. Die Redoxfront der Roten Fäule schneidet durch die Schichten, die verschiedenen Zonen sind relativ zu dieser angeordnet. Die höchsten Erzgrade befinden sich im Kupferschiefer nahe der Roten Fäule. Nach Oszczepalski 1999.

Kupferschiefer, in den Zonen mit »Roter Fäule« schneidet sie durch diesen hindurch und reicht zum Teil bis in den Kontakt des Zechstein-Kalksteins mit dem Anhydrit (Abb. 5.3). Genau genommen ist die Redoxfront ein kontinuierlicher Übergang, der im Kupferschiefer ein paar Millimeter breit ist, in den anderen Gesteinen ein paar Meter breit. Manchmal sind in der oxidierten Zone nahe der Redoxfront beziehungsweise in der Übergangszone ökonomisch interessante Konzentrationen von Gold (bis 10 ppm), Platin (bis 14 ppm) und Palladium enthalten.

Zur stärksten Anreicherung mit Kupfer kam es im Kupferschiefer in unmittelbarer Nachbarschaft zur Roten Fäule, entweder, wo diese durch den Kupferschiefer schneidet, oder, wo sie unmittelbar unter ihm liegt. Der wichtigste Prozess war die Verdrängung von Pyrit durch Kupfersulfide, beispielsweise durch die folgende Reaktion:

$$2\,FeS_2 + 4\,Cu^+ + 3\,O_2 + 2\,H_2O \rightarrow 2\,Cu_2S + 2\,Fe^{2+} + 2SO_4^{2-} + 4\,H^+$$

Wobei H^+ durch das vorhandene Karbonat neutralisiert wird. Aus dem ursprünglichen Pyritgehalt des Kupferschiefers folgt, dass danach im Gestein bis zu 8 % Cu enthalten sein können (Sun & Püttmann 2000, Bechtel et al. 2001b). Manchmal ist der Erzgrad sogar höher, in diesen Fällen wurde zusätzliches S^{2-} durch thermochemische Reduktion von im Wasser gelöstem Sulfat zugeführt. Dabei dient organische Substanz nicht nur als Reduktionsmittel, sondern auch als Quelle von Wasserstoff für die Bildung von H_2S. Eine entsprechende Änderung in der Zusammensetzung der organischen Substanz ist tatsächlich messbar. Schwefel aus den organischen Verbindungen hat hingegen keine Rolle gespielt.

Das dominierende Erzmineral in der unmittelbaren Nachbarschaft zur Roten Fäule ist Chalkosin (Cu_2S), weiter entfernt herrschen Bornit (Cu_5FeS_4) und Chalkopyrit ($CuFeS_2$) vor. In noch größerer Entfernung dominieren Galenit und Sphalerit (Blei- und Zinkzone). Das Silber befindet sich erstaunlicherweise vor allem in Chalkosin und Bornit (Oszczepalski 1999).

Die Vererzung reicht oft in den überlagernden Zechsteinkalk hinein, insbesondere, was Blei- und Zinkerze angeht. Manchmal ist dieser auch direkt unter dem Anhydrit mineralisiert. Auch der unterlagernde Sandstein ist zum Teil in den oberen Dezimetern vererzt.

In Polen ist die Rote Fäule in großen Gebieten ausgebildet, die angrenzende Kupferzone ist bei Lubin bis zu 30 km breit (Abb. 5.4). Im Revier von Mansfeld sind hingegen viele kleine Zonen mit Roter Fäule verteilt, die jeweils von einer Kupferzone von ein paar Kilometern Breite umgeben sind, wobei meist die eine direkt in die nächste übergeht. Die Blei-Zink-Zone ist im südlichen und nördlichen Randbereich des Reviers ausgebildet.

Kasten 5.1 Mansfelder Kupferschiefer

Am Ostrand des Harzes streicht der Kupferschiefer am Rand der Mansfelder Mulde in einem Halbkreis an der Oberfläche aus, im Zentrum der Mulde befindet er sich in etwa 1000 m Tiefe. Eine zweite, etwas kleinere Mulde, in der ebenfalls Kupferschiefer abgebaut wurde, befindet sich 10 km südwestlich bei Sangerhausen.

Hier ist der Kupferschiefer durch ein paar Verwerfungen »zerhackt« und nur 35–40 cm mächtig, wobei sich die größte Kupferkonzentration in der unteren Hälfte befindet. In manchen Zonen wurden auch das liegende »Sanderz« und der hangende »Dachklotz« (Zechsteinkalk) abgebaut. Gewonnen wurden Kupfer, Silber, Blei und Zink, als Nebenprodukte auch Vanadium, Molybdän, Kobalt, Nickel, Selen, Rhenium, Kadmium, Thallium, Germanium und Gold.

Der Abbau auf Kupfer begann ungefähr 1200 entlang der ausstreichenden Schicht. Mit der Zeit ging man zum »Duckelbergbau« im Randbereich der Mulde über: Man vermied längere Stollen, indem man nahe beieinander Schächte abteufte und nur in deren unmittelbarer Umgebung das Flöz abbaute. In den folgenden Jahrhunderten folgte man dem Flöz in Stollen abwärts immer tiefer in das Innere der Mulde. Insgesamt entstanden im Randbereich mehr als 1000 Schächte und daneben winzige Halden. Im 15. Jahrhundert wurde mit dem Saigerverfahren die Abtrennung des Silbers aus den Kupfermineralen möglich.

Eine gewisse Rolle spielte Mansfeld auch in der Reformationszeit. Der Vater von Martin Luther, Hans Luder, arbeitete hier zeitweise als Hüttenmeister. Der radikalere Reformator Thomas Müntzer, der auch eine soziale Revolution wollte, war zeitweise Pfarrer in Allstedt bei Sangerhausen. Er legte sich derart mit der Obrigkeit und der Kirche an, dass er nach Mülhausen (Thüringen) fliehen musste, wurde aber weiterhin von Bauern und den Mansfelder Bergknappen unterstützt. Später führte er die rebellierenden Bauernheere an, die aber von den Fürsten vernichtend geschlagen wurden.

Im Dreißigjährigen Krieg kam es zu einem Einschnitt, Dörfer und Gruben wurden zerstört. Danach erfolgte ein erneuter Aufschwung. 1785 wurde in Mansfeld die erste Dampfmaschine Deutschlands in Betrieb genommen, um Wasser aus den Gruben zu pumpen. Weitere Maschinen folgten. Im 19. Jahrhundert baute man noch immer am Rand des Beckens etwas tiefere Bereiche ab, der Abraum wurde auf größeren Flachhalden aufgehäuft.

Im 20. Jahrhundert kamen immer tiefere Schächte hinzu und im Zentrum der Mulde wurden hohe Spitzhalden aufgeschüttet. Dynamit und Drucklufthämmer erleichterten den Abbau im niedrigen Streb. Die Mansfeld'sche Kupferschieferbauende Gewerkschaft entwickelte sich zu einem großen Unternehmen, das zum Beispiel auch ein Kohlebergwerk im Ruhrgebiet betrieb. In der DDR setzte das Mansfelder Kombinat den Abbau fort, der erst 1990 eingestellt wurde. Am Ernst-Thälmann-Schacht reichte der Abbau bis in eine Teufe von 995 m.

In Hettstedt gibt es ein Kupferschiefermuseum und der Röhringschacht bei Sangerhausen ist heute ein Besuchsbergwerk.

Später entstanden sind epigenetische Adern, die von den Bergleuten »Rücken« genannt wurden, aber nur einen winzigen Teil der gesamten Erzmenge ausmachen. Übrigens konnte für hydrothermale Gänge im Spessart, die sich in, unter und über den Zechsteinsedimenten befinden, gezeigt werden, dass hier die Vermischung aus aufsteigenden Tiefenwässern mit dem Formationswasser des Kupferschiefers zur Ausfällung von Erzen führte (Wagner et al. 2010).

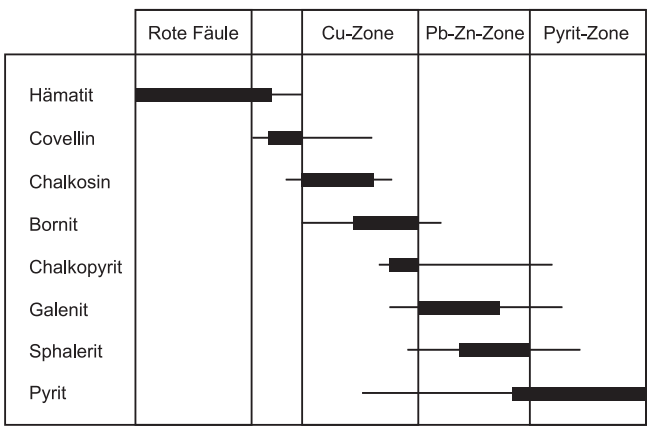


Abb. 5.4 Zonierung der Erzminerale im polnischen Kupferschiefer. Nach Oszczepalski 1999.

5.1.1 Zentralafrikanischer Kupfergürtel

Die neoproterozoischen Kupfer-Kobalt-Lagerstätten im Zentralafrikanischen Kupfergürtel (DR Kongo, Sambia) sind ebenfalls weitgehend während der Diagenese von Sedimenten entstanden. Der mehr als 100 km breite und 700 km lange Bogen zieht sich von Katanga, der südlichen Provinz des Kongo, fast bis an die Südgrenze von Sambia. Insbesondere die kongolesischen Kupferlagerstätten haben zugleich einen hohen Kobaltgehalt, insgesamt liegen hier etwa die Hälfte der weltweiten Kobaltreserven. Zum Teil enthalten sie auch Nickel, Uran, Thorium, Silber, Gold, Platingruppenelemente, Selen, Tellur, Arsen, Molybdän und Vanadium. Lagerstätten von Weltklasse sind beispielsweise Kolwezi, Tenke-Fungurume und Kamoto im Kongo, Konkola-Chililabombwe, Nchanga, Nkana und Mufulira in Sambia.

Auch hier sind sehr verschiedene Modelle vorgeschlagen worden, die von epigenetisch-hydrothermal, diagenetisch bis zu synsedimentär reichen. Für das synsedimentäre Konzept sprach insbesondere die typische Zonierung der Erzminerale parallel zum Beckenrand, demnach sollen Flüsse die Metalle in Lösung in ein anoxisches Meeresbecken gebracht haben, wo sie ausgefällt wurden. Die Zonierung passt allerdings nicht zu den Schwankungen des Wasserspiegels. Wahrscheinlich entstanden die Lagerstätten auch hier in mehreren Stufen, und zwar hauptsächlich während der Diagenese (Cailteux et al. 2005, El Desouky

et al. 2009). Die Hauptquelle für die Metalle dürfte aber die Erosion des Grundgebirges in der Umgebung gewesen sein, wo beispielsweise Kupferporphyre und andere Lagerstätten vorhanden waren.

Die Ablagerung der Sedimente begann mit der Bildung eines kontinentalen Grabens (Sedimente der Roan-Gruppe) im Zusammenhang mit dem Auseinanderbrechen des Superkontinents Rodinia. Nach Ablagerung von fluviatilen Sandsteinen und Konglomeraten drang Meerwasser ein, in Lagunen und Sabkhas (▶ Kasten 5.11) wurden klastische Sedimente zusammen mit Evaporiten abgelagert. Im Kongo waren das überwiegend Dolomit (zum Teil durch Stromatolithen, ▶ Kasten 5.2), dolomitreiche Tone und etwas Anhydrit (Mines-Formation), in Sambia vor allem Sandstein, Silt, Ton, Grauwacke mit etwas Anhydrit (Musoshi-Formation). Die wichtigsten Kupferlagerstätten befinden sich in diesen Schichten. In Sambia gibt es einen oder mehrere Erzhorizonte in klastischen Sedimenten. Im Kongo befindet sich der untere Erzhorizont in Dolomit an der Basis der Mines-Formation, der obere Erzhorizont in dolomitreichem Schiefer und zum Teil gibt es noch höher einen dritten Horizont in Karbonaten. Der untere und der obere Erzhorizont summieren sich auf eine Mächtigkeit von 15–55 m, in einzelnen Lagerstätten sind sie Hunderte Meter oder mehrere Kilometer weit zu verfolgen.

Im hochsalinen Wasser lebende sulfatreduzierende Bakterien sorgten für die Ausfällung von Pyrit und ersten Kupfersulfiden (synsedimentär und frühdiagenetisch). Zum Teil sind sie an sedimentäre Strukturen wie Sandrippel, Erosionskanäle und Schichten gebunden und beispielsweise durch Rutschungen beeinflusst. Diagenetisch wurden sie bei rund 100 °C mit Kupfer- und Kobaltsulfiden ersetzt oder überwachsen. Dabei könnten ein höherer Metallgehalt in der eingedampften Lagune und der Eh-pH-Gradient im Formationswasser eine Rolle gespielt haben. Es entstand eine Zonierung der Sulfidminerale, die alle überwiegend als winzige versprengte Körner vorkommen.

Der kontinentale Graben entwickelte sich zu einem Ozean (Sedimente der Nguba-Gruppe), in dem erst Plattformkarbonate (zum Teil mit weiteren Cu-Lagerstätten) und später Tiefseesedimente abgelagert wurden. Gegen Ende des Proterozoikums näherten sich die Kontinente wieder an, bis sie kollidierten. Die Sedimente wurden zu einem Falten- und Überschiebungsgürtel (Lufilian Arc) zusammengeschoben. Dabei strömte heißes hydrothermales Wasser durch die Sedimente und fällte weitere (epigenetische) Sulfide aus. Diese sind grobkörnig, zum Teil im Gestein versprengt, aber vor allem in Knollen, Schichten und Adern zu finden.

Das Uran des Kupfergürtels wurde vor allem während der Entstehung des Ozeans und in einer zweiten Phase während der Gebirgsbildung ausgefällt (Decrée et al. 2011), es befindet sich zum Teil in den Kupferlagerstätten, aber auch in tektonischen Brekzien, in klastischen Sedimenten und an Seitenverschiebungen. Am bekanntesten ist die Cu-Co-Ni-U-Lagerstätte Shinkolobwe (Kongo): Aus ihr stammte das Uran für die Atombomben, die auf Hiroshima und Nagasaki geworfen wurden. Nach dem Zweiten Weltkrieg forcierte Belgien den Uranabbau in der damaligen Kolonie und finanzierte damit den Wiederaufbau des Landes. Während und nach der Gebirgsbildung entstanden in den Plattformkarbonaten des Ozeans noch einige epigenetische hydrothermale Zink-Blei-Kupfer-Lagerstätten, die noch mehrere andere Metalle enthalten (▶ Kasten 4.22).

Abb. 5.5 Stalaktiten aus Malachit. L'Etoile du Congo Mine (Star of the Kongo, Kalukuluku Mine) bei Lubumbashi (DR Kongo). © Rob Lavinsky / iRocks.com.

In jüngerer Zeit (vermutlich verstärkt im Pliozän) kam es in der Oxidationszone zu einer Remobilisierung des Kupfers, das vor allem als Malachit (◘ Abb. 5.5) in Karstsystemen ausgefällt wurde (De Putter et al. 2010). Häufig sind Malachitkrusten oder Tropfsteine, die auch in vielen Museen ausgestellt sind. Diese sekundär angereicherten Zonen werden bevorzugt abgebaut.

5.2 Bändereisenerz (BIF)

Weniger gebräuchliche Bezeichnungen für BIF sind Itabirit (nach der brasilianischen Stadt Itabira in der Region Quadrilatero Ferrifero, Minas Gerais), Jaspilit (nach Jaspis), Eisenquarzit, Hämatitquarzit, Taconit und Bändererz.

Gebänderte Eisenerze (Banded Iron Formations, BIF) sind ein charakteristisches Sedimentgestein des Präkambriums, insbesondere im Zeitraum zwischen 3800 und 1800 Millionen Jahren vor heute (Archaikum und Paläoproterozoikum). Danach verschwanden sie weitgehend aus der geologischen Überlieferung, im späten Proterozoikum und frühen Phanerozoikum kommen sie nur noch sehr selten vor. Es handelt sich um eine Wechsellagerung von eisenreichen Lagen – meist Hämatit (Fe_2O_3) und Magnetit (Fe_3O_4) – und Hornstein (Chert, Jaspis), also mikro- bis kryptokristallinem Quarz, der oft durch Hämatit rot gefärbt ist (◘ Abb. 5.6, ◘ Abb. 5.7). Die einzelnen Bänder sind typischerweise 0,5–3 cm mächtig und intern nochmals fein laminiert. BIF sind mit großem Abstand das wichtigste Eisenerz. Die derzeit gewinnbaren Reserven werden auf 150 Milliarden Tonnen Erz geschätzt (Jorgenson 2012). Üblicherweise werden drei Typen unterschieden, die zu unterschiedlichen Zeiten unter unterschiedlichen Bedingungen entstanden sind (◘ Abb. 5.8, ◘ Abb.

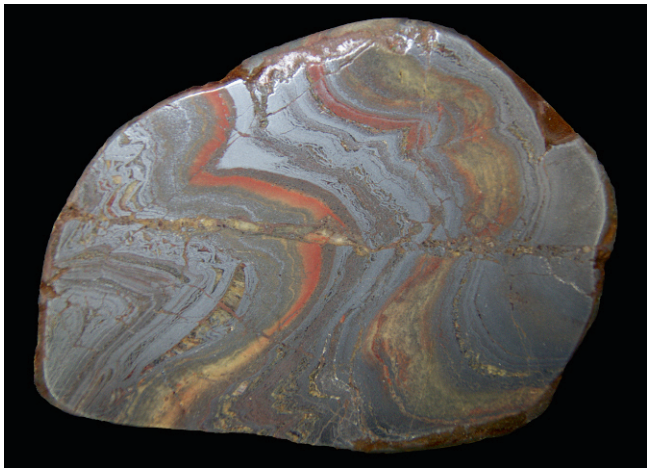


Abb. 5.6 Gefalteter BIF von Krivoj Rog (Ukraine), mit Hämatit (»Martit«, Hämatit pseudomorph nach Magnetit), Magnetit und Jaspis. Der Erzgrad beträgt 40 %. © F. Neukirchen / Mineralogische Sammlungen der TU Berlin.

Abb. 5.7 Ein BIF aus Nordamerika, im Botanischen Garten Dresden. © André Karwath / Wikimedia.

5.9). Für ihre Entstehung müssen drei Bedingungen erfüllt sein: Das Meer muss sauerstofffrei sein, was die Lösung einer großen Menge Fe^{2+} im Meerwasser ermöglicht, der Gehalt an H_2S muss deutlich geringer sein als der Eintrag an Fe^{2+} (sonst wäre alles Eisen als Sulfid ausgefallen, siehe auch ▶ Abschn. 5.1) und schließlich muss das Eisen durch Oxidation zu Fe^{3+} ausgefällt werden.

Der **Algoma-Typ** (meist 3500–3000 Mio. Jahre alt) kommt vornehmlich in archaischen Grünsteingürteln vor, zusammen mit Grauwacke, submarinen Tuffen und Vulkaniten. Sie entstanden in unterschiedlicher Wassertiefe insbesondere an Inselbögen, in Backarcs und in Grabensystemen. Hydrothermalsysteme spielen eine unmittelbare Rolle (oft gibt es in der Nähe auch VMS, ▶ Abschn. 4.16), die BIF entstanden aber erst durch Oxida-

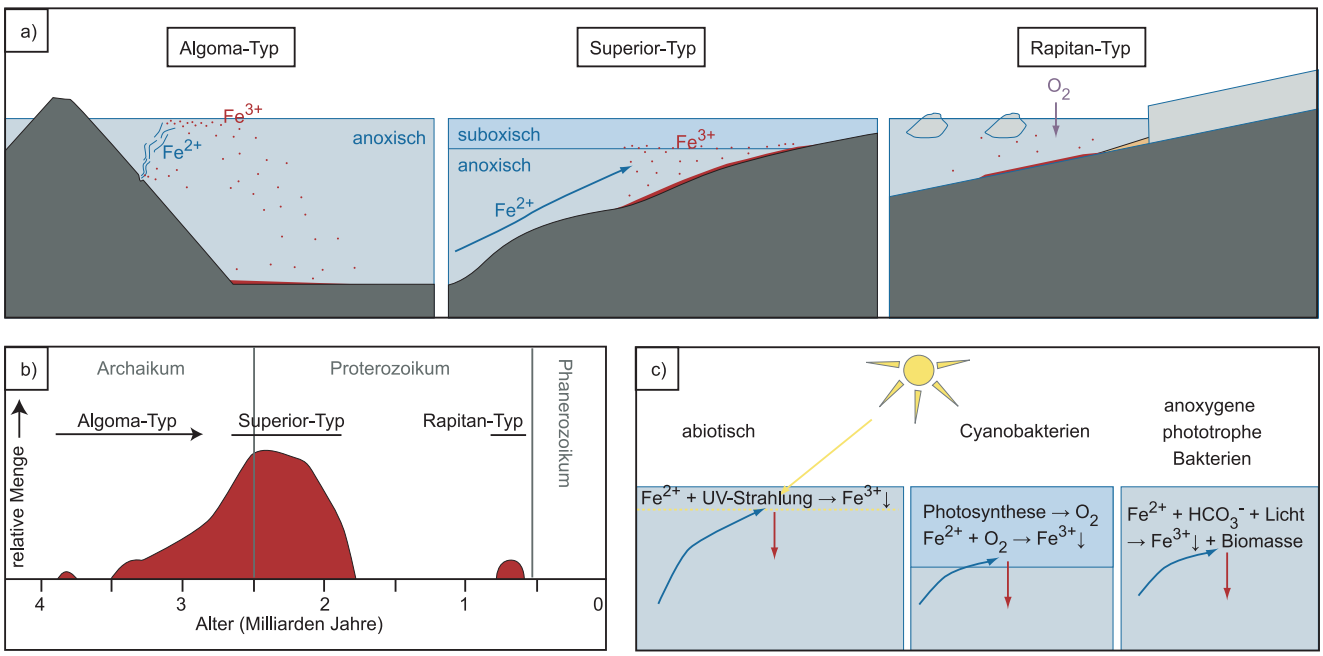


Abb. 5.8 BIF können in drei Typen eingeteilt werden, die (a) unter unterschiedlichen Bedingungen und (b) zu unterschiedlichen Zeiten entstanden sind (b nach Klein 2005). Die Ältesten zählen zum Algoma-Typ, sie entstanden in einem anoxischen Ozean in unmittelbarem Zusammenhang mit Hydrothermalsystemen. Am wichtigsten ist der Superior-Typ, der vermutlich im Zusammenhang mit der Erfindung der Fotosynthese steht, was zunächst zu einer oberflächennahen Wasserschicht mit geringem Sauerstoffgehalt führte. Nachdem die Ozeane und die Atmosphäre sauerstoffhaltig geworden waren, entstanden BIF nur noch im Zusammenhang mit extremen Eiszeiten, bei denen Meerwasser kurzfristig wieder anoxisch werden konnte (Rapitan-Typ). c) Drei Prozesse werden hauptsächlich für die Oxidation von Fe(II) zu Fe(III) und damit für die Ausfällung verantwortlich gemacht (schematische Formeln): die abiotische Oxidation mithilfe von UV-Strahlung, die Oxidation durch Sauerstoff, der von Mikroorganismen durch Fotosynthese freigesetzt wurde, und die direkte Oxidation durch bestimmte Bakterien ohne Beteiligung von Sauerstoff.

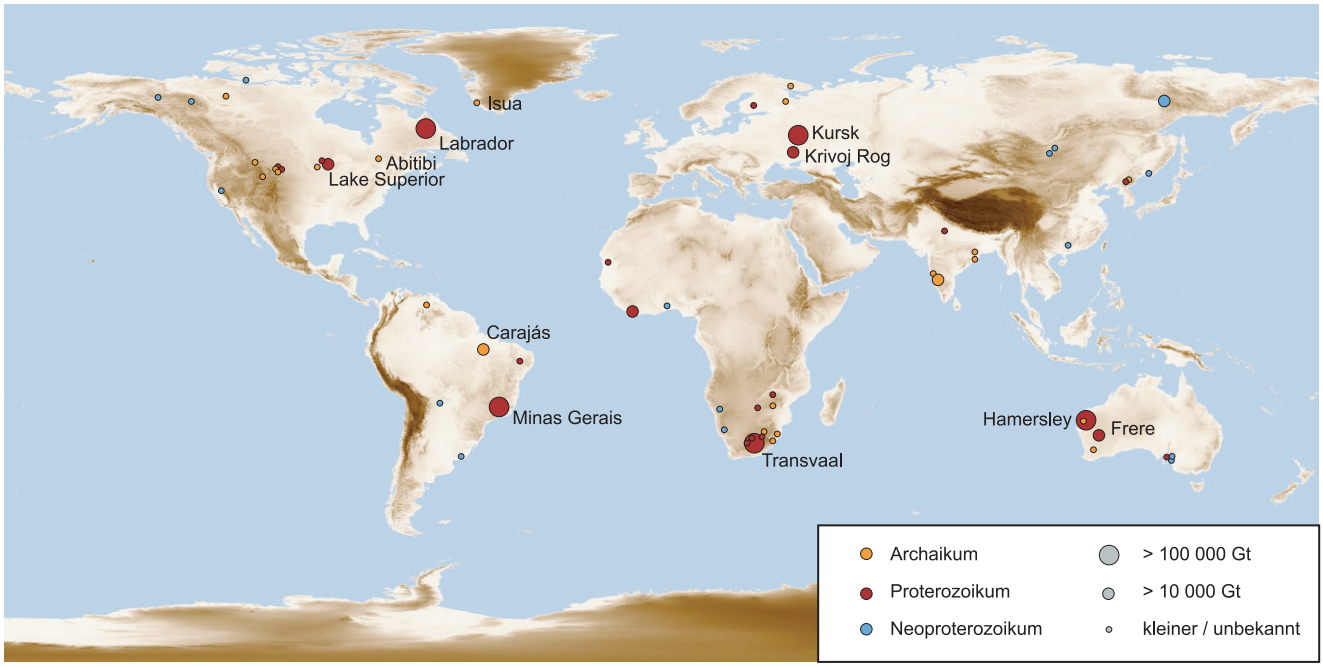


Abb. 5.9 Wichtige Bändereisenerze nach Alter und Größe. Sie kommen natürlich ausschließlich in den präkambrischen Kernen der Kontinente vor. Nach Bekker et al. 2010.

tion in gewisser Entfernung von den heißen Quellen. Diese BIF sind meist relativ klein. Abgebaut werden sie zum Beispiel im Abitibi-Grünsteingürtel (▶ Kasten 4.27) in Kanada. Die ältesten Ablagerungen dieses Typs befinden sich im Isua-Gürtel auf Grönland mit einem Alter von rund 3800 Millionen Jahren.

Zum **Superior-Typ** (meist 2500 bis 1900 Ma alt) gehören die größten Eisenlagerstätten. Sie entstanden in einer Zeit, in der Cyanobakterien zunehmend Sauerstoff produzierten, in Schelfmeeren, an Kontinentalhängen oder in epikontinentalen Meeren, meist vergesellschaftet mit Quarziten, Schwarzschiefern und Karbonaten. Der Einfluss vom Land scheint gering, wie das Fehlen grobklastischer Sedimente zeigt. Die Lagerstätten können sehr groß sein, mit einer Ausdehnung von Zehntausenden Quadratkilometern und einer Mächtigkeit von Dutzenden oder Hunderten Metern. Sie gelten, auch aufgrund des Fehlens von vulkanischen Erscheinungen in ihre Nähe, als biogene oder chemische Sedimente. Namensgebend sind die BIF rund um den Oberen See (Lake Superior) in Wisconsin, Michigan, Minnesota (USA) und Ontario (Kanada). Weltweit am bedeutendsten ist die Hamersley Range (Westaustralien). Weitere wichtige Vorkommen finden sich in Transvaal (Südafrika), Kriwoj Rog (Ukraine), Kursk (Russland, ▶ Kasten 5.3) Minas Gerais und Carajás (Brasilien), Liberia, Indien (Karnataka und Orissa) und Labrador (Kanada).

Der **Rapitan-Typ** (600 bis 750 Mio. Jahre) umfasst die jüngsten BIF, die zusammen mit glazialen Sedimenten auftreten. Sie sind während großflächiger Vereisungen (Snowball-Earth-Szenario, ▶ Kasten 5.5) entstanden. Dieser Typ ist wirtschaftlich unbedeutend.

Dass die drei Typen in verschiedenen Zeitspannen, aber nicht in jüngerer Zeit entstanden sind, ist natürlich erklärungsbedürftig. Tatsächlich spielen hier bedeutsame Veränderungen in der Frühzeit der Erde eine Rolle, insbesondere die Entwicklung der Meere von einem anoxischen zu einem sauerstoffreichen Zustand. Die Details sind aber alles andere als geklärt, die Forschung der letzten Jahrzehnte hat eher mehr Fragen aufgeworfen, als sie klären konnte.

Außer Hämatit und Magnetit kommen auch andere Eisenminerale vor, die zum Teil sogar dominieren können. Daraus wurde das Konzept unterschiedlicher Fazies entwickelt, die ursprünglich mit unterschiedlicher Wassertiefe und damit unterschiedlichem Sauerstoffgehalt erklärt wurden (James 1954), was allerdings eine grobe Vereinfachung ist. Die Karbonatfazies besteht aus Siderit ($Fe^{2+}CO_3$) oder Ankerit ($CaFe^{2+}(CO_3)_2$). In der seltenen Silikatfazies dominieren Greenalit ($(Fe^{2+},Mg)_6Si_4O_{10}(OH)_8$), Minnesotait ($(Fe^{2+},Mg)_3Si_4O_{10}(OH)_2$) und Stilpnomelan ($K_{0,6}(Mg,Fe^{2+},Fe^{3+})_6Si_8Al(O,OH)_{27}{\cdot}2–4H_2O$) – also die eisenreichen Äquivalente zu Antigorit (Serpentin) und Talk (▶ Abschn. 7.10) – und ein weiteres Schichtsilikat. Die Oxidfazies ist am häufigsten, kann aber auch in kleinen Mengen Siderit und Eisensilikate enthalten. Allerdings sind die meisten Minerale erst durch nachträgliche (diagenetische und epigenetische) Veränderungen entstanden, was generell die Forschung erschwert. Als primäre Minerale werden Eisen(III)hydroxide, amorphes SiO_2, Siderit und Greenalit vermutet (Klein 2005). Die Sulfidfazies mit Pyrit ist wahrscheinlich nur eine nachträgliche Modifikation.

Im frühen Präkambrium enthielt die Atmosphäre nahezu keinen Sauerstoff. Unter den reduzierenden Bedingungen lag das Eisen als Fe^{2+} vor, welches gut löslich ist. Das Meer konnte zu dieser Zeit größere Mengen an gelöstem Eisen enthalten. Nach den meisten Forschern kam das Eisen vor allem von Hydrothermalsystemen am Meeresgrund (Horstmann et al. 2001, Klein 2005) und nur zu einem kleinen Teil von der Verwitterung an Land. Außerdem war das Wasser vermutlich an SiO_2 (bzw.

$Si(OH)_4$) gesättigt, demnach kam es zu einer kontinuierlichen Ausfällung von Silikagel und damit zur Sedimentation von Chert – Einzeller mit einem Skelett aus Opal, die heute dafür verantwortlich sind, gab es noch nicht. Es wurden mehrere Prozesse vorgeschlagen, die zur Ausfällung des Eisens geführt haben könnten. Vermutlich liefen sie alle ab, umstritten ist allerdings, welcher Prozess am wichtigsten war und was sich mit der Zeit verändert hat.

In den flacheren und lichtdurchfluteten Bereichen der Meere fanden sich auch damals schon ideale Bedingungen für das Leben. Hier konnten die ersten Fotosynthese treibenden Lebewesen wie Cyanobakterien existieren, die Sauerstoff freisetzen (▶ Kasten 5.2). Dieser oxidierte Fe^{2+} zu Fe^{3+}, das nicht mehr wasserlöslich ist und in Form von Eisen(III)hydroxiden und Eisen(III)oxidhydraten ausgefällt wird. Diese sammelten sich auf dem Grund zusammen mit amorphem SiO_2 (Chert) an. Bei der Diagenese gaben sie Wasser ab, es entstanden Hämatit und (durch eine teilweise Reduktion) Magnetit. Wenn der Sauerstoffverbrauch durch die Oxidation des Eisens den durch die biologische Aktivität frei werdenden Sauerstoff nicht schnell genug aufbrauchte, konnte dies zu für die Bakterien giftigen Sauerstoffkonzentrationen im Wasser und damit zu einem Absterben der Bakterien führen (Kappler et al. 2005). Im Normalfall sorgte der Nachschub an zweiwertigem Eisen durch aus der Tiefsee aufströmendes Wasser dafür, dass der freigesetzte Sauerstoff sofort gebunden wurde und sich weder im Meerwasser noch in der Atmosphäre anreichern konnte (Kasting 1987). Demnach pufferten die eisenhaltigen Meere den bei der Fotosynthese entstandenen Sauerstoff lange Zeit ab. Dennoch bildete sich an der Oberfläche der Meere eine leicht sauerstoffhaltige Schicht aus, die durch eine scharfe Chemokline vom restlichen Wasser getrennt war. Vor rund 1,9 Milliarden Jahren jedoch trat ein folgenschweres Ereignis ein, inzwischen war genügend Sauerstoff freigesetzt worden, um auch in den tiefen Meeresschichten das Eisen zu oxidieren. Damit brach der Nachschub an zweiwertigem Eisen in die Flachmeere zusammen und die Bildung der gebänderten Erze blieb aus.

Das ist die klassische Theorie und tatsächlich gibt es einige Hinweise darauf, dass zumindest beim Superior-Typ durch Fotosynthese freigesetzter Sauerstoff wichtig war. Allerdings ist der Zeitpunkt, zu dem die Fotosynthese »erfunden« wurde, äußerst umstritten, somit stellt sich die Frage, wie ältere BIF entstanden sind, insbesondere die frühen des Algoma-Typs.

Durch UV-Strahlung kann Fe^{2+} in geringer Wassertiefe auch ohne die Beteiligung von Lebewesen oxidiert werden. Da es damals noch keine Ozonschicht gab, war diese besonders intensiv. Die zweiwertigen Ionen absorbieren ein Lichtquantum im UV-Bereich und geben dadurch ein Elektron ab. Dieses wird von H^+ aufgenommen, es entsteht elementarer Wasserstoff. Dieser Prozess lief ziemlich sicher in der obersten Wasserschicht ab, allerdings wird bezweifelt, ob dies mit der Sedimentation von Eisensilikaten und von Siderit mithalten kann, demnach wäre dies nur von geringer Bedeutung (Konhauser et al. 2007).

Siderit fällt im eisenreichen Wasser schon bei relativ reduzierten Bedingungen aus, wenn nur genug HCO_3^- vorhanden ist. Das Eisensilikat Greenalit kann entstehen, wenn sich Fe^{2+} mit amorphem Silikagel verbindet, was offensichtlich bei einer hohen Konzentration relativ leicht passiert (Konhauser et al. 2007, Wang et al. 2009).

Eine andere Möglichkeit wäre die direkte Oxidation des Eisens durch anoxygene phototrophe Bakterien. Diese Bakterien bilden Biomasse aus Kohlendioxid und Wasser, indem sie Licht als Energiequelle und zweiwertiges Eisen als Elektronenquelle nutzen, wobei sie es zu dreiwertigem oxidieren (Widdel et al. 1993, Ehrenreich & Widdel 1994, Konhauser et al. 2002, Weber et al. 2006, Emmerich 2013, Köhler et al. 2013). Es ist bekannt, dass sie effektiv große Mengen an Eisen ausfällen können. Da sie im Meer des Präkambriums perfekte Bedingungen gehabt hätten, ist zu vermuten, dass sie einen wichtigen Beitrag geleistet haben. Allerdings gibt es noch keinen direkten Beweis dafür, dass sie bereits im Archaikum existiert haben.

Bei den späteren BIF, als bereits Sauerstoff durch Fotosynthese gebildet wurde, könnten auch bestimmte aerobe Bakterien wichtig gewesen sein, die Fe^{2+} unter Verwendung von Sauerstoff oxidieren und so direkt zur Ausfällung von Eisenhydroxiden führen. Dabei sind sie deutlich schneller und effektiver als die abiotische Oxidation (Konhauser et al. 2002).

Ähnlich ungeklärt ist die Frage, wie die Bänderung entsteht (die nicht immer spektakulär ist, ◘ Abb. 5.11, ◘ Abb. 5.12). Nach einer Theorie geht sie auf Schwankungen in der hydrothermalen Aktivität zurück, was zu Änderungen in der Wasserzusammensetzung führt. Das könnte sich direkt auf die Ausfällung von amorphem Silikat und von Eisen auswirken oder indirekt über wechselnde Konzentrationen an Nährstoffen für die Mikroorganismen. Eine andere Möglichkeit wäre, dass es nur zu bestimmten Jahreszeiten zu einem starken Aufströmen von Fe^{2+}-reichem Wasser kam. In anderen Jahreszeiten überwog demnach die Sedimentation von Chert, etwa, indem die SiO_2-Konzentration in der obersten Wasserschicht durch Verdunstung anstieg. Eine weitere Möglichkeit ist eine saisonal schwankende Wassertemperatur und damit schwankende biologische Aktivität. Beispielsweise sind anoxygene fototrophe Bakterien bei 20–25 °C am aktivsten, bei höherer oder niedrigerer Temperatur weniger aktiv (Posth et al. 2008). Eine unkonventionelle Theorie (Wang et al. 2009) erklärt die feine Bänderung im kleinen Maßstab als einen internen, dynamisch sich selbst organisierenden Prozess. Dazu kann es kommen, wenn sich die ablaufenden chemischen Reaktionen selbst verstärken. Das ist der Fall, wenn ein Produkt der Reaktion zur weiteren Freisetzung des Edukts führt oder als Katalysator dienen kann. Das bewirkt, dass abwechselnd die eine (Ausfällung von Eisen) oder die andere Reaktion (Ausfällung von SiO_2) verstärkt wird.

Nach einer anderen unkonventionellen Theorie wurden BIF in tiefen Ozeanbecken durch Meeresströmungen abgelagert (Krapez et al. 2003, Pickard et al. 2004, Lascelles 2007). Demnach wurde das Eisen zunächst an hydrothermalen Quellen ausgefällt. Im Gegensatz zu heutigen Black Smokern (▶ Abschn. 4.15.1) soll beim Vermischen mit dem Meerwasser die Konzentration an gelöstem Fe^{2+} und SiO_2 so hoch gewesen sein, dass eine kolloide Suspension von wasserhaltigen Eisensilikaten entstand, zusammen mit Eisenhydroxiden und Eisenkarbonaten. Diese sedimentierten in der Nähe der Quelle, bis der Schlamm abrutschte und als Trübestrom in das tiefe Ozeanbecken strömte. Die feinsten Partikel wurden dabei im gesamten Becken verteilt. Bei

Kasten 5.2 Stromatolithen: Frühes Leben sorgte für Sauerstoff in der Atmosphäre

Die geologischen Befunde, aber auch Beobachtungen der Atmosphären unserer Nachbarplaneten legen die Vermutung nahe, dass die Erdatmosphäre nicht immer so reich an Sauerstoff war, wie sie es heute ist (Ries 2007, 2010). Doch so ganz frei von Sauerstoff wird auch die frühe Atmosphäre nicht gewesen sein. Die fotolytische Spaltung von Wasserdampf in Wasserstoff und Sauerstoff durch die Strahlung der Sonne kann geringe Spuren von Sauerstoff freigesetzt haben. Zumal, wenn der vergleichsweise leichte Wasserstoff das Schwerefeld der Erde verlassen kann, noch bevor er wieder mit dem Sauerstoff zu Wasser vereinigt wird. Dieser Prozess liefert auch eine gute Erklärung für die rund 0,13 % Sauerstoff, die in der Atmosphäre des Mars nachgewiesen wurden (Schultz 1993). Und dieser geringe Gehalt an Sauerstoff war vermutlich auch notwendig, um die frühen Phasen des Lebens durch Bildung einer Ozonschicht vor der erhöhten UV-Strahlung der noch jungen Sonne zu schützen. Vor vier bis 3,5 Milliarden Jahren war die UV-Strahlung der Sonne vermutlich vier- bis achtmal stärker als heute (Towe 1996).
Für den heute in unser Atmosphäre zu beobachtenden hohen Gehalt von Sauerstoff von rund 21 % ist aber eine »Erfindung« des Lebens verantwortlich, die Fotosynthese. Lebewesen können unter Verwendung von Sonnenlicht aus Kohlendioxid und Wasser den als Energiequelle dienenden Zucker herstellen. Sauerstoff wird dabei quasi als Abfallprodukt frei. Die Evolution von Sauerstoff produzierenden und Fotosynthese treibenden Cyanobakterien dürfte vermutlich eines der einschneidenden Ereignisse in der Geschichte des Lebens und der Erde gewesen sein. Sauerstoff ist ein potentes Oxidationsmittel, und seine massenhafte Freisetzung hat die chemischen Bedingungen auf der Erdoberfläche grundlegend verändert (Holland 2002). Damit wurden ganz andere Wege des Stoffwechsels ermöglicht. Keines der Lebewesen, welche diese Prozesse verwenden, hätte vor der Entwicklung der Cyanobakterien überleben können. Den genauen Zeitpunkt zu bestimmen, an dem in der Evolution die Fotosynthese »erfunden« und die Produktion von Sauerstoff aufgenommen wurde, ist mit einigen Problemen verbunden. Zum einen sind die Gesteine, die uns über diese ferne Zeit Auskunft geben, rar, und wenn sie überliefert wurden, dann sind sie nicht unverändert. Zum anderen sind Hinweise oft nicht eindeutig, es gibt auch einige alternative Prozesse, um die Ablagerungen zu erklären. Daher richtet sich das Hauptaugenmerk auf die frühesten Nachweise von Stromatolithen. Anfangs verblieb der Sauerstoff überwiegend durch Fällungsreaktionen in marinen Sedimenten. Ab wann und wie schnell der Sauerstoffgehalt dann auch in der Atmosphäre anstieg, ist eine weitere umstrittene Frage.
Stromatolithen sind fein laminierte biogene Karbonatgesteine (Abb. 5.10). In sogenannten »Algenmatten« lebende Mikroorganismen wie Cyanobakterien fällen im Wasser gelöste Stoffe aus, vorhandene Sedimentpartikel werden dabei zementiert. Die innere Struktur der sehr fein geschichteten Kalksteine oder Dolomite ist verschieden: flache, ebene Schichten, nach oben gewölbte Schichten oder mehrere gewölbte Schichtpakete nebeneinander (Säulenform). Die ersten Stromatolithen kennt man von der 3,45 Milliarden Jahre alten Warrawoona-Gruppe in Westaustralien (Lowe 1980), ähnlich alt sind die komplexen Stromatolithen aus der Swasiland-Supergruppe (Byerly et al. 1986). Aus demselben Zeitraum werden erste Hinweise auf freien Sauerstoff im Meerwasser gesehen (Hoashi et al. 2009). In rund drei Milliarden Jahre alten Sedimenten der Pongola-Supergruppe in Südafrika finden sich Stromatolithen mit einer großen Vielfalt an morphologischen Typen. Allerdings gibt es auch abiotische Erklärungsmodelle für stromatolithähnliche Strukturen (Grotzinger & Rothman 1996) und vielleicht wurden manche durch anoxische Bakterien abgelagert. Es ist daher fraglich, ob die ältesten, stromatolithähnlichen Strukturen wirklich auf die Anwesenheit von Cyanobakterien deuten. Das erste wirklich gesicherte Auftreten ist in 2,7 Milliarden Jahre alten Gesteinen (Brocks et al. 1999, Buick 2008) und spätestens vor 2,2 Milliarden Jahren muss sich die grundlegende Veränderung der Atmosphäre vollzogen haben, wie die ältesten erhaltenen roten Paläoböden zeigen (Beukes et al. 2002).

Abb. 5.10 Schnitt durch einen Stromatolithen aus dem Quartär, vom Natronsee in Tansania. © F. Neukirchen.

Abb. 5.11 Die Bänderung von BIF ist nicht immer spektakulär. Dieser Brocken liegt in der Wüste von Mauretanien. © Thomas Finkenbein.

der Diagenese zerfielen die wasserhaltigen Eisensilikate und es entstand die feine laminare Bänderung aus Chert und Eisenoxiden. Ein Argument dafür ist, dass in einem BIF in Australien Sedimente zwischengeschaltet sind, die als Turbidite interpretiert werden. Diese sollen bei einem gesunkenen Meeresspiegel vom Schelfrand abgerutscht sein.

Wie auch immer, schon bei der frühen Diagenese werden die ursprünglichen Eisenhydroxide ersetzt. Hämatit bildet sich durch eine einfache Entwässerung. Magnetit entsteht, indem ein Teil des Fe^{3+} wieder zu Fe^{2+} reduziert wird. Das können zum einen bestimmte anaerobe Mikroorganismen bewerkstelligen, zum anderen die gleichzeitig sedimentierten organischen Substanzen. Möglicherweise ging dabei sogar ein signifikanter Anteil des Eisens wieder in Lösung (Konhauser et al. 2005). Auch eine Oxidation von Siderit oder eine Reaktion von Siderit und Hämatit zu Magnetit ist denkbar. Außerdem kommt es zur Neubildung von weiteren Mineralen. Eine Datierung von Zirkon aus eingeschalteten Tuffen ergab, dass bei einem BIF der Hamersley Range (Australien) die Sedimentation 0,033 mm kompaktes Gestein pro Jahr betrug (Pickard 2002).

> Wer BIF in einer spektakulären Landschaft sehen will, sollte in Australien die Schluchten im Karijini-Nationalpark in der Hamersley Range besuchen.

Das Ergebnis ist ein BIF mit einem typischen Erzgrad von 25–30 % Fe, was noch gering ist. Alle BIF wurden später einer mehr oder weniger starken Metamorphose ausgesetzt und häufig kam es auch zu einer intensiven chemischen Verwitterung nahe der Erdoberfläche. Bei der Metamorphose können interessante Minerale entstehen, wie Amphibol-Asbest (▶ Kasten 7.4) oder der schimmernde Schmuckstein Tigerauge. Wirtschaftlich wichtig ist, dass es auch zu einer nachträglichen Anreicherung des Eisens kommen kann: Zum Beispiel enthalten hochgradige Zonen in der Hamersley Range bis zu 65 % Fe. Dabei wird SiO_2 abgeführt – was die Schichtmächtigkeit verringert und die Porosität erhöht –, aber auch zusätzliches Eisen zugeführt, sodass Goethit oder Siderit den Chert verdrängt. Typisch ist auch die Oxidation von Magnetit zu Hämatit, was als Martitisierung bezeichnet wird. Umstritten ist, ob die Anreicherung hauptsächlich bei intensiver chemischer Verwitterung vergleichbar mit Late-

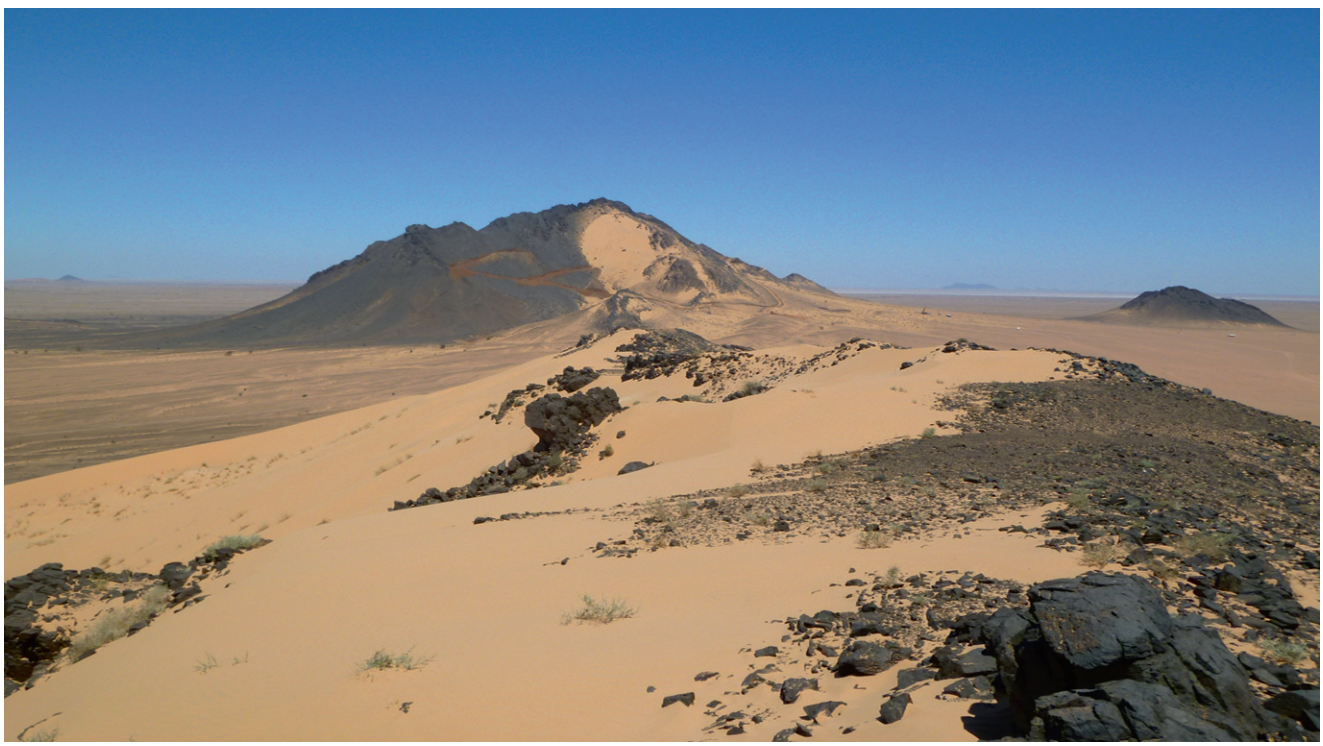


Abb. 5.12 In Mauretanien kommen die BIF als freistehende, von Wüstensand umgebene Berge (arabisch: Guelb) vor, wie zum Beispiel der Guelb BouDerga. © Thomas Finkenbein.

Kasten 5.3 Kursker Magnetanomalie

Bei Kursk (Russland) sollte man nicht versuchen, sich mit einem Kompass zu orientieren. Die stärkste Anomalie des Erdmagnetfelds, die Kursker Magnetanomalie (KMA), wird durch die weltweit größte Konzentration von Bändereisenerzen im von jüngeren Sedimenten überdeckten präkambrischen Kraton ausgelöst. Die BIF entstanden in vier unterschiedlichen Zeitspannen. Die ältesten (Oboyan-Gruppe, 3150 Mio. Jahre) befinden sich in hochgradig metamorphen Gneisen und sind stark umgewandelt. Es folgen BIF in einem Grünsteingürtel aus dem mittleren Archaikum (3150 bis 2500 Mio. Jahre, Mikhailovka-Gruppe). Am größten und mit dem höchsten Erzgrad sind die BIF der paläoproterozoischen Kursk-Gruppe (2500 bis 2300 Mio. Jahre), weitere etwas jüngere folgen über einer Diskordanz in der Oskol-Gruppe. Einige Vorkommen wurden während der Metamorphose und durch lateritische Verwitterung zu hochgradigen Erzen angereichert (Belykh et al. 2007), das in mehreren großen Tagebauen gefördert wird.
Die in der Region vorhandene Eisenmenge ist enorm, aber nur ein kleiner Teil ist wirtschaftlich förderbar.

riten (▶ Abschn. 5.11) passiert (Morris 1985, 2002) oder durch hydrothermale Lösungen während der Metamorphose (Taylor et al. 2001, 2002).

Vor etwas mehr als 1,8 Milliarden Jahren hörte weltweit die Sedimentation von BIF auf. Das könnte daran liegen, dass zu diesem Zeitpunkt auch das Wasser der Tiefsee bereits Sauerstoff enthielt und der Gehalt an gelöstem Eisen im Meerwasser entsprechend gering war. Nach der klassischen Theorie war das ein gradueller Prozess, aber auch der Einschlag eines Meteoriten könnte der Grund gewesen sein (▶ Kasten 5.4). Allerdings gibt es auch Hinweise, dass die Ozeane noch immer weitgehend sauerstofffrei und eisenreich waren (Poulton et al. 2010). Demnach bildete sich jedoch in mittlerer Wassertiefe, zwischen dem sauerstoffreichen Oberflächenwasser und dem anoxischen und eisenreichen Wasser der Tiefsee, eine weitere Schicht aus, die anoxisch und H_2S-reich (euxinisch) war (siehe auch ▶ Abschn. 5.1). Diese Schicht kam in einem mindestens 100 km breiten Streifen entlang der Küsten vor und bewirkte, dass aufströmendes Fe^{2+} als Pyrit ausgefällt und in Tonsteinen abgelagert wurde. Somit wären sulfatreduzierende Bakterien für den plötzlichen Wechsel verantwortlich. Die euxinische Zone entsteht, wenn mehr als doppelt so viel H_2S gebildet wie gelöstes Fe^{2+} zugeführt wird, denn dann bleibt nach der Fällung von FeS_2 überschüssiges H_2S übrig.

Noch ein weiterer Faktor könnte eine Rolle spielen: Nach Wang et al. (2009) wird bei der hydrothermalen Alteration von Komatiit (▶ Abschn. 3.4) am Meeresboden besonders viel Eisen und Silizium ausgelaugt, während die Alteration von Basalt zu hydrothermalen Fluiden mit deutlich geringerem Eisengehalt führt. Dieses ultrabasische Vulkangestein war im Archaikum häufig und wurde später immer seltener gebildet. Da die ozeanische Kruste ständig durch Subduktion und Neubildung erneuert wird, hat das möglicherweise die Hydrothermalsysteme verändert und den Eintrag von Eisen ins Meer verringert. Eigentlich war nach dem schwerwiegenden Ereignis vor rund 1,8 Milliarden Jahren die Entstehung von BIF unmöglich. Die jüngeren BIF vom Rapitan-Typ konnten nur entstehen, als es während des Snowball-Earth-Szenarios (▶ Kasten 5.5) kurzfristig zu einem zumindest teilweise anoxischen Ozean kam. In den oxidierten Ozeanen des Phanerozoikums konnten hingegen nur die anschließend besprochenen Eisenoolithe oder direkt an einer heißen Quelle die hydrothermalen Eisenlagerstätten vom Lahn-Dill-Typ (▶ Abschn. 4.18) entstehen.

Kasten 5.4 Beendete ein Meteoriteneinschlag die Bildung der BIF?

Der Grund für das abrupte Ende der Entstehung von Bändereisenerzen war bisher rätselhaft. Einen Hinweis könnten die BIF am Oberen See in Kanada und den USA geben. Dort werden die gebänderten Erze von Ablagerungen überlagert, die man jetzt als Auswurfmassen des Sudbury-Impakts erkannt hat. Dieser Einschlag erfolgte vor rund 1,85 Milliarden Jahren und hinterließ einen Krater von mindestens 200 km Durchmesser – der zweitgrößte bisher bekannte auf der Erde. Dieser Einschlag hat demnach wohl nicht nur die reichsten Nickellagerstätten der Erde beschert (▶ Abschn. 3.3.5), sondern möglicherweise auch direkt mit dem Ende der gebänderten Erze zu tun. Der Ozean damals hatte vermutlich eine dünne sauerstoffhaltige Oberflächenschicht, während das tiefere Wasser quasi sauerstofffrei war. Schlägt ein rund 10 km durchmessender Asteroid in 1000 m tiefes Wasser, so würden Modellrechnungen zufolge an der Einschlagstelle rund 1000 m hohe Tsunamis entstehen. In 3000 km Entfernung wären sie immer noch über 100 m hoch. Diese Wellen, zusammen mit den auf den Impakt folgenden untermeerischen Rutschungen und weiteren Impaktfolgen, hätten den präkambrischen Ozean regelrecht umgerührt. Da damals alle Kontinentalmassen in einem Superkontinent vereint waren, konnten sich die Wellen über einen großen Ozean auch weitgehend ungestört ausbreiten. Der durchmischte Ozean enthielt jetzt auch in den tieferen Lagen genug Sauerstoff, um alles zweiwertige Eisen rechtzeitig aus dem Verkehr zu ziehen und als dreiwertiges Eisen in den Sedimenten abzulagern, bevor es durch Meeresströmungen in die Bildungsgebiete der gebänderten Eisenerze transportiert werden konnte (Slack & Cannon 2009).

Kasten 5.5 Snowball Earth

Im Neoproterozoikum hat es vor etwa 650 und etwa 700 Millionen Jahren vor heute offensichtlich zwei Eiszeiten gegeben, im Vergleich zu denen die Eiszeiten des Quartärs fast gemütlich warm erscheinen – die Erde war ganz oder zumindest weitgehend mit Eis bedeckt und sah aus wie ein riesiger Schneeball (Hoffman & Schrag 2002). Aus dem Neoproterozoikum sind Gletschersedimente von mehreren Eiszeiten bekannt, aber bei diesen beiden, der Sturischen und der Marinoischen Eiszeit, muss die Vereisung am extremsten gewesen sein. Paläomagnetische Daten hatten nämlich ergeben, dass Gletschersedimente zum Teil in der Nähe des Äquators abgelagert wurden, wo die Gletscher bis an die Küsten gereicht haben müssen. Der zweite Punkt wird durch sogenannte Dropstones bewiesen: Eisberge können große Steine in Meeren fallen lassen, in denen sonst nur feine Sedimente abgelagert werden. Der erste Punkt ergab sich aus einer Untersuchung von detritischem Hämatit. Dieser ist schwach magnetisch und die Körner orientieren sich bei der Ablagerung bevorzugt in Richtung der Feldlinien des Erdmagnetfelds. Daraus kann statistisch die geografische Breite ermittelt werden. Das versuchte man weltweit an unterschiedlichen Vorkommen, und wo es möglich war, kam man fast immer auf tropische oder subtropische Breiten. Eine weitere Besonderheit ist, dass diese Gletschersedimente fast immer direkt mit Karbonaten überlagert werden, was einen schnellen Wechsel zurück zu einem warmen Klima anzeigt. Und schließlich kommen zusammen mit den Gletschersedimenten auch Bändereisenerze vor, die ersten nach einer Unterbrechung von 1,5 Milliarden Jahren und die letzten der Erdgeschichte.

Die Ursache für dieses Szenario könnte gewesen sein, dass sich die Kontinente alle in tropischen und subtropischen Breiten befunden haben. Das erhöht die Albedo, also die Reflexion von Sonnenlicht, außerdem verändern sich die Windsysteme. Möglicherweise hat zusätzlich die intensive tropische Verwitterung auf allen Kontinenten eine Abnahme des CO_2-Gehalts der Atmosphäre bewirkt. All diese Effekte führten zu einem kühleren Klima. An den polnahen Rändern entstanden große Gletscher, was die Albedo weiter senkte. Das führte offensichtlich relativ schnell zur sich selbst verstärkenden »Albedo-Katastrophe«. Die Temperatur fiel schlagartig auf extreme Minustemperaturen und Eis breitete sich über die gesamte Oberfläche aus. Das isolierte die Ozeane zumindest teilweise von der Atmosphäre und könnte Meeresströmungen stillgelegt haben. Dadurch entwickelten sich in den Ozeanen anoxische Zonen, in denen sich im Wasser Fe^{2+} anreichern konnte. Das wurde gegen Ende der Vereisung oxidiert und bildete die BIF vom Rapitan-Typ.
Einen komplett vereisten Planeten wieder aufzutauen, ist wegen der hohen Albedo gar nicht so einfach. Vermutlich stieg aber der CO_2-Gehalt der Atmosphäre auf einen extremen Wert (Vulkane gab es weiterhin, aber wichtige CO_2-Senken waren durch das Eis stillgelegt), was die Temperatur wieder ansteigen ließ. Sobald das Eis zu schmelzen begann und die Albedo sank, kam es zu einem schnellen Wechsel zu einem heißen Treibhausklima. Möglicherweise folgte die nächste Vereisung, sobald der CO_2-Gehalt der Atmosphäre wieder gesunken war. Ob wirklich die gesamte Erde vereist war, ist allerdings umstritten. So gibt es Sedimente, die dafür sprechen, dass die Meere zumindest teilweise eisfrei waren (Allen & Etienne 2008).

5.3 Eisenoolithe

Oolithische Eisenerze sind Ablagerungen seichter Inlandsmeere oder Lagunen, meist wechsellagernd mit mergelig-tonigen Sedimenten (◘ Abb. 5.13). Andere gängige Bezeichnungen sind **Minette** (in Lothringen) oder **Clinton** (nach einem Vorkommen in New York, USA). Im Englischen werden sie oft auch »*iron stone*« genannt, im Deutschen manchmal »Eisenrogenstein«. In Mitteleuropa sind Eisenoolithe aus dem Jura weit verbreitet, die nordamerikanischen entstanden im Paläozoikum. Mächtigkeiten bis zu 30 m und Ausdehnungen bis 150 km können vorkommen.

Der Name Oolith bedeutet Eierstein, aus griech. ᾠόν, *oon*, »Ei« und λίθος, *lithos*, »Stein«. Charakteristisch für diese Eisenerze sind die sogenannten Ooide oder Onkoide, kugelige bis ovale Körner aus konzentrischen Anwachsschalen um einen Fremdkörper. Diese bestehen aus den Mineralen Hämatit, Siderit, dem eisenreichen Schichtsilikat Chamosit und aus Eisenhydroxiden (Limonit). Neben rundlichen gibt es auch zerbrochene und wieder ummantelte Ooide, die zusammen mit Kreuz- und Schrägschichtung auf bewegtes Wasser bei der Bildung dieser sedimentären Strukturen hindeuten. Onkoide haben eine etwas andere Bildungsweise. Sie sind unregelmäßiger geformt als die Ooide und oft auch größer als diese. Sie sind das Produkt biogener Ausfällungen von Algen. Die Eisenoolithe werden in der Regel von einer reichen Fauna an Fossilien begleitet, die meist eine Eisenmetasomatose zeigen.

Abb. 5.13 Oolithisches Eisenerz. Clinton, Oneida County (New York, USA). © F. Neukirchen / Mineralogische Sammlungen der TU Berlin.

Oolithischer Kalkstein, ein chemisches Sediment, ist eine typische Ablagerung in flachen Lagunen. Wenn das Wasser durch Evaporation an Karbonat gesättigt ist, fällt dieses als Aragonit oder Kalzit an suspendierten Kristallisationskeimen wie feinem Sand oder Bruchstücken von Muschelschalen aus. Die Partikel sinken ab einem bestimmten Gewicht auf den Grund. Bei der von Wellen verursachten Bewegung werden sie zu Kügelchen gerollt.

Auch bei diesen Lagerstätten gibt es Hinweise auf die Beteiligung der Diagenese bei ihrer Bildung, was zu gegensätzlichen Theorien über ihre Bildung geführt hat. Nach einer kam es in einem oolithischen Kalkstein zur diagenetischen Verdrängung des Karbonats durch Eisenminerale (Kimberley 1980, Sorby 1857). Es spricht aber einiges für eine synsedimentäre Zufuhr der eisenhaltigen Lösungen und chemische oder biochemische Ausfällung (Dahanayake & Krumbein 1986). Auch wenn rezent keine Bildungen dieser Art bekannt sind, konnten doch im Nigerdelta in rund 10 m Wassertiefe Pellets aus Goethit und in größerer Tiefe Sedimente aus dem eisenreichen Schichtsilikat Chamosit nachgewiesen werden (Porrenga 1967). Das zeigt, dass zumindest vergleichbare Bildungen auch synsedimentär möglich sind.

Woher können aber die eisenhaltigen Lösungen stammen, die für die Bildung der Eisenerze nötig waren? Das Beispiel des Niger mag auf die richtige Fährte führen. Man nimmt an, dass langsam fließende Ströme in tropisch-verwitterten, mit reicher Vegetation versehenen Landschaften in die Lagunen mündeten, deren Wässer reichlich Huminsäuren und organische Substanz mit sich führten. In den sauren, moorigen Wässern kann Eisen auch bei positivem Eh als Fe^{2+} vorliegen und ist damit wasserlöslich (◘ Abb. 5.14). Außerdem kann es in kolloidaler Form an organische Substanz gebunden transportiert werden. An der Mündung würde sich der pH-Wert erhöhen und eine Ausflockung und Ausfällung des Eisens erfolgen (Harder 1989). Eine erste Anreicherung in lateritischen Böden (▶ Abschn. 5.11) dürfte ebenfalls eine Rolle spielen.

Heute ist die wirtschaftliche Bedeutung oolithischer Eisenerze aufgrund ihres durchweg niedrigen Eisengehalts, aber auch wegen ihres hohen Gehalts an unerwünschten Elementen wie Phosphor, Aluminium und SiO_2 gering. Geschichtlich betrachtet hatten oolithische Eisenerzlagerstätten jedoch eine große Bedeutung. Das gilt besonders für die Minettelagerstätte im Süden Luxemburgs und Lothringens. Sie war mit ihren geschätzten sechs Milliarden Tonnen Erz einer der Gründe, warum die Region im 19. und 20. Jahrhundert zwischen Frankreich und dem Deutschen Reich umkämpft war. Der Name Minette ist eigentlich irreführend, bedeutet dieses französische Diminutiv doch eigentlich so viel wie »kleines Bergwerk« oder »kleine Mine«, was sich auf den geringen Erzgrad von 20–30 % bezieht. Insgesamt war die Region Lothringen jedoch 1919 mit jährlich geförderten 41 Millionen Tonnen Erz der zweitgrößte Eisenerzproduzent der Welt (van de Kerkhof 2002). Nach 1960 fiel die Produktion aber stetig, unter anderem wegen der Konkurrenz höherwertigen Erzes aus Übersee. Die letzten Gruben schlossen

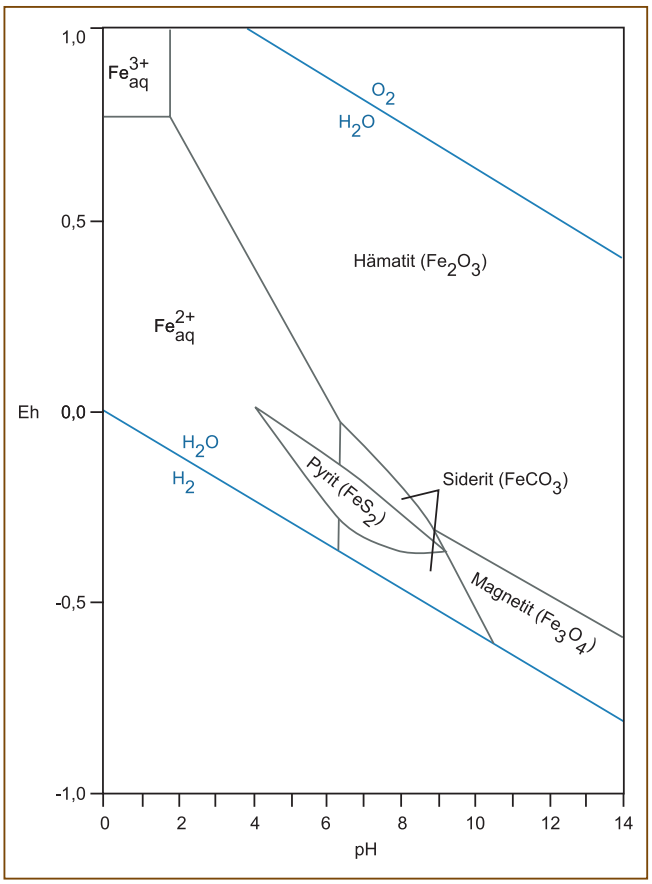


Abb. 5.14 Die Stabilität von Eisenmineralen und gelöstem Eisen in Abhängigkeit von pH und Eh (bei 25 °C, 1 bar, 10–6 mol/l Fe, 10–6 mol/l S, 1 mol/l HCO_3^-). Die Stabilitätsfelder von Siderit und Pyrit sind deutlich größer, wenn die Konzentration von HCO_3^- beziehungsweise S erhöht wird. Nach Garrels & Christ 1965.

1981 auf luxemburgischer Seite und 1997 im französischen Lothringen. Ähnliche kleinere Vorkommen gibt es beispielsweise an der Porta Westfalica (▶ Kasten 5.6), in Oberfranken, Baden-Württemberg und im Schweizer Jura (»Doggererz«).

Eng verwandt mit Eisenoolithen sind die kreidezeitlichen sogenannten **Trümmererze** (◘ Abb. 5.15) im Raum Salzgitter, bei

Abb. 5.15 Trümmererz von Peine (Niedersachsen) aus der oberen Kreide. © F. Neukirchen / Mineralogische Sammlungen der TU Berlin.

Kasten 5.6 Bergbau auf Eisenerz und Rohstoff für den Straßenbau

Am Nordhang des Wesergebirges bei Porta Westfalica werden bereits seit 1883 oolithisches Eisenerz und Kalkstein im oberjurassischen Korallenoolith gewonnen, seit 1935 in der heutigen Verbundgrube Wohlverwahrt-Nammen. Die Zusammensetzung des Erzes in den eisenreichen Ober- und Unterflözen beträgt 13–15 % Fe, 33–36 % CaO, 9–11 % SiO_2 und 0,18–% P_2O_5. Das Erz war aufgrund seines Gehalts an Karbonat als kalkiger Zuschlagstoff für die Hütten des Ruhrgebiets und für die Zementindustrie bestimmt. Im Zeitraum von 1934 bis 1966 wurden in der Grube Wohlverwahrt-Nammen rund 17,8 Millionen Tonnen Erz aus dem Klippenflöz gefördert, wobei die maximale Jahresförderung bei maximal einer Million Tonnen lag und noch 1966 bei 473 947 t, was damals knapp 5 % der westdeutschen Eisenerzförderung entsprach. Damit trug die Grube wesentlich zur Versorgung der Hütten mit kalkigem Zuschlagstoff bei (Barbara Rohstoffbetriebe 1991). Seit 1987 bis heute werden im sogenannten Versatzbergbau Festgesteine für den Verkehrswegebau gewonnen. Dabei wird der Rohstoff im weitgehend mechanisierten Untertagebetrieb in rund 9 m breiten, 15–17 m hohen und bis zu 600 m langen Abbaukammern durch Bohren und Sprengen abgebaut, die mit der Schichtung 18 ° nach NNE einfallen. Das gewonnene Material wird anschließend gleislos mit LKWs zu über Tage gelegenen Aufbereitungsanlagen transportiert. Jährlich werden je nach Nachfrage 400 000–500 000 t gefördert. Der Abbau findet im Kammerpfeilerbau (▶ Abschn. 1.11) statt, seit 1987 werden Reststoffe aus der Rauchgasreinigung oder etwa Altsande, die beim Sandstrahlen anfallen, als Versatz in die ausgeerzte Grube eingebracht. Die teilweise enormen Hohlräume, die man auch im benachbarten Besucherbergwerk Kleinenbremen besichtigen kann, könnten auch andere Nachnutzungen ermöglichen. Besonders in den Zeiten der Energiewende wird dabei über ein unterirdisches Pumpspeicherwerk nachgedacht (Anonymus 2011).

denen aber klastischer Goethit im festen Zustand angeschwemmt wurde. Es handelte sich um die wichtigste deutsche Eisenerzlagerstätte. Der Bergbau wurde 1982 eingestellt, im Schacht Konrad ist ein Endlager für schwach- und mittelradioaktive Abfälle geplant. Die erst 1942 gegründete Stadt Salzgitter ist noch heute ein wichtiger Stahlproduzent.

5.4 Bohnerz

Bohnerze sind millimeter- bis zentimetergroße Konkretionen aus Limonit, die entfernt an Kaffeebohnen erinnern (◘ Abb. 5.16). Sie sind manchmal in Höhlen und anderen Karsthohlräumen zu finden, wo sie in Lehm eingebettet regelrechte Nester bilden können. Bisweilen ist der Lehm auch ausgewaschen. Limonit (Brauneisenstein) stellt kein eigenes Mineral dar, sondern ist ein Gemisch aus verschiedenen Eisenhydroxiden wie Lepidokrokit und Goethit. Die unregelmäßig geformten und konzentrisch aufgebauten Knollen können auch hohl sein und eventuell Fossilien beherbergen. Ihre Entstehung wird auf die Lösung von Eisen während einer Phase intensiver tropischer Verwitterung zurückgeführt (siehe auch ▶ Abschn. 5.11). Saure Wässer transportieren das gelöste Eisen bis in kalkhaltige Bereiche. Hier wird das gelöste Eisen aufgrund der Änderung des pH-Wertes wieder ausgefällt. Heute sind sie bedeutungslos, doch bis ins 19. Jahrhundert deckten sie in einigen Regionen, zum Beispiel in Südwestdeutschland und in der Schweiz, einen bedeutenden Teil des Eisenbedarfs.

Abb. 5.16 Bohnerz aus dem Schweizer Jura. © F. Neukirchen.

5.5 Sedimentäre Manganlagerstätten

Oolithische Manganerze spielen heute eine größere wirtschaftliche Rolle als die entsprechenden Eisenerze. Hier sind besonders die oligozänen Vorkommen am Schwarzen Meer, in der Süd-Ukraine bei Nikopol zu nennen (Schwarzmeer-Typ). Das Manganflöz erreicht eine Mächtigkeit von 4,5 m bei einer lateralen Ausdehnung von bis zu 250 km. Zusammengesetzt wird es hauptsächlich aus den Manganerzen Psilomelan und Pyrolusit, die beckenwärts in Rhodochrosit ($MnCO_3$) übergehen. Es befindet sich in Sedimenten einer transgressiven Serie (steigender Meeresspiegel): Über verwittertem Kristallin mit Paläoboden folgen kohleführende Seesedimente. Darüber liegen Sande (mit Glaukonit), der Manganhorizont und abschließend klastische marine Sedimente. Ähnliche Lagerstätten sind Tschiaturi in Georgien und Groote Eylandt (Nordaustralien).

Die Bildung dieser Ablagerungen wird parallel zu der Entstehung der Eisenoolithe durch den Eintrag manganhaltiger Verwitterungslösungen in ein Meeresbecken gesehen. Dabei stellt sich das Problem, dass Eisen vorher abgetrennt werden muss. In der Erdkruste sind Mangan und Eisen ungefähr in dem Verhältnis 1:50 vorhanden, und ihr geochemisches Verhalten ist unter

Oberflächenbedingungen sehr ähnlich. Mn^{2+} ist sehr gut löslich, im Gegensatz zu Mn^{3+} und Mn^{4+}. Das Stabilitätsfeld von Mn^{2+} in Abhängigkeit von Eh und pH ist etwas größer als das von Fe^{2+}, was der Grund sein dürfte, dass Eisen als Erstes ausgefällt wird.

Auch in tiefem Meerwasser können Manganlagerstätten entstehen. Bei diesen handelt es sich meist um dunkle erdige Massen mit Manganoxiden (»Umber«, »Wad«). Im Schwarzen Meer passiert das rezent in einer Zone westlich der Krim. Eine Meeresströmung bringt hier anoxisches (euxinisches) Tiefenwasser (siehe auch ▶ Abschn. 5.1) auf den Schelf, das Mangan fällt beim Vermischen mit sauerstoffreichem Wasser aus. Das Tiefenwasser ist eisenarm, da zuvor bereits Pyrit ausgefällt wurde. Auch aus dem Roten Meer ist manganreicher Schlamm bekannt. Entsprechende Ablagerungen sind häufig in den Sedimenten von Ophiolithkomplexen (▶ Kasten 3.7) zu finden. Häufig sind sie in der weiteren Umgebung von VMS-Lagerstätten (▶ Abschn. 4.16) und werden dann als distales exhalatives Produkt der heißen Quellen angesehen. Wesentlich größere Vorkommen sind im Präkambrium im Zusammenhang mit Bändereisenerzen entstanden, üblicherweise in einiger Entfernung beziehungsweise etwas höher in der Stratigrafie. Besonders wichtig ist das Kalahari-Erzfeld der Transvaal-Sedimente in Südafrika, weitere große Vorkommen gibt es in Minas Gerais (Brasilien), Indien, Ghana und Gabun. Häufig sind sie metamorph umgewandelt und deformiert.

5.6 Manganknollen

Man kann es sich kaum vorstellen, wenn man diese etwas unscheinbaren schwarzbraunen, kartoffelgroßen Gebilde sieht. Aber die Manganknollen haben in den 1970er- und 1980er-Jahren so manche Fantasie beflügelt. Sie haben es im wahrsten Sinn des Wortes »in sich«. Rund 20–40 % der Knolle bestehen aus Mangan, dazu kommen noch jeweils knappe 0,2–1% Kupfer, Nickel und Kobalt. Auch die Gehalte an seltenen Metallen sind erhöht. Eisen macht etwa 15 % aus, außerdem enthalten sie etwas Aluminium. Der Rest ist Material verschiedener Tiefseesedimente wie Ton und Quarz (Cronan 2000). Sie kommen in fast allen Ozeanen und in verschiedenen Tiefen vor, manchmal sogar in Süßwasserseen wie dem Lake George in New York (Schoettle & Friedmann 1971). Hauptsächlich finden sie sich aber in der Tiefsee, besonders im Pazifik in einem Gürtel, der sich von Mexiko bis ungefähr nach Hawaii zieht und Clarion-Bruchzone genannt wird, sowie im Indischen Ozean. An Tiefseebergen, in einer Wassertiefe zwischen 1000 und 2500 m, sind kobaltreiche Krusten bekannt. Entdeckt wurden die Knollen schon 1868 in der Karasee. Durch die Expedition der HMS *Challenger* in den Jahren 1872 bis 1876 erkannte man, dass diese Ablagerungen in weiten Teilen der Meere zu finden sind.

Wie kommen eigentlich Mangan und die anderen Metalle in die Knollen? Diese Frage ist durchaus nicht trivial, wenn man bedenkt, dass Mangan nur in sehr geringen Mengen im Meerwasser zu finden ist. Es gibt aber einige Wege, wie es angereichert werden kann. So kann zum Beispiel in die kalkigen Schalen vieler mariner Lebewesen auch ein geringer Teil an Mangan und anderen Elementen eingebaut werden. Sterben diese Lebewesen und ihre Schalen sinken unter die Karbonat-Kompensationstiefe (CCD), werden die karbonatischen Schalen aufgelöst und die darin enthalten Elemente gelangen ins Meerwasser. Treffen die so angereicherten Tiefenwässer auf sauerstoffreiche Tiefenwässer, so werden die darin gelösten Elemente wie Eisen, Nickel, Mangan oder Kobalt oxidiert und fallen aus (Crerar & Barnes 1974). Es gibt Hinweise, dass auch Mikroorganismen beteiligt sind, deren Biofilme als Keime dienen (Wang & Müller 2009, Wang et al. 2009). Das Wachstum der Knollen ist extrem langsam, nur wenige Millimeter pro Millionen Jahre.

Waren die Manganknollen lange Zeit eine höchstens wissenschaftlich interessante Ablagerung in fast unerreichbaren Tiefen, so änderte sich das ab den 1960er-Jahren deutlich. Aufgeschreckt durch die Prognosen des Club of Rome und die Erdölkrise begannen viele Menschen, auch die Endlichkeit anderer wichtiger Ressourcen zu erkennen. Um den bei einer Verknappung zu befürchtenden Preisanstieg zu umgehen, waren dringend neue Vorkommen zu erkunden. Und was lag näher, als die Suche nicht nur an Land, sondern auch auf die weiten Flächen der Ozeane auszudehnen? Dabei kamen die merkwürdigen Funde nach fast 100 Jahren wieder zu neuen Ehren. In der folgenden Zeit wurden immer neue Pläne zur Erkundung und zum Abbau der Schätze am Meeresgrund geschmiedet und wieder verworfen (siehe auch ▶ Kasten 5.7). Doch fallende Rohstoffpreise und die Entdeckung großer Lagerstätten an Land machten den teuren Unterwasserbergbau zunehmend unrentabel und ungeklärte Umweltprobleme belasteten die Pläne zusätzlich, sodass oftmals sogar praxistaugliche Technologien in den Schubladen verschwanden.

Der Goldgräberstimmung auf den Meeren ist eine gewisse Ernüchterung gefolgt und mittlerweile sind die Meere kein rechtsfreier Raum mehr. Über die Auflagen, welche die rohstoffhungrigen Industrienationen zu erfüllen haben, wacht seit 1994 eine eigens geschaffene Behörde der Vereinten Nationen, die International Seabed Authority (ISA) mit Sitz in Kingston, Jamaika, und mit einer Seerechtskonvention (UNCLOS, United Nations Convention on the Law of the Sea) sollen Streitigkeiten vermieden werden, wem die Bodenschätze auf dem Meeresgrund eigentlich gehörten und wer sie letztlich ausbeuten darf. Damit muss jeder, der außerhalb einer 200-Meilen-Zone Tiefseebergbau betreiben will, dies bei der zuständigen Meeresbehörde anmelden und eine entsprechende Lizenz beantragen, entschieden wird auf der Grundlage eines 2000 verabschiedeten Tiefseebergbaukodexes. Leider gibt es wie immer auch Spielverderber, denn die UN-Konvention und die Meeresbehörde sind, streng gesehen, nur für Staaten zuständig, welche die Konvention auch unterzeichnet haben. Und da ist es schon ärgerlich, wenn große Global Player wie die Vereinigten Staaten zu den Nicht-Unterzeichnern gehören. Die ISA hat bereits an unterschiedliche Partner in den Unterzeichnerländern Lizenzgebiete vergeben. Die beiden deutschen Claims liegen im Manganknollengürtel der Clarion-Bruchzone, sie umfassen zusammen rund 75 000 km^2 und sind damit größer als die Bundesländer Niedersachsen und Schleswig-Holstein zusammen. Die Bundesrepublik hat dort das alleinige Recht, 15 Jahre lang den Bestand der Manganknollen zu erfassen (Lohmann & Podbregar 2012, Seidler 2012).

Doch so verlockend die Vorstellungen auch sind, große Mengen interessanter Rohstoffe wie die »Kartoffeln« einfach auflesen

zu können, die große Meerestiefe, in der sich die Manganknollen finden, stellt die Rohstoffsucher vor einige Probleme. Im Jahr 1978 hat bereits ein Konsortium mit der Bezeichnung Ocean Management Incorporation (OMI) unter der Leitung der früheren Preussag rund 800 t Manganknollen aus dem Pazifischen Ozean an die Oberfläche gebracht. Bei dem Testabbau kamen sowohl das Airlift-Verfahren als auch hydraulische Vertikalpumpen zum Einsatz und es zeigte sich, dass sie für den Unterwasserbergbau aus großen Tiefen durchaus geeignet sind. Dennoch ist der Bergbau in so großen Meerestiefen kostspielig, und der Abbau der Knollen lohnt sich nur, wenn sie bestimmte Gehalte an Kupfer, Kobalt und Nickel enthalten und wenn mindestens 5–10 kg Manganknollen auf 1 m² Meeresboden liegen. Pro Einheit aus Schiff oder Plattform mit dazugehörigem Sammler müssen laut Universität Hannover pro Tag mindestens 5000 t gefördert werden, um ohne Verluste zu arbeiten (Lohmann & Podbregar 2012).

Für eine so große Menge an Knollen müssen aber auch in sehr guten Feldern weite Gebiete des Meeresbodens abgesammelt werden. Dabei werden auch große Mengen des Sediments bewegt. Und genau hier beginnen die Probleme. Wenn das Sediment mit den Knollen an die Oberfläche kommt, ist es unerwünscht. Zum einen belastet es die Pumpen, die diesen unerwünschten Ballast mit heraufpumpen müssen. Außerdem müssten die Manganknollen dann von dem anhaftenden Sediment getrennt werden, denn schließlich will man ja Manganknollen laden und nicht nutzlose Tiefseesedimente.

Diese Sedimente stellen auch in anderer Hinsicht noch ein Problem dar. Denn die kalten und lichtlosen Tiefen der Meere sind nicht so lebensfeindlich, wie es uns bei 3 °C, der ewigen Dunkelheit und dem dort herrschenden enormen Wasserdruck erscheinen mag. Und sie sind nicht bar jeglichen Lebens. Im Gegenteil, eine Vielzahl von Organismen hat sich an die dort herrschenden Bedingungen hervorragend angepasst. Sesshafte Wesen wie Schwämme, Anemonen, Borstenwürmer und Seelilien gehören ebenso dazu wie Tintenfische, Krebse oder Seegurken. Und all diese Lebewesen wären durch die Förderung der Manganknollen mehr oder weniger stark betroffen. Ganz zu schweigen von den Lebewesen in höheren Regionen der Wassersäule, in die die geförderten Sedimente abgeladen würden. Immense Sedimentfahnen würden im Fall der Fälle von den Sammelschiffen oder Plattformen weit ins Meer hineinreichen. Die dadurch verursachten chemischen Veränderungen, etwa durch die im Porenwasser der Sedimente gelösten Stoffe, können unter anderem den Sauerstoff im Wasser verbrauchen und so zu lokaler Sauerstoffarmut und daraus resultierender Abwanderung oder zum Absterben von Meereslebewesen führen. Die feinen Schlammpartikel könnten auch Fischkiemen oder Filtrierapparate der Lebewesen im Meer beeinträchtigen. Noch dazu haben die Menschen kaum einen Schimmer, was und wer da unten eigentlich genau lebt oder wie schnell sich die Ökosysteme nach einer so tief greifenden Veränderung wie dem Fördern der Knollen wieder erholen würden. Um das zu ändern, wurde in den 1980er-Jahren der Forschungsverbund TUSCH (Tiefsee-Umweltschutz) gegründet. Eines der wichtigsten Experimente zur Klärung der Folgen des Tiefseebergbaus war das DISCOLL-Experiment (Disturbance and Recolonisation Experiment), in dessen Rahmen das Forschungsschiff *Sonne* die Lebensgemeinschaften der Manganknollenfelder des Peru-Beckens untersuchte. Dabei fanden sich sogar auf den Knollen selbst Bryozoen (Moostierchen) und andere benthische Lebewesen. Nachdem der Istzustand des dortigen Ökosystems festgestellt worden war, wurde ein 3,5 km großes Gebiet mit einem 8 m breiten Pflug umgegraben, um Tiefseebergbau zu simulieren. Zusammen mit dem dabei aufgewirbelten Sediment war ein rund 20 km² großes Gebiet direkt oder indirekt von den Aktivitäten betroffen. Wie sich zeigte, waren die unmittelbaren Folgen zwar verheerend, aber im Laufe der folgenden sieben Jahre wanderten viele der ursprünglichen Arten wieder in die veränderten Gebiete ein. Weil die Manganknollen untergepflügt waren (und im realen Bergbaufall würden sie ja

Kasten 5.7 Glomar Explorer

Während das Manganknollenfieber in den späten 1960er- und beginnenden 1970er-Jahren grassierte, gab es durchaus auch Forschungsprojekte, deren eigentliches Ziel ganz andere Schätze bildeten. Darunter fällt auch das Azorian-Projekt (auch als Projekt Jennifer bekannt). Die CIA war an den Milliardär Howard Hughes herangetreten, der eine Firma namens Global Marine, Inc. besaß, die verschiedene Schiffe zum Abbau mariner Ressourcen betrieb. 1971 baute Global Marine die Glomar Explorer, die vor Hawaii nach Manganknollen suchen und diese im Rahmen eines Testbetriebs auch fördern sollte. Doch dieser Plan, der so schön in die Zeit passte, war in Wirklichkeit nur Tarnung. Das Schiff hatte einen vollkommen anderen Auftrag. Einige Jahre vorher, im März 1968, war in der Nähe Hawaiis das sowjetische Raketen-U-Boot K129 verloren gegangen. Das Boot, ein dieselelektrisches U-Boot der Golf-II-Klasse, war am 24. Februar mit 86 Mann Besatzung von seinem Stützpunkt in Petropawlowsk-Kamtschatski ausgelaufen und hatte sich noch einige Male während des Schnorchelns gemeldet. Ab März herrschte dann plötzliche Funkstille. Die sowjetische Marine führte in den folgenden Wochen eine Suchaktion entlang des vorgesehenen Kurses des Bootes durch, allerdings erfolglos. Die Aktivitäten der Sowjets blieben aber der US-amerikanischen Marine nicht verborgen. Außerdem hatten die Unterwasserlauschstationen des Sound Surveillance System (SOSUS) vorher eine Unterwasserexplosion aufgezeichnet, deren genauen Ort man durch Triangulation ermittelte. Zusammen mit den festgestellten Aktivitäten der Sowjets schloss man in Amerika, dass die sowjetische Marine höchstwahrscheinlich eines ihrer U-Boote verloren hatte. Man schickte ein eigenes, für die Unterwasserspionage umgerüstetes U-Boot, die USS Halibut (SSGN 587), in die Region und fand das Wrack in 5000 m Wassertiefe. Doch wie sollte man es bergen? Hier kam die Idee auf, ein Schiff zur vermeintlichen Suche nach Erzen zu benutzen. Ausgestattet mit der zur Bergung nötigen Ausrüstung gelang es im Sommer 1974, zumindest Teile des U-Bootes an Bord zu nehmen.

auch entfernt) fehlten allerdings Arten, welche auf diese Hartgründe zwingend angewiesen waren. Da die Besiedelung der gestörten Flächen in erster Linie durch adulte Tiere und nicht durch Larven erfolgte, hängt die Erholung der betroffenen Ökosysteme stark von der Ausdehnung der betroffenen Flächen ab (Bluhm 2001, Borowski 2001, Thiel 2001, Thiel et al. 2001).

5.7 Evaporite

Evaporite sind Lagerstätten wasserlöslicher Minerale, die durch Verdunstung von Wasser (Evaporation) entstanden sind. Dabei wird je nach Bildung zwischen marinen und terrestrischen Lagerstätten unterschieden. Sie bestehen überwiegend aus Sulfaten wie Gips und Anhydrit und aus Chloriden wie Halit (NaCl, Kochsalz). Salze sind mit die ältesten und historisch sowie kulturgeschichtlich wichtigsten Rohstoffe der Menschen. Das kann man auch an den vielen Ortsnamen mit den Wortteilen »Hall« oder »Salz« erkennen, wie beispielsweise Salzdethfurt, Salzhausen, Salzburg, Hallstatt, Bad Hall oder den verschiedenen Städten namens Halle. Bei den Ortsnamen auf »Hall« wird noch diskutiert, ob die Wurzel germanischen Ursprungs ist.

Zu dieser großen Bedeutung des Salzes für den Menschen hat in erster Linie das Steinsalz als Speisesalz beigetragen. War es in der Geschichte vor allem für die Viehzucht, als Speisesalz und als Konservierungsmittel gefragt, so wird es heute in erster Linie als Rohstoff für die chemische Industrie zur Produktion von Soda, Natronlauge und Chlor benötigt, die für die Herstellung von Glas, Papier, Aluminium und Kunststoffen gebraucht werden. Nicht zuletzt wird ein beträchtlicher Anteil der jährlichen Förderung im Winter auf den Straßen verbraucht. Insgesamt werden rund 20 % der Förderung für Mensch und Vieh, 60 % für die chemische Industrie und 13 % im Transportwesen verbraucht (Pohl 2005).

Das Hauptmineral des Steinsalzes (◘ Abb. 5.17) ist der Halit (NaCl), nach dem griechischen Wort für Salz. War Steinsalz früher ein teures Gut, so ist es heute zu einem vergleichsweise billigen Rohstoff geworden, dessen Erlös nur kurze Transportwege vom Erzeuger zum Verbraucher zulässt.

Die Hauptbedeutung der Kalisalze (◘ Abb. 5.18) liegt in der Düngemittelindustrie. Daneben werden sie aber auch in der chemischen Industrie verwendet. Gelegentlich werden als Nebenprodukte auch Rubidium, Magnesium, Cäsium, Bor und Brom gewonnen. Im Gegensatz zum Steinsalz sind sie nur in wenigen Ländern in bauwürdigen Konzentrationen zu finden. Zu den Hauptproduzenten gehören neben Russland (insbesondere Kama-Becken, Sibirien), Kanada (insbesondere das devonische Elk-Point-Becken in Saskatchewan) und den USA (permisches Delaware-Becken in New Mexico) auch Deutschland (insbesondere Zechstein), Frankreich (Oberrheingraben bei Mulhouse), Israel und Jordanien (Totes Meer).

Kalisalz aus Salzstöcken wird im Kammerbau durch Sprengungen abgebaut (▶ Kasten 5.8). Für Steinsalz ist es deutlich günstiger, durch Bohrungen Wasser in den Salzstock zu pumpen und das gesättigte Salzwasser, die Sole, abzupumpen (siehe auch ▶ Kasten 5.9). Früher legte man Laugungskammern an, füllte sie mit Wasser und pumpte später die Sole wieder heraus. Manchmal tritt Sole auch natürlich an Quellen aus. Gesättigtes Salzwasser wird von Geologen auch Lauge genannt, selbst wenn es nicht alkalisch ist.

Abb. 5.17 Halit (Steinsalz) von Wieliczka bei Krakau (Polen). © F. Neukirchen / Mineralogische Sammlungen der TU Berlin.

Abb. 5.18 Roter Sylvinit (überwiegend Sylvin, KCl). Grube Bergmannssegen, Lehrte bei Hannover. © F. Neukirchen / Mineralogische Sammlungen der TU Berlin.

Evaporitlagerstätten sind auch für die Suche nach Energierohstoffen wichtig, da sie als impermeable Gesteine Öl- und Gaslagerstätten abdichten. In der Nähe von Salzstöcken können so Fallen entstehen, in denen aufsteigende Kohlenwasserstoffe gefangen werden und ausbeutbare Lagerstätten bilden (▶ Abschn. 6.3). Die Eigenschaft der Salze als einerseits impermeable Gesteine mit der Fähigkeit zur Abdichtung vor Flüssigkeiten und der Wasserlöslichkeit auf der anderen Seite ermöglicht es, durch Auslaugung schnell und billig große Speicherräume für flüssige und gasförmige Produkte zu schaffen, beispielsweise zur Lagerung von Erdgas. Nicht zuletzt machen diese Eigenschaften die Salzgesteine auch als mögliche Endlager für toxische oder radioaktive Stoffe interessant, wobei die Endlagerung von Atommüll kontrovers diskutiert wird. Salz kann auch natürliche Gase in Poren speichern. Im Salzbergbau werden immer wieder verschiedene Gase angetroffen, die durchaus auch für die Bergleute gefährlich werden können, zum einen durch die Zusammensetzung, zum anderen durch den hohen Druck, unter dem sie

Abb. 5.19 Fasergips aus Marokko. © F. Neukirchen.

stehen, was sogar zu explosionsartigen Einbrüchen führen kann. Häufig entweicht das Gas knisternd aus den Poren. Bekannt sind die sogenannten Knistersalze des Werragebiets, deren Einschlüsse überwiegend Kohlendioxid enthalten, was mit jungen Basaltgängen zusammenhängt. Im Revier Wieliczka in Polen kommt fast reines CH_4 vor und in den Revieren des Kaspischen Beckens und in Carlsbad in New Mexico überwiegend Stickstoff. In den Salzen des deutschen Zechsteins ist oft auch Schwefelwasserstoff anzutreffen.

Weitere wichtige Rohstoffe aus dem Bereich der Evaporite sind Gips, $CaSO_4{\cdot}2H_2O$, sowie das wasserfreie Äquivalent Anhydrit. Gips wird überwiegend im Bau verwendet wird (Putz, Gipsplatten), aber auch für die Produktion von Zement, zur Bodenverbesserung, in der Medizin und als Füllstoff in Papier. Durchscheinender feinkörniger Gips wird Alabaster genannt. Häufig ist Fasergips (◘ Abb. 5.19), eine meist in Tonstein oder Mergel eingelagerte Schicht eines faserigen Aggregats. Auch spatige tafelige Platten, die quadratmetergroß sein können, sind häufig. Gips oder Anhydrit kann auch hydrothermal gebildet werden, zum Beispiel an Schwarzen Rauchern (▶ Abschn. 4.14.1). Auch bei der Verwitterung von Sulfiden entsteht Gips, in alten Stollen bilden sich manchmal große sekundäre Gipskristalle. Wenn sie perfekt durchsichtig sind, werden sie »Marienglas« oder Selenit genannt. Große Mengen an synthetischem Gips fallen bei der Rauchgasentschwefelung und bei der Produktion von Phosphorsäure an.

Werden die Evaporite mit weiteren Sedimenten überlagert, gibt Gips, $CaSO_4{\cdot}2H_2O$, schon während der frühen Diagenese sein Wasser ab und wandelt sich so zu Anhydrit, $CaSO_4$, um. Oft wird dabei Strontium, das in Spuren im Gips enthalten war, abgeführt und in Klüften als Coelestin, $SrSO_4$ ausgefällt. Durch geologische Prozesse wieder an die Oberfläche gebracht, nimmt Anhydrit wieder Wasser auf und wandelt sich in Gips um, was eine Volumenzunahme um 60 % bedeutet. Über anhydrithaltigen Schichten wie dem Gipskeuper kommt es daher oft zu Hebungsschäden an Straßen und Gebäuden. In Staufen im Breisgau hat eine Geothermiebohrung dazu geführt, dass diese Umwandlung im Untergrund unter der Altstadt abläuft, die Hebung ließ in den Mauern der historischen Gebäude zentimetergroße Risse entstehen. Gips wiederum ist so gut wasserlöslich, dass leicht

Tab. 5.1 Die wirtschaftlich wichtigsten Salzminerale (Strunz 2001).

Halit	NaCl
Sylvin	KCl
Carnallit	$KMgCl_3{\cdot}6H_2O$
Kainit	$KMg[Cl|SO_4]{\cdot}3H_2O$
Langbeinit	$K_2Mg_2(SO_4)_3$
Polyhalit	$K_2Ca_2Mg[SO_4]_4{\cdot}2H_2O$

Karstsysteme wie Höhlen und Dolinen entstehen, wie zum Beispiel am Südrand des Harzes.

Für die Herstellung leistungsfähiger Akkus wird Lithium aus terrestrischen Evaporitlagerstätten immer wichtiger. In solchen Salzseen werden auch Borate, Soda und Glaubersalz gewonnen (▶ Abschn. 5.7.2).

◘ Tab. 5.1 führt die wirtschaftlich wichtigsten Salzminerale auf. Die entsprechenden Gesteine werden nach ihrem dominanten Salzmineral benannt, dem ein -it angehängt wird, auch wenn sie, besonders die Kalisalze, noch Beimengungen anderer Salzminerale enthalten. Wer schon einmal ein Salzbergwerk besucht hat, dem werden sicher die lebhaften Farben in Erinnerung geblieben sein, in denen die Salze an den Wänden der Strecken zu sehen waren. Oft lässt sich auch die innere Verformung des Salzstocks durch die Färbung sehr gut erkennen. Auch wenn die einzelnen Farben nicht grundsätzlich auf bestimmte Salzminerale schließen lassen, so können sie doch einen ersten Hinweis geben. Halit, also das normale Steinsalz, ist meist farblos, Kalisalze, wie Carnallit oder Polyhalit, sind oft durch Einlagerung von Hämatit leuchtend rot gefärbt. Auch geschmacklich lassen sich Kali- und Steinsalz unterscheiden – eine der wenigen Gelegenheiten, in denen Geologen tatsächlich ihre Zunge zur Mineralbestimmung zu Hilfe nehmen können.

Die wichtigsten Kationen im Meerwasser sind Na^+, Ca^{2+}, Mg^{2+} und K^+, die wichtigsten Anionen Cl^-, SO_4^{2-} und HCO_3^-. Der mittlere Salzgehalt des Meeres liegt bei rund 3,5 %. Das bedeutet, auf 1000 g Meerwasser kommen 35 g gelöstes Salz, davon sind gut 27,2 g NaCl, 3,35 g MgCl, 2,25 $MgSO_4$, 1,127 g $CaSO_4$, 0,74 g KCl und 0,12 g $CaCO_3$. Halit macht also mit Abstand die größte Menge aus. In Salzlagunen und künstlichen Salzgärten kann man die Reihenfolge der Abscheidung der Salze beim Eindampfen gut beobachten, sie geht in der Reihenfolge der Löslichkeit vor sich (◘ Abb. 5.21, ◘ Abb. 5.22). Zuerst fallen Kalziumkarbonate aus (ab einer Salinität von etwa 6 %), dann Gips (ab etwa 15 % Salinität) gefolgt von Halit (ab etwa 35 % Salinität, der zehnfachen Konzentration im Vergleich zu Meerwasser, 90 % des Wassers sind bereits verdunstet). Die Kali- und Magnesiumsalze sind am besten löslich und kommen als Letztes. Bei modernem Meerwasser sind das zunächst vor allem Mg-Sulfate, dann überwiegend das Kalisalz Carnallit und zuletzt das Magnesiumsalz Bischofit. Allerdings hat sich die Zusammensetzung des Meerwassers im Lauf der Erdgeschichte verändert (◘ Abb. 5.23), oft war es deutlich Ca-reicher und SO_4-ärmer als heute. Zu diesen Zeiten fehlen die Mg-Sulfate, auf Halit folgt Carnallit, anschließend das Kalisalz Sylvin. Die gute Löslichkeit der Kali- und Ma-

Kasten 5.8 Bergwerk Merkers

Wer den Wunsch verspürt, Salzbergbau einmal hautnah zu erleben, dem sei das Erlebnisbergwerk Merkers in Thüringen empfohlen. Hier wurden im Laufe der Zeit mehr als 4600 km Tunnel gegraben, um an das begehrte Kalisalz zu kommen. Nach einer kurzen Einführung ist man auch schon mit der Fahrkunst in rund 700 m Teufe angelangt und steigt dort in die bereitstehenden Transportwagen. Wer schon einmal in einem Bergwerk war, wird vielleicht angenehm überrascht sein vom Komfort. Aber im Kalibergbau sind die Strecken meist deutlich weniger eng als beispielsweise im Kohlebergbau. Hier haben sie gute Straßenbreite und normale Straßenfahrzeuge können darin problemlos fahren. Auch wenn die maximale Geschwindigkeit unter Tage auf 35 km/h beschränkt ist, kommt es einem in den Tunnelanlagen viel schneller vor, und man hat wohl nicht nur das Gefühl, dass die Fahrzeuge manches Mal doch etwas schneller sind. Unterwegs wird einem viel Wissenswertes über die Gewinnung von Kalisalz erzählt, aber der absolute Höhepunkt ist die sogenannte »Kristallgrotte«. In einem Hohlraum, der 1980 entdeckt und im Jahr 2006 von der Akademie der Geowissenschaften e. V. als nationales Geotop ausgezeichnet wurde, findet man Halitkristalle von 1,2 m Kantenlänge. Ursächlich für die Entstehung dieses Schatzes ist der miozäne Vulkanismus der benachbarten Rhön, der das Grundwasser erwärmte. Das salzhaltige warme Grundwasser fällte beim Abkühlen in dem Hohlraum die Kristalle aus.

Kasten 5.9 Zigong

In Zigong (Szechuan, China) begann man schon vor etwa 1000 Jahren damit, tiefe Brunnen für die Förderung von Sole zu bohren. Im 19. Jahrhundert standen in der Stadt so viele Bohrtürme, dass alte Fotos an Bilder von den frühen Ölfeldern der USA erinnern. Der Xinhai-Brunnen erreichte 1835 eine Tiefe von mehr als 1000 m, damals ein absoluter Rekord – mit einem Bohrgestänge aus Bambus, das mit Muskelkraft angetrieben wurde. Der Bohrkopf des Schlagbohrers bestand aus Metall. Schlamm und Bohrklein wurden mit speziellen Gefäßen gehoben. An diesem Brunnen wird noch immer wie damals Salz gewonnen (◘ Abb. 5.20), allerdings nur noch im Museumsbetrieb und selbst der Bohrturm wurde dafür rekonstruiert. Aus den Bohrungen strömt Erdgas, das zum Einkochen der Sole genutzt wird.

Abb. 5.20 In Zigong (China) wird Sole aus dem historischen 1000 m tiefen Xinhai-Brunnen noch immer in großen Pfannen zu Salz eingekocht. Als Brennstoff dient Erdgas, das aus dem Bohrloch strömt. © F. Neukirchen.

gnesiumsalze führt dazu, dass diese Salze oft fehlen, da sie entweder gar nicht erst ausgefällt oder zu einem späteren Zeitpunkt wieder weggelöst wurden.

Beim Eindampfen von Meerwasser entstehen also verschiedene Zonen (◘ Abb. 5.24, ◘ Tab. 5.2), die übereinander liegen. In einem schüsselförmigen Becken bedecken die oberen Zonen wegen des gesunkenen Wasserspiegels eine deutlich kleinere Fläche, somit liegen die Zonen zugleich nebeneinander. Die Anordnung der Zonen hängt nicht nur von der Geometrie des Beckens ab: Wasserzuflüsse können in bestimmten Bereichen des Beckens die Salinität verändern, somit können sich gleichzeitig verschiedene Zonen bilden.

Bei tiefen Gewässern bildet sich oft eine Schichtung unterschiedlich salzhaltiger Laugen aus, die sich nur saisonal oder gar nicht vermischen. Evaporite können aus einer gesättigten Salzlauge mit großer Wassertiefe ebenso ausgefällt werden wie im seichten Wasser. Im Uferbereich spielen oft Mikroorganismen (»Algenmatten«) eine Rolle. Wenn Tonminerale eingetragen

Abb. 5.21 Salzgewinnung aus Meerwasser in einer Saline an der Südspitze von La Palma. © F. Neukirchen / Blickwinkel.

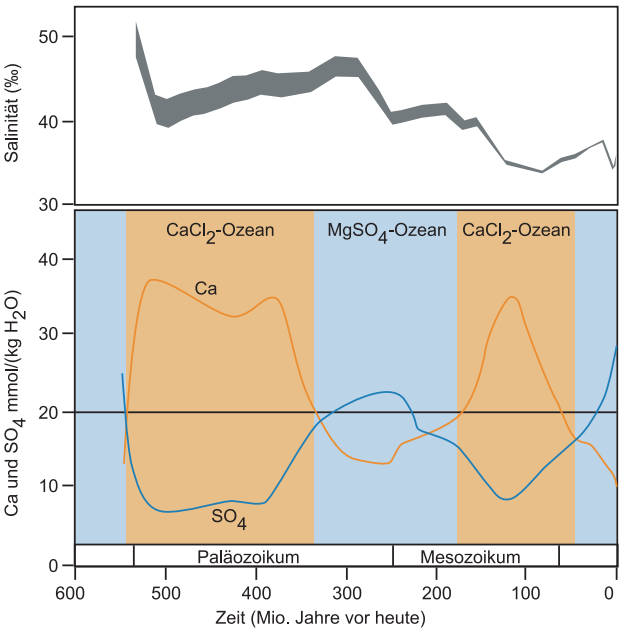


Abb. 5.23 Die Salinität (oben, Streifenbreite nach unterschiedlichen Modellen) und Zusammensetzung (unten) des Meerwassers hat sich im Laufe der Geschichte verändert. Besonders deutlich sind die Schwankungen der Ca- und SO_4-Konzentration, oft waren die Ozeane deutlich Ca-reicher und SO_4-ärmer (»$CaCl_2$-Ozean«) als heute (»$MgSO_4$-Ozean«). Bemerkbar macht sich das bei der Fällung der Kali- und Magnesiumsalze: In »$MgSO_4$-Ozeanen« bilden sich vor allem Carnallit und Magnesiumsulfate, in »$CaCl_2$-Ozeanen« hingegen Sylvin und Carnallit. In beiden Fällen dominiert natürlich NaCl. Umgezeichnet nach Warren 2010.

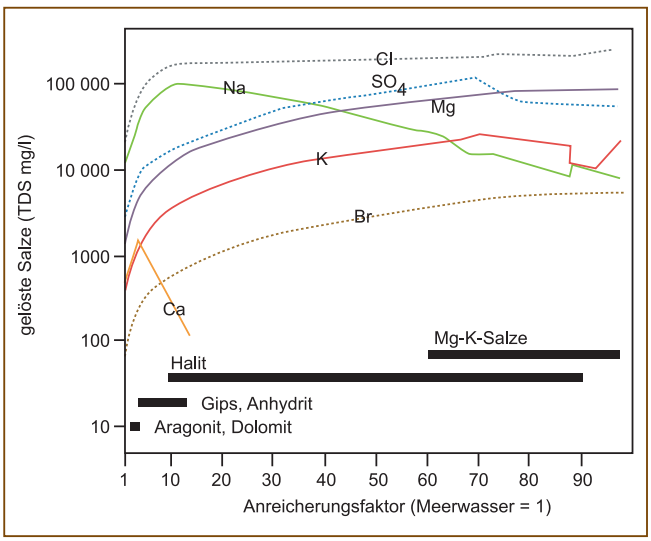


Abb. 5.22 Beim Eindampfen von Meerwasser werden nacheinander verschiedene Minerale ausgefällt, dabei verändern sich auch die Verhältnisse der im Wasser gelösten Ionen: Die NaCl-dominierte Lauge entwickelt sich zu einer Mg-Cl-SO_4-dominierten Lauge. Nach Warren 2010.

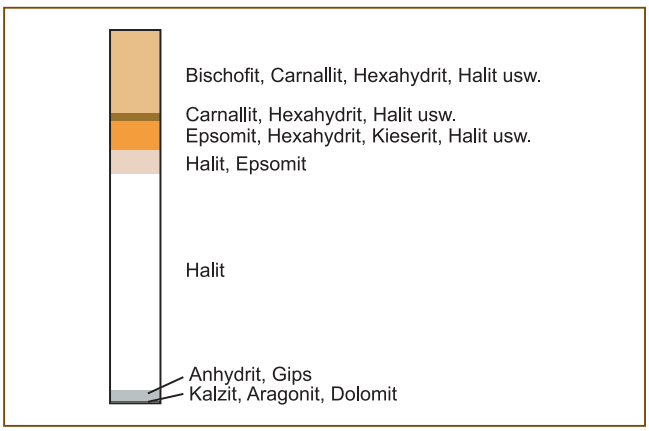


Abb. 5.24 Beim vollständigen Eindampfen von Meerwasser mit einer Wassersäule von 1000 m entsteht eine Evaporitschicht von nur 18 m Mächtigkeit, davon 12 m Halitit. Die oberen Schichten sind unterschiedliche Mg- und K-Salze. In natürlichen Systemen strömt meist beim Eindampfen weiteres Meerwasser zu. Damit vergrößert sich die Gesamtmächtigkeit, gleichzeitig verändern sich die relativen Mächtigkeiten der Zonen und auch deren genaue Zusammensetzung. Die obersten Zonen werden meist gar nicht erst abgelagert. Nach Pohl 2005.

Tab. 5.2 Nacheinander abgelagerte Zonen beim vollständigen Eindampfen (nach Valayashko 1958). Dabei spielt der relative Gehalt von $MgSO_4$ und $CaCl_2$ eine Rolle, rezente Ozeane sind $MgSO_4$-dominiert. Das Zuströmen von frischem Meerwasser verändert die Mächtigkeit und die genaue Zusammensetzung der Zonen.

Gips-Anhydrit-Zone	Gips oder Anhydrit, Kalzit oder Aragonit diagenetisch: Anhydrit, Dolomit
Halit-Zone	überwiegend Halit, mit Gips, Mg-Karbonat diagenetisch: Anhydrit, Dolomit, Magnesit
Mg-Sulfat-Zone ($MgSO_4$-Ozeane)	Epsomit ($Mg[SO_4]\cdot 7H_2O$), Halit, Gips, Polyhalit und Mg-Karbonate. diagenetisch: Kieserit ($Mg[SO_4]\cdot H_2O$), Anhydrit und Magnesit
Sylvinit-Zone ($CaCl_2$-Ozeane)	Sylvin, mit Hexahydrit ($Mg[SO_4]\cdot 6H_2O$), Polyhalit, Halit diagenetisch: Kainit ($KMg[Cl|SO_4]\cdot 3H_2O$), Langbeinit, Kieserit
Carnallit-Zone	Carnallit, Hexahydrit, Halit, Gips, Polyhalit diagenetisch: Kieserit, Anhydrit
Bischofit-Zone ($MgSO_4$-Ozeane)	Bischofit ($MgCl_2\cdot 6H_2O$), Borsalze, Carnallit, Hexahydrit, Halit, Gips diagenetisch: Borazit (α-$(Mg,Fe)_3[Cl|B_7O_{13}]$), Kieserit und Anhydrit Da $MgCl_2$ sehr gut löslich ist, ist diese Zone nur in Ausnahmefällen vorhanden.

werden, bilden sich Salztone, in denen ebenfalls Salz- und Gipskristalle wachsen können. In geringer Wassertiefe bildet sich sogenannter Chevron-Halit, der besonders reich an Flüssigkeitseinschlüssen ist und eine winkelförmige Struktur aufweist. Manchmal wachsen auf der Laugenoberfläche schwimmende skelettförmige Halitkristalle, die bei zunehmendem Gewicht absinken. An steilen Hängen kann es zu Rutschungen und Trübeströmen kommen. Im Tiefenwasser sammeln sich pelagische salzreiche Sedimente, bei entsprechender Übersättigung kristallisiert am Boden ein grobkörniges, einschlussarmes Salz.

Bei der Diagenese kommt es zur Rekristallisation und zu einer Verringerung des Porenvolumens. Sulfate können dabei Wasser abgeben. Manche Minerale, insbesondere Kali- und Magnesiumsalze, können wieder gelöst werden, zum Teil werden sie durch andere Salzminerale ersetzt, indem Ionen zu- und abgeführt werden. Verfestigtes porenarmes Salz wirkt für Wasser als Barriere, da es schnell an Salz gesättigt ist und kein weiteres Salz lösen kann. Eine Ausnahme bilden die Kalisalze, die auch von einer gesättigten NaCl-Lösung noch gelöst werden können.

Für die Abscheidung von Salz aus Meerwasser, aber auch aus terrestrischen Salzseen, muss die Verdunstung die Zuflussrate beziehungsweise die Niederschläge übersteigen. Das ist vor allem in den ariden oder semiariden Gebieten der Erde der Fall. Als rezente Beispiele sind Salzseen in Kalifornien oder Utah zu nennen, die Salare der Anden, ebenso das Tote Meer. Auf der anderen Seite im marinen Bereich die Salzlagune Kara-Bogas-Gol (▶ Kasten 5.10) an der Ostküste des Kaspischen Meeres und die Sabkhas (▶ Kasten 5.11) an den Küsten des Persischen Golfes östlich von Abu Dhabi. ◘ Abb. 5.25 vergleicht die Ausdehnung von alten und rezenten Beispielen.

Um mächtige marine Salzablagerungen zu bekommen, sollte auf der einen Seite ein Nachschub an weiterem Meerwasser gewährleistet sein, auf der anderen Seite darf aber die angereicherte Lauge nicht wieder abfließen. Idealerweise nimmt man daher ein Beckensystem an, in das frisches Meerwasser oberflächennah über eine Schwelle (»Barre«) hineinfließen kann, die zugleich die spezifisch schwerere Lauge zurückhält. Das ist die bereits 1877 von Ochsenius aufgestellte Barrentheorie. Die Lagune Kara-Bogas-Gol wird hier gerne als rezentes Modell genommen, auch wenn sie relativ klein und flach ist.

5.7.1 Marine Evaporite

Die rezenten Beispiele von Salzablagerungen sind winzig im Vergleich zu großvolumigen Evaporiten, die in vergangenen Zeiten entstanden sind (◘ Abb. 5.25, ◘ Abb. 5.28). Das jüngste Beispiel ist die sogenannte Messinische Krise im späten Miozän. Warum damals die Verbindung zwischen Mittelmeer und Atlantik (die nicht der heutigen Straße von Gibraltar entsprach) geschlossen wurde, ist noch nicht ganz klar, diskutiert wird eine Hebung in-

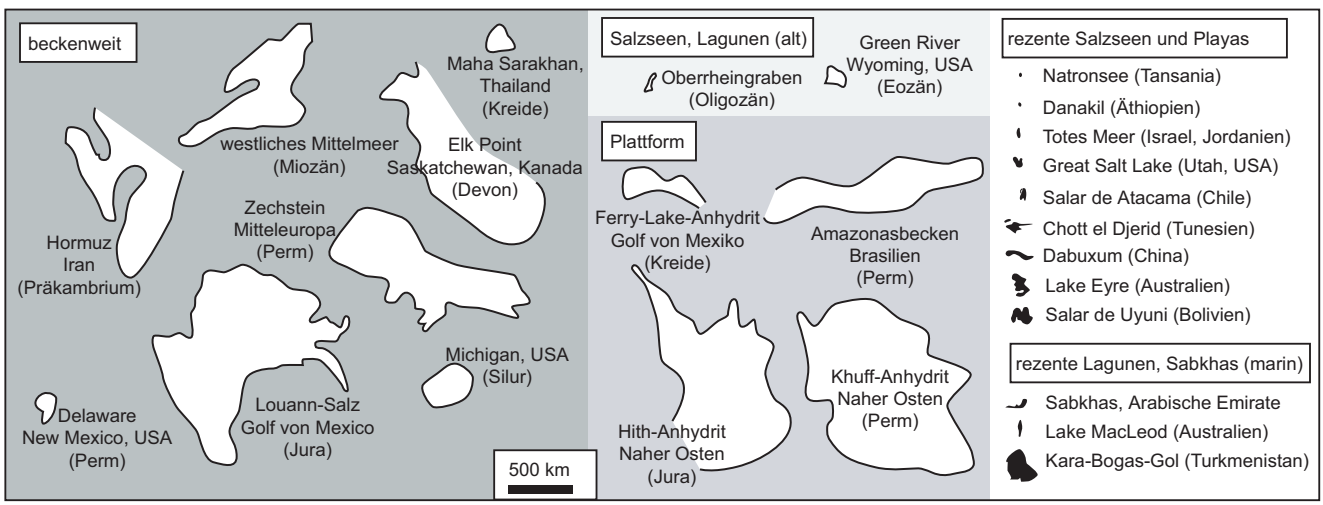


Abb. 5.25 Vergleich der Flächengröße verschiedener alter und rezenter Evaporite. Nach Warren 2010.

Kasten 5.10 Kara-Bogas-Gol

Der Kara-Bogas-Gol oder auch Karabugas-Golf ist eine flache Lagune am östlichen Ufer des Kaspischen Meeres in Turkmenistan. Ihr Wasserspiegel liegt meist etwa 1 m tiefer als der durchschnittliche Spiegel des Kaspischen Meeres. Die Wasserfläche beträgt rund 18 400 km^2 bei einer Wassertiefe von nur 4–7 m. Durch Verdunstung steigt der Salzgehalt des Wassers in der Lagune auf 34 %. Im Kaspischen Meer beträgt der mittlere Salzgehalt nur 1,1–1,3 % und liegt damit etwa um die Hälfte niedriger als in den Ozeanen. Die Lagune wird durch zwei schmale Landzungen vom Kaspischen Meer abgetrennt und ist nur über einen engen Durchlass mit ihm verbunden (◘ Abb. 5.26). Um eine weitere Absenkung des Kaspischen Meeres zu verhindern, wurde der schmale Kanal 1980 durch einen Damm verschlossen, eine Maßnahme, die sich nicht nur als vollkommen unnötig herausstellte (der Spiegel des Kaspischen Meeres stieg bereits seit 1978 wieder an), sondern auch viele negative Folgen für die Bucht und das umliegende Land hatte. Abgeschnitten vom Nachfluss trocknete die Lagune aus und verwandelte sich in eine Salzwüste. Flugsalz beeinträchtigte die umliegende Landwirtschaft stark und führte zu vielen Umweltproblemen. Zudem wurde der wirtschaftlich für die Region wichtige Abbau von Glaubersalz durch die Austrocknung unmöglich. Schließlich wurde der Damm 1992 wieder beseitigt und die Lagune wieder geflutet. Aufgrund ihres hohen Salzgehalts wäre die Lagune auch ein idealer Standort für ein Osmosekraftwerk mit einer möglichen Leistung von mehr als fünf Gigawatt (Dambeck 2012).

Abb. 5.26 Die Lagune Kara-Bogas-Gol und ein Teil des Kaspischen Meeres. Durch einen engen Durchlass fließt Wasser über die Landzunge in die Lagune. © NASA.

folge von Gebirgsbildung, ein weltweites Absinken des Meeresspiegels (was aber vermutlich zu diesem Zeitpunkt nicht der Fall war) oder eine Hebung, die auf eine Dynamik im Erdmantel zurückgeht: Demnach bewegte sich eine Inselbogen-Subduktionszone durch das Mittelmeer auf die Meerenge zu (*rollback*), was dazu führte, dass sich unter den Rändern von Afrika und Spanien der schwere lithosphärische Mantel ablöste (Duggen et al. 2003, 2005), der Auftrieb hob die Kruste an. Da die Verdunstung deutlich höher als die Menge an einfließendem Frischwasser war, sank der Wasserspiegel im Mittelmeer und die Salinität stieg. Irgendwann setzte die Ausfällung von Gips und später von Salz ein. Mehrfach konnte weiteres Meerwasser vom Atlantik in das Becken eindringen, doch letztlich war das gesamte Wasser verdunstet und in den tiefsten Becken, mehr als 3000 m unter dem normalen Meeresspiegel, hatten sich mächtige Salzablagerungen gebildet. Irgendwann drang erneut Wasser in das Becken ein, dabei entstand die Straße von Gibraltar. Das Salz wurde seither mit jüngeren marinen Sedimenten bedeckt.

Das Mittelmeer ist ein Meeresbecken, das sich zwischen zwei Kontinenten befindet, welche sich aufeinander zu bewegen, eine Konstellation, die das Abschnüren eines Beckens relativ wahrscheinlich macht. Aber auch beim Zerbrechen eines Kontinents können mächtige Salzablagerungen entstehen. Das jüngste Beispiel hierfür sind mächtige Evaporite im nördlichen Roten Meer. Diese entstanden im mittleren Miozän, als sich das ursprünglich kontinentale Grabensystem zu einem Meer entwickelte. Zunächst wird die kontinentale Kruste so stark gedehnt, dass manche Becken des Grabensystems deutlich tiefer als der Meeresspiegel sind.

Kasten 5.11 Sabkha

Sabkha oder auch Sabcha ist der arabische Ausdruck für eine Salzpfanne. Die Typlokalitäten finden sich an der Küste des Persischen Golfes in den Vereinigten Arabischen Emiraten (◘ Abb. 5.27). Sie sind kleine, meist mit siliziklastischen Sedimenten und Evaporiten gefüllte Buchten. Ihre Entstehung und Entwicklung beschreibt Al-Farraj (2005). Ein steigender Meeresspiegel überflutet dabei küstennahe Dünengebiete. Zwischen den einzelnen Dünenkämmen bilden sich durch schmale Zugänge abgetrennte Buchtensysteme oder Lagunen. Die schmalen Zugänge werden durch Sandtransport verengt und die Buchten durch eingewehten Sand flacher, bis schließlich der Boden der entstandenen Lagune bei Ebbe trocken fällt. Dies markiert den Anfang der Entwicklung zur Sabkha. Während eine neu gebildete Sabkha noch bei Flut oder während heftiger Regenfälle geflutet wird, werden diese Ereignisse mit zunehmender Entwicklung immer seltener und stellen außergewöhnliche Ereignisse dar. Sabkhas zeichnen sich durch ein sehr geringes Relief, meist um 10–50 cm, und ein sehr geringes Gefälle von rund 1:1000 in Richtung Küste aus (Butler 1969).

Abb. 5.27 Sabkha (die dunkle Zone parallel zur Küste des Persischen Golfes) bei Abu Dhabi (rechts oben) auf einem Satellitenbild. © NASA.

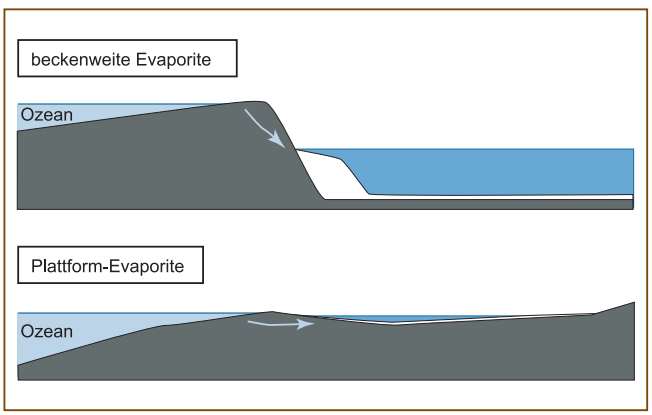


Abb. 5.28 Bei beckenweiten Evaporiten (meist überwiegend Halit) wurde ein abgeschnürtes Meeresbecken eingedampft. Der Wasserspiegel im Becken sinkt, die Salinität steigt. Die Salinität ist nicht überall gleich und verändert sich mit sinkendem Wasserspiegel, unterschiedliche Evaporite (weiß) werden im Flachwasser, an Hängen und am Beckenboden abgelagert. Weiteres Meerwasser kann einsickern. Bei Plattform-Evaporiten passierte das Eindampfen in einer flachen Lagune in Küstennähe, relativ viel Meerwasser kann einsickern. Die Ablagerungen sind überwiegend Gips (bzw. Anhydrit). Nach Warren 2010.

Anfangs sind diese aber nicht zwangsläufig miteinander verbunden, in manche fließt direkt Meerwasser ein, in andere sickert es nur ein, wobei sich die Situation für einzelne Becken mit der Zeit ändern kann. Wenn die klimatischen und hydrologischen Bedingungen stimmen, werden die Becken mit Evaporiten gefüllt, die später unter marinen Sedimenten begraben werden. Während die Evaporite im Roten Meer noch vor dem Einsetzen der Ozeanbodenspreizung entstanden (»*synrift*«), bildeten sich ähnliche Vorkommen im Atlantik erst, als die Ozeanbodenspreizung bereits eingesetzt hatte (»*postrift*«). Das ist möglich, weil das Aufreißen eines großen Ozeans nicht symmetrisch und überall gleichzeitig beginnt. So entstanden in den ersten Ozeanbecken riesige Salzhorizonte, die sich heute in den Sedimenten der Kontinentalhänge vor den Küsten von Südbrasilien und Angola (Kreidezeit) und im Golf von Mexiko (Jura) befinden. Dort überlagern sie nicht nur gedehnte kontinentale Kruste und die Sedimente des Grabensystems, sondern ozeanwärts auch ozeanische Kruste. Diese Schichten haben durchaus ökonomische Bedeutung, da sie als Falle für Erdöl wirken (▶ Abschn. 6.3).

Manchmal können auch große kontinentale Becken unter den Meeresspiegel absinken beziehungsweise bei einem steigenden Meeresspiegel überflutet werden: Das eindringende Wasser

bildet ein epikontinentales Meer. Ein wichtiges Beispiel ist das Zechsteinmeer, das im Perm weite Teile Mitteleuropas bedeckte (Mittelengland, Nordsee, Dänemark, Norddeutschland, Polen, Litauen) und dafür sorgte, dass Norddeutschland zu den salzreichsten Regionen Europas zählt. Das Becken entstand durch weiträumige Dehnung kontinentaler Kruste im Norden des bereits weitgehend abgetragenen variszischen Gebirges. Das Meer drang vom Arktischen Ozean aus (den Atlantik gab es noch nicht) über einen schmalen Meeresarm in das Becken ein. Der dünne Kupferschiefer (▶ Abschn. 5.1) war eine frühe Ablagerung dieses Meeres, darüber folgen Evaporite, die zum Teil mehr als 1000 m mächtig sind. Diese entstanden in mehreren Zyklen, weil es immer wieder zu einem Einströmen von mehr oder weniger großen Mengen an frischem Meerwasser kam. Die wichtigsten Zyklen sind Werra-Serie (Zechstein 1), Staßfurt-Serie (Zechstein 2), Leine-Serie (Zechstein 3) und Aller-Serie (Zechstein 4). In der Nordsee und in Teilen von Norddeutschland befinden sich darüber weitere Zyklen, die aber nur wenige Meter Mächtigkeit haben: Ohre-Serie (Zechstein 5), Friesland-Serie (Zechstein 6) und Fulda-Serie (Zechstein 7). Jeder Zyklus beginnt mit einer dünnen Lage klastischer Sedimente (Tonstein bzw. am Beckenrand Konglomerat). Darüber folgen geringmächtige Karbonatgesteine und dann sehr mächtige Schichten von Anhydrit und Steinsalz. Deren Menge erfordert ein mehr oder weniger kontinuierliches Zuströmen von Meerwasser auch während der Zyklen, was zu einer schwankenden Salinität des Zechsteinmeeres führte. So kam es in manchen Zyklen zu einem mehrfachen Wechsel von Anhydrit- und Salzschichten. Mehrfach ging das Eindampfen so weit, dass sogar Kalisalz abgelagert wurde.

Natürlich sind die jeweiligen Ablagerungen nicht gleichmäßig im ganzen Becken verteilt. Die Salze der Werra-Serie zum Beispiel befinden sich nur in kleineren Teilbecken, während die 200–750 m mächtigen Salze der Staßfurt-Serie im gesamten Becken verbreitet sind. Das Salz bildete sich zum Teil in großer Wassertiefe, aber auch im Flachwasser, wobei Trübeströme an Steilhängen turbiditähnliche Massen ablagerten. Die Karbonate befinden sich vor allem im Randbereich des Beckens. Besonders mächtiger Anhydrit hat zum Teil in Ufernähe riffähnliche Wälle aufgebaut. Später wurden die Evaporite mit mächtigen Sedimenten überdeckt, was mit terrestrisch abgelagertem Sandstein (Buntsandstein) begann.

Es gibt auch riesige Evaporithorizonte, die in Lagunen im Küstenbereich der Ozeane entstanden sind. Das passierte vor allem in heißen Zeiten mit Treibhausklima (Warren 2010): Zum einen sind die Meeresspiegelschwankungen dann zwar häufig, aber nur von geringer Amplitude (wenige Meter), und zwar über lange Zeiträume hinweg. Zum anderen ist der Meeresspiegel so hoch, dass Teile der Kontinente überflutet und flache Küstenbereiche häufiger sind. Dadurch können an flachen Küsten Lagunen entstehen, die zwar hin und wieder mit Meerwasser geflutet werden, die meiste Zeit aber durch einen Landstreifen vom Meer getrennt sind. Allerdings kann kontinuierlich frisches Meerwasser einsickern. Häufig war der Zustrom von frischem Meerwasser so groß, dass die Salinität in der Lagune trotz starker Verdunstung vergleichsweise gering blieb und vor allem Gips (mit eingeschalteten Karbonaten und Tonen) abgelagert wurde. Salz ist höchstens in geringer Menge vorhanden. Diese Ablagerungen

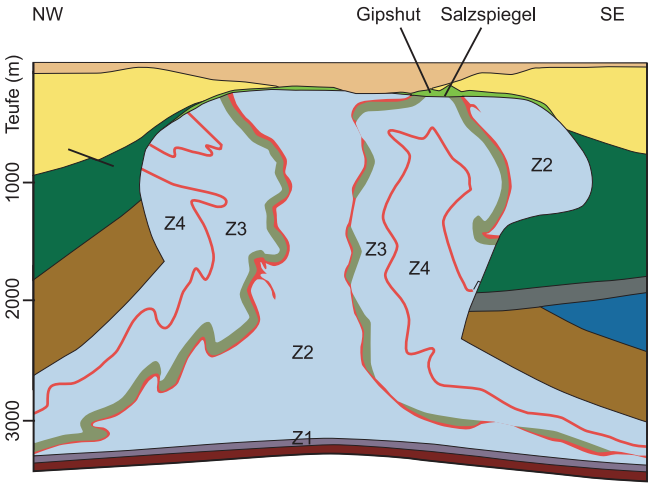


Abb. 5.29 Vereinfachter Schnitt durch den Salzdiapir von Gorleben mit den wichtigsten Schichten aus Anhydrit (oliv), Steinsalz (hellblau) und Kalisalzen (rot) der Zechstein-Serien 2 bis 4. Über dem Salzdiapir hat sich ein Gipshut (hellgrün) gebildet. Die Sedimentschichten der Umgebung sind zum Teil nach oben gebogen und an Verwerfungen bewegt. Vereinfacht nach BGR (n.D.).

werden Plattform-Evaporite genannt, im Gegensatz zu den beckenweiten Evaporiten. Die wichtigsten Beispiele befinden sich im Nahen Osten in den Plattformsedimenten der Arabischen Halbinsel beziehungsweise offshore im Persischen Golf, wobei vor allem der Khuff-Anhydrit aus dem Perm, der Hith-Anhydrit aus dem Jura und entsprechende Schichten der Rus-Formation aus dem Eozän zu nennen sind. Viele der großen arabischen Erdöl- und Erdgasvorkommen befinden sich unter diesen Sulfatschichten (▶ Abschn. 6.4). Ähnliche Horizonte gibt es in Texas und New Mexico (USA), im Golf von Mexiko und im Amazonasbecken. In Deutschland wären kleinere Vorkommen im bereits genannten Gipskeuper zu erwähnen.

Eine mit mächtigen Sedimenten überdeckte Salzschicht behält nicht lange ihre horizontale Form, Salz verformt sich plastisch beziehungsweise es kann regelrecht fließen. Diese Bewegungen werden Halokinese oder Salztektonik genannt. Als Auslöser reicht bereits die Überlagerung mit jüngeren Sedimenten von schwankender Mächtigkeit oder Dichte, das Salz fließt dann von Bereichen mit höherem Überlagerungsdruck zu Bereichen mit geringerem Überlagerungsdruck, es bilden sich Walzen, Wellen und größere Salzkissen. Da das Salz eine geringere Dichte als andere Gesteine hat, kann sich die Bewegung derart fortsetzen, dass es die überlagernden Schichten durchbricht und als Salzdiapir (Salzstock, Salzdom) oder Salzmauer aufsteigt. Innerhalb eines Salzdiapirs sind die verschiedenen Salzschichten natürlich wild verfaltet und zerschert (◘ Abb. 5.29).

Bei tektonischen Bewegungen wird das Fließen verstärkt, sowohl bei Kollision als auch bei Dehnung. Bei einer Gebirgsbildung können entlang der leicht verformbaren Evaporite mächtige Sedimentpakete abgeschert und als Decke bewegt werden. Ein wichtiges Beispiel ist das Zagros-Gebirge im Iran: Im nordöstlichen Teil des Gebirges kollidiert die Arabische Platte mit Eurasien, was dazu geführt hat, dass südwestlich davon die bis zu 14 km mächtigen Sedimente der Arabischen Platte entlang des

Abb. 5.30 Salzdiapir in einer Falte des Zagros-Gebirges (Iran). Aufnahme vom Space Shuttle. © NASA.

Hormuz-Salzes abgeschert und zu Falten zusammengeschoben wurden, wobei sich das Salz in den Kernen der Falten in bis zu 8 km dicken Kissen ansammelte. Es entstanden viele Salzdiapire, die zum Teil als Fallen für Erdöl dienen, während andere bis zur Erdoberfläche durchgebrochen sind (Abb. 5.30). Bei Dehnung hingegen bilden sich Salzkissen an Abschiebungen, viele Salzdiapire haben sich daher in Gräben und Halbgräben beziehungsweise entlang der Abschiebungen großer Becken gebildet. Das gilt auch für die Diapire des Zechsteinsalzes. Üblicherweise sind Diapire in mehreren Phasen sowohl während tektonischer Bewegungen als auch durch reines Fließen des Salzes entstanden. Wird rund um einen Diapir weiter sedimentiert, führt die zusätzliche Auflast erst recht zu einem Zustrom von Salz in den Diapir.

Wenn ein Salzdiapir bis an die Oberfläche durchgebrochen ist, wird dort das Salz der Witterung ausgesetzt beziehungsweise knapp unter der Oberfläche von Grundwasser gelöst und abgeführt (Subrosion). Weniger gut lösliche Bestandteile des Salzes wie Anhydrit (bzw. Gips) und Tonminerale bleiben dabei zurück, daher bildet sich über dem nahezu horizontalen Salzspiegel der sogenannte Gipshut. Manchmal wird dieser vom weiter aufsteigenden Diapir angehoben, beispielsweise besteht der »Kalkberg« von Bad Segeberg aus Gips und Anhydrit. In Wüsten können stattdessen Salzströme entstehen, deren Formen überraschende Ähnlichkeiten mit Gletschern aufweisen, es gibt große Plateaus, abwärts fließende Zungen und sogar Seracs (Talbot & Pohjola 2009).

5.7.2 Salzseen und Salzpfannen

Salzseen sind die wichtigsten Lagerstätten von Lithium, Soda (Natriumkarbonat), Glaubersalz (Natriumsulfat) und Boraten, natürlich werden auch Koch- und Kalisalz gewonnen. Lithium wird für leistungsfähige Akkus (Lithium-Ionen-Akkus) gebraucht und ist damit für die moderne Technik von essenzieller Bedeutung. Insbesondere für die Herstellung von Elektroautos rechnet man für die Zukunft mit einem enormen Bedarf. Es wird durch Eindampfen von Salzlaugen gewonnen, was wesentlich einfacher ist als die Gewinnung aus den Mineralen der Lithium-Pegmatite. Soda wird für die Glasherstellung gebraucht, kann aber auch synthetisch hergestellt werden. Glaubersalz wird vor allem für die Produktion von Reinigungsmitteln und in der Papierindustrie zum Aufschließen der Zellwände benötigt. Aus Boraten werden Perborate hergestellt, die in Waschmitteln als Bleichmittel dienen. Außerdem sind sie der Rohstoff für Borverbindungen wie Borsäure oder Bornitrid.

Salzseen bilden sich in trockenen Regionen in abflusslosen Becken. Manche wie Lake Eyre (Australien) und das Tote Meer liegen unter dem Meeresspiegel, die meisten befinden sich aber in Becken in Gebirgen oder auf Hochplateaus, im Regenschatten des Gebirges. Der Salar de Uyuni (Bolivien) zum Beispiel befindet sich auf dem Altiplano der Anden in 3653 m Höhe (Abb. 5.31), der Salar de Atacama (Chile) liegt zwischen den Anden und einer vorgelagerten Bergkette auf 2300 m Höhe (Abb. 5.32).

Das Tote Meer ist mit einer Wassertiefe von bis zu 380 m ein Sonderfall, die meisten Salzseen sind relativ flach. Manche trocknen saisonal ganz oder teilweise aus und hinterlassen eine flache Salzpfanne (Abb. 5.33), die auch Playa genannt wird. Andere Salzpfannen werden nur in Ausnahmefällen überflutet und überwiegend durch einsickerndes Grundwasser versorgt. Viele Salz-

Abb. 5.31 Der Salar de Uyuni (Bolivien), die größte Salzpfanne der Welt, liegt auf dem Altiplano in 3653 m Höhe. In der Regenzeit verwandelt er sich in einen Salzsee mit einer Wassertiefe im Dezimeterbereich. Das Polygonmuster entsteht durch die Volumenabnahme beim Austrocknen des Salzes. © F. Neukirchen.

Abb. 5.32 Der Salar de Atacama (Chile) wird fast nie überflutet, sehr seltene Regenfälle lösen Salz und formen die Oberfläche. Am Rand gibt es von Quellen gespeiste Salzseen, in denen Flamingos leben. Die Salzlaugen aus diesem Salar sind eine der wichtigsten Lithiumressourcen. © F. Neukirchen.

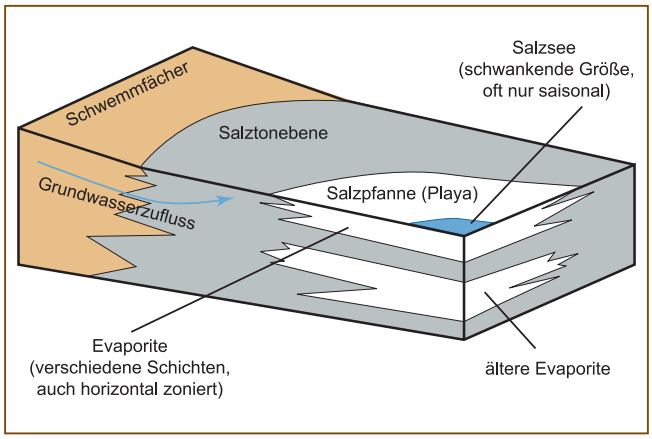


Abb. 5.33 Salzseen sind oft flach und sie trocknen saisonal ganz oder teilweise aus. So entstehen Ebenen aus Ton und Evaporiten (Salzpfanne, Playa).

seen sind von einer Salztonebene umgeben, da ins Becken fließende (meist nur saisonale) Bäche Tonminerale ablagern. Bei vielen Becken kommen im Profil der Evaporite ebenfalls immer wieder Tonlagen vor, die zum Teil auf ein feuchteres Klima zurückgehen.

Das wenige Wasser, das in diese Becken fließt, kann sehr unterschiedlich zusammengesetzt sein, die Lösung ist auch nicht zwangsläufig NaCl-dominiert. Das hängt vor allem davon ab, welche Gesteine im hydrologischen Einzugsgebiet verwittern. Kalkstein sorgt für Ca^{2+} und HCO_3^-, Dolomit führt zu Mg-reicherem Wasser. Bei der Verwitterung von felsischen Gesteinen ist Wasser Ca-Na-HCO_3-dominiert, bei basischen und ultrabasischen Gesteinen Mg-HCO_3-dominiert, sulfidhaltige Gesteine wie Tonstein sorgen für Sulfat. Manchmal werden auch ältere Evaporite aufgelöst und hydrothermales Wasser kann ebenfalls einen Beitrag leisten. Daher ist es kein Wunder, dass terrestrische Evaporite in ihrer Zusammensetzung wesentlich vielfältiger sind als marine Evaporite.

Beim Eindampfen dieser Wässer entstehen wiederum sehr unterschiedlich zusammengesetzte Laugen (◘ Abb. 5.34). Sobald die Lauge an einem Mineral übersättigt ist, fällt dieses aus. Dabei hängt die Zusammensetzung der resultierenden Lauge von den

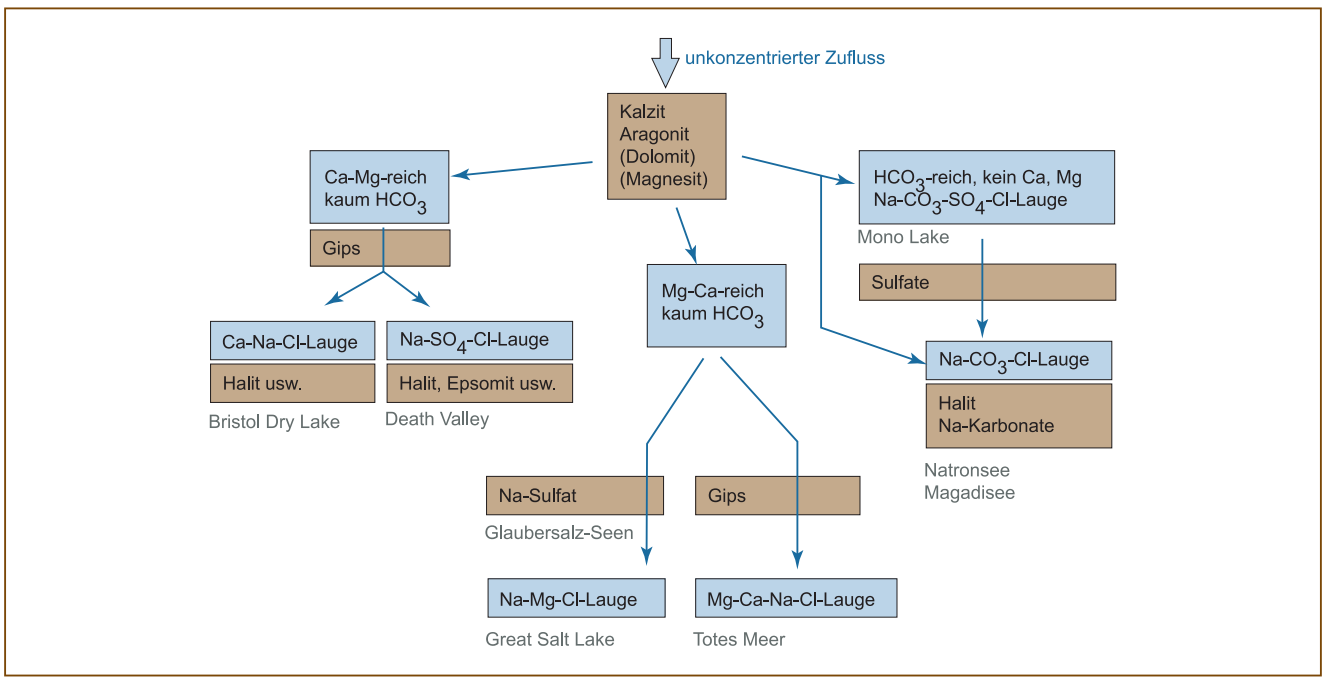


Abb. 5.34 Schematische Entwicklung unterschiedlicher Laugen in Salzseen. Beim Ausfällen eines Minerals (braun) hängt die Zusammensetzung der resultierenden Lauge (blau) von den ursprünglichen Verhältnissen der jeweiligen Anionen und Kationen ab. Stark vereinfacht nach Warren 2010.

ursprünglichen Verhältnissen der jeweiligen Anionen und Kationen ab, meist werden die einen weitgehend entfernt, die anderen sind noch vorhanden und können bei weiterer Anreicherung zur Übersättigung und Ausfällung weiterer Minerale führen (Risacher et al. 2003, Warren 2010). Zum Teil werden Ionen wie Mg^{2+} oder Li^{+} auch von Tonmineralen absorbiert, was die Zusammensetzung der Lauge ebenfalls verändert.

Besonders gut lösliche Salze wie $MgCl_2$ und erst recht $CaCl_2$ und LiCl werden so gut wie nie ausgefällt, selbst in trockenen Salzpfannen reicht die Lauge, die noch in Poren und Rissen vorhanden ist, aus, um diese Salze in Lösung zu halten. Diese Laugen befinden sich fast ausschließlich in den oberen 30 m der Ablagerungen, weil die Porosität des Salzes bis zu dieser Tiefe auf nahezu 0 % abnimmt.

Der Salar de Atacama (Chile) ist derzeit die wichtigste Lithiumlagerstätte, er liefert ein knappes Drittel der Weltproduktion. Von seiner Fläche von 3200 km^2 macht die Halit-Zone etwa ein Drittel aus (Abb. 5.35). Die randliche Sulfat-Zone besteht überwiegend aus Gips, Karbonaten und eingebrachten Tonen, mit kleineren Halitflächen. Durchschnittlich werden pro Jahr nur 0,1 mm Evaporite abgelagert, trotzdem sind die Ablagerungen (mit eingeschalteten Tonen) bis zu 950 m mächtig. Der Salar wird fast nie überflutet, randlich münden saisonale Bäche, außerdem sickert Grundwasser ein. Die Salze gehen zum einen auf die Verwitterung von Vulkaniten und auf hydrothermales Wasser der Anden zurück, zum anderen werden die älteren Evaporite der angrenzenden Cordillera de la Sal, die im Tertiär in einem Salar abgelagert und später aufgefaltet wurden, gelöst und zugeführt.

Die Salzlauge, die in der Halit-Zone zwischen 500 und 6400 ppm Li enthält, wird aus 30 m tiefen Brunnen gepumpt und anschließend in Verdunstungsbecken angereichert. Hierbei kommt das extrem trockene Klima der Atacamawüste zum Tragen, mit nur 35 mm Niederschlag pro Jahr und einer möglichen Evaporation von jährlich 3500 mm. Das ermöglicht eine deutlich effektivere Anreicherung als bei vergleichbaren Anlagen in anderen Teilen der Welt. Nach etwa einem Jahr ist die Lauge auf 6 % Lithium angereichert, sie wird mit Tanklastwagen zu einem Werk nahe der Küste gebracht, wo nach einer weiteren Reinigung Lithiumkarbonat ausgefällt wird. Nebenprodukte sind Kaliumchlorid, Kaliumsulfat, Magnesiumchlorid und Borat.

Im Salar de Uyuni (Bolivien) ist die Lithiumproduktion in Planung. Hier gibt es nach manchen Schätzungen sogar noch mehr Lithium als im Salar de Atacama, allerdings enthalten die Laugen durchschnittlich nur 320 ppm und der hohe Gehalt an Mg erschwert die Gewinnung. Höhere Gehalte bis über 1000 ppm Li gibt es in einer kleinen Zone am südöstlichen Rand. Weitere wichtige Vorkommen von Li-Laugen sind Salar de Hombre Muerto (Argentinien) mit 520 ppm, Zabuye-See (Westtibet, China) mit 500–1000 ppm, Taijinaier See (Qinghai, China), Clayton Valley Playa bei Silver Peak (Nevada, USA) mit 250–300 ppm, Great Salt Lake (Utah, USA) mit 60 ppm. Nicht ganz außer Acht gelassen werden sollte auch das Vorkommen von Lithium in manchen Wässern von Erdöllagerstätten, in Texas und Arkansas werden Gehalte von 100–700 ppm erreicht (Evans 2008).

Borate werden fast ausschließlich in Salzseen abgelagert, die in Bergregionen mit aktivem (vor allem saurem) Vulkanismus liegen. Hydrothermalsysteme können das in Vulkaniten angereicherte, leicht lösliche Bor auslaugen. In einigen Fällen passiert das in den Becken selbst, die mit Wechsellagerungen aus Tuff und Evaporiten aufgefüllt sind und an deren Verwerfungen hydrothermale Lösungen aufsteigen. Bei der Evaporation entstehen Borate wie Borax (auch Tinkal genannt, $Na_2B_4O_5(OH)_4{\cdot}8H_2O$), Colemanit ($CaB_3O_4(OH)_3{\cdot}H_2O$), Ulexit ($NaCaB_5O_6(OH)_6{\cdot}5H_2O$) und Kernit (Rasorit, $Na_2B_4O_6(OH)_2{\cdot}3H_2O$). Die Löslichkeit dieser Minerale ist sehr unterschiedlich und dabei spielt nicht nur der Borgehalt der Lauge, sondern auch die Konzentration von Na und Ca eine Rolle, wann welches Mineral gebildet wird. Colemanit fällt schon vor Gips aus, Ulexit und Borax oft gleichzeitig mit Halit. Im See können Schichten aus Borat (oder Halit und Borat) entstehen, diagenetisch können innerhalb von Evaporiten Borat-Konkretionen wachsen und an der Oberfläche von Playas kann es zu Ausblühungen und zur Bildung von Krusten kommen. Oft ist eine Zonierung verschiedener Borate zu sehen,

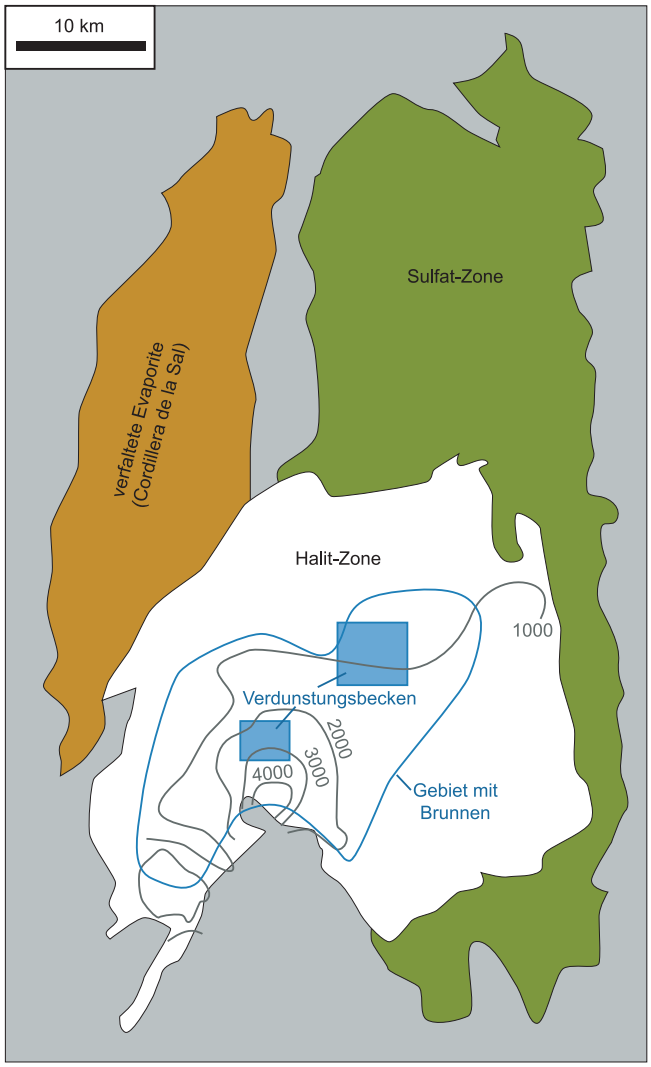


Abb. 5.35 Der Salar de Atacama besteht aus einer Halit-Zone im Kern und einer randlichen Sulfat-Zone (Ton, Gips, Karbonate, Halit). Die Konturlinien zeigen die Konzentration von Li (ppm) in Salzlaugen. Diese werden aus Brunnen gewonnen und in Verdunstungsbecken angereichert. Die angrenzende Cordillera de la Sal besteht aus verfalteten tertiären Evaporiten. Nach Warren 2010 und Kesler et al. 2012.

die entweder als Ergebnis unterschiedlicher Salinität während der Ablagerung, oder als diagenetische Veränderung durch einsickerndes Grundwasser interpretiert wird. Fast 40 % der bekannten Boratreserven befinden sich in der Türkei. Weitere wichtige Vorkommen sind einige Salare der Anden, Salzseen der Basin-und-Range-Provinz im Westen der USA und mehrere Salzseen in China.

Natriumsulfat (Glaubersalz) kann aus sulfatreichen, Ca-armen Laugen gefällt werden. Im Winter oder in kalten Nächten, wenn das Wasser auf 1 °C abgekühlt ist oder gar zu frieren beginnt, ist die Löslichkeit von Natriumsulfat deutlich geringer und es kristallisiert Mirabilit ($Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$). Häufig löst sich dieser im Sommer oder am folgenden Tag schon wieder auf (Warren 2010). Das kann man in unzähligen kleinen Salzseen in Kanada, in Salzseen der Anden und wenigen Seen in Afrika und Asien beobachten, auch in der Lagune Kara-Bogas-Gol (▶ Kasten 5.10). In den Sedimenten dieser Seen findet sich Mirabilit zusammen mit Epsomit, Gips und anderen Mineralen, Mirabilit kann diagenetisch durch Glauberit ($CaSO_4 \cdot Na_2SO_4$) und Thernadit (Na_2SO_4) ersetzt werden. Lange Zeit bildeten die Mirabilit-Seen in Kanada die wichtigsten Lagerstätten, wobei das Salz nur saisonal gewonnen werden konnte. Im warmen Klima können Glauberit und Thernadit ausgefällt werden, wenn die Konzentration ungewöhnlich hoch ist. Das war bei der Laguna del Rey (Mexiko) der Fall, heute die wichtigste Lagerstätte von Glaubersalz. Hier gibt es eine bis zu 35 m dicke Schicht mit Natriumsulfaten unter den 1–2 m gipsreichen Sedimenten der aktiven Playa. Das Salz wird durch Laugung gewonnen.

Natriumkarbonate (Soda) wie Trona ($NaHCO_3 \cdot Na_2CO_3$) und Nahcolit ($NaHCO_3$) werden gebildet, wenn nach der Fällung von Kalzit und Dolomit noch immer Hydrogenkarbonat vorhanden ist und zugleich der Gehalt an Sulfat und Chlorid vergleichsweise gering ist. Das Wasser dieser Seen ist oft stark alkalisch. Beim weiteren Eindampfen bildet sich zusätzlich Halit. Die bekanntesten rezenten Beispiele sind Natronsee und Magadisee im Ostafrikanischen Graben in Tansania, bei denen sicherlich die Verwitterung alkaliner Vulkanite (und Karbonatite) eine Rolle spielt. Offensichtlich gibt es auch andere Wege, um eine entsprechende Lauge zu erreichen. Weitere Sodaseen finden sich in den Anden, in Kalifornien, in China und in der Mongolei. Abgebaut wird Soda vor allem in Wyoming, wo in tertiären Sedimenten 42 Trona-Schichten enthalten sind, manche davon mehr als meterdick.

Kochsalz aus Salzseen hat nur regionale Bedeutung. Ein interessantes Beispiel sind die Salzseen in Tibet, deren Salz früher mit Yak-Karawanen über hohe Pässe des Himalajas transportiert wurde. Im Himalaja selbst gibt es kein Salz, auch wenn noch so viel in Esoterikläden verkauft wird. Das Tote Meer ist ein wichtiger Produzent von Kalisalz und Brom, außerdem werden NaCl, NaOH und Magnesium gewonnen.

Kasten 5.12 Salzseen als Lebensraum

Selbst in extrem salzigen Seen wie dem Toten Meer oder in den Tümpeln am Rand des Salar de Atacama gibt es Leben (◘ Abb. 5.36). Dabei handelt es sich vor allem um halophile Archaea, die üblicherweise Halobakterien genannt werden und nur in extrem salzigen Laugen zu finden sind. Ein weiterer Extremist ist die einzellige Alge *Dunaliella salina*. Viele dieser Organismen sind rot gefärbt. In stark alkalischen Seen gedeiht das Cyanobakterium *Spirulina*, das auch als Lebensmittel genutzt wird. Bei geringeren Salinitäten ist das Leben vielfältiger, so gibt es in vielen Salzseen kleine Krebse und manchmal sogar Fische. Am Ufer des Mono Lake (Kalifornien) schwirren Millionen Salzfliegen. Die Mikroorganismen und Krebse bilden wiederum die Nahrungsquelle für Flamingos, die in vielen Salzseen in Südamerika und Afrika leben und auf den Salztonebenen brüten. Auch viele andere Vögel finden hier Nahrung.

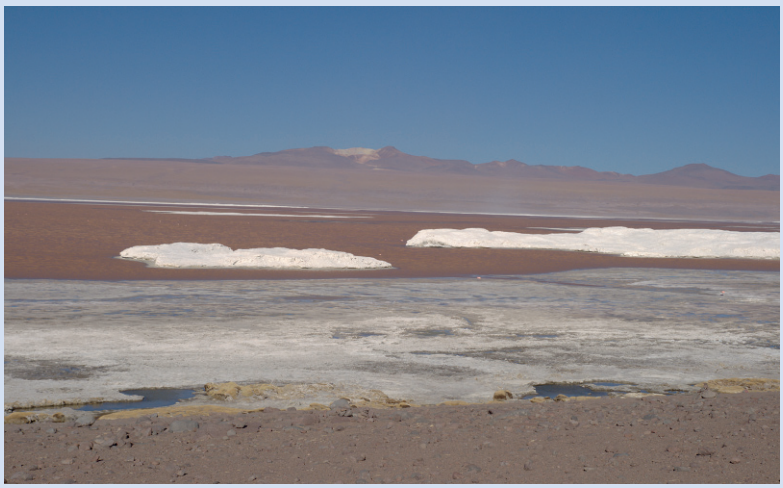


Abb. 5.36 Mikroorganismen färben das Wasser der Laguna Colorada (Bolivien) rot. Die weißen Inseln bestehen aus Borax. © F. Neukirchen.

Kasten 5.13 Salz in der Antarktis

Zwar sind die meisten Salzvorkommen im warmen und trockenen Klima entstanden, es gibt aber auch Beispiele aus eisigem Klima. Wenn Salzwasser gefriert, bleiben die gelösten Stoffe in der verbliebenen Lösung, die somit immer salziger wird. In der Antarktis gibt es kleine extrem salzige Seen, der Don-Juan-See gilt mit einer Salinität von 40 % gar als salzigstes Gewässer der Welt. Hier wird neben Halit, Mirabilit, Thenardit und Hydrohalit sogar Antarcticit ($CaCl_2 \cdot 6H_2O$) abgelagert, das wegen seiner extrem guten Löslichkeit sonst fast nirgends zu finden ist. Das Salzwasser ist zum Teil Meerwasser, aus Einschlüssen im Eis und aus eingewehten marinen Aerosolen, zum Teil aber auch Grundwasser aus der Tiefe. In den trockenen Tälern der Antarktis nehmen auch die Winde Feuchtigkeit auf und sorgen so für die Ablagerung von Salz auf dem Talboden.

Übrigens sind Salzseen alles andere als frei von Leben (▶ Kasten 5.12). Und die salzigsten Seen der Erde befinden sich nicht etwa in einer heißen Wüste, sondern in der Antarktis (▶ Kasten 5.13).

5.8 Phosphorit

Phosphat ist zusammen mit Kalium und Stickstoff eines der für die Pflanzenernährung wichtigsten Elemente, daher werden auch rund 95 % der bergmännisch gewonnenen Phosphate für die Düngemittelherstellung verbraucht. Es gibt sehr unterschiedliche Phosphatlagerstätten: Marine phosphatreiche Sedimente (Phosphorite), Guano (Vogelkot) auf Inseln wie Nauru und den Weihnachtsinseln beziehungsweise in Seen (Minjingu, Tansania, ▶ Kasten 5.14), Kiruna-Typ-Lagerstätten (▶ Abschn. 3.6), Karbonatite und Phoscorite (▶ Abschn. 3.10) sowie deren Verwitterungsprodukte (▶ Kasten 5.15).

Als Phosphorite werden marine Sedimentgesteine bezeichnet, die sich durch ihren hohen Gehalt an Phosphat von mindestens 15–20 % auszeichnen (◘ Abb. 5.37). Das Phosphat ist meist als kryptokristalliner Fluorapatit, $Ca_5(PO_4)_3F$, oder als Hydroxyapatit, $Ca_5(PO_4)_3OH$, enthalten. Phosphorite kommen oft vergesellschaftet mit Karbonatgesteinen, Schiefern, Tonsteinen und Sandsteinen vor. Sie können sehr unterschiedlich ausgebildet sein: pelletoid oder feinkörnig strukturlos, hart bis erdig-weich, es können Ooide und Fossilien (insbesondere Knochen und Zähne von Fischen) enthalten sein.

Abb. 5.37 Phosphorit von Logrosan (Spanien). © F. Neukirchen / Mineralogische Sammlungen der TU Berlin.

Phosphorite sind seit dem Proterozoikum bekannt, wo sie die gebänderten Eisenerze begleiten können, zum Beispiel in Australien. Häufiger sind sie aber in paläozoischen und in känozoischen Ablagerungen zu finden. Größere Lagerstätten werden in Frankreich, Belgien, Spanien, Marokko, Tunesien, China und in den Vereinigten Staaten abgebaut.

Die meisten marinen Phosphoritlagerstätten repräsentieren flach-marine Bildungsbedingungen bis 200 m Wassertiefe. Sie bilden oft Flöze, die lateral in nicht-phosphatische Nebengesteine übergehen. Der Hauptzufluss von Phosphor ins Meer kommt von der kontinentalen Verwitterung phosphathaltiger Gesteine. Flüsse führen reichlich Phosphat mit sich (Delaney 1998). Im Ozean wird es durch verschiedene Organismen aufgenommen und bei deren Tod anschließend auf dem Meeresboden abgelagert. Dabei können auch Knochen und Zähne von größeren Lebewesen wie zum Beispiel Fischen eine bedeutende Rolle spielen (Baturin 2000). Die Ablagerungsbedingungen der marinen Phosphoritlagerstätten sind recht vielfältig. Sie reichen von der Brandungszone (supratidal) über Wattengebiete und Flussmündungen (Baturin 2000) bis in tiefere Bereiche des Schelfmeeres. Vermutlich hat auch sogenanntes »*upwelling*«, das Hochströmen von kaltem und nährstoffreichem Wasser aus der Tiefsee, am Kontinentalhang zur Anreicherung der Lagerstätten beigetragen. Es führt zu vermehrtem Wachstum des Phytoplanktons und damit zu einer gesteigerten Aktivität der ganzen ozeanischen Nahrungskette. Die absedimentierende organische Substanz dieser Gebiete ist auch rezent reich an Phosphor und junge phosphatreiche Sedimente sind an vielen Kontinentalrändern bekannt.

Pelletoide Phosphate zeichnen sich durch rund 2 mm große Phosphatkonkretionen aus, aber es sind auch Konkretionen mit Durchmessern von Dutzenden Zentimeter bekannt. Sie finden sich auf dem Ozeanboden der Kontinentalschelfe. Bioklastische Phosphate (»*bone beds*«) bauen sich aus kleinen Fossilien wie Knochenresten, Zähnen und Koprolithen (fossile Exkremente meist in phosphatischer Erhaltung) auf. Manchmal sind die Fossilien auch nachträglich diagenetisch mit phosphatreichen Zementen verkittet (Baturin 2000). Das führt gleichzeitig übergangslos zum dritten Typ, bei dem Sedimente diagenetisch durch phosphatreiche Lösungen zementiert wurden. Dieser Vorgang ist

Kasten 5.14 Minjingu

Bei Minjingu (Tansania), rund 5 km östlich des Manyarasees, ist der bedeutendste Vertreter der sedimentären Phosphatlagerstätten in Ostafrika zu finden. Die Phosphate sind in Bentonit (► Abschn. 7.5) in Phosphatlagen gebunden, die vermutlich auf Vogelguano zurückzuführen sind. Das genaue Alter der Ablagerungen wird kontrovers diskutiert. Vermutlich sind sie in das obere Pliozän oder das untere Pleistozän zu stellen (Schlüter 1991). Die kleine Anhöhe Minjingu Kopje, die bei der Phosphatmine liegt und der Mine ihren Namen gab, war eine Insel in einem See, auf der wohl eine Vogelkolonie brütete. Neben Überresten der Kormorane wurden auch Fischreste gefunden. Das Vorkommen wurde 1956 durch luftgestützte Fernerkundung als radioaktive Anomalie entdeckt (Kauwenbergh 1991).

Ab 1983 wurde Phosphat zu Düngezwecken gewonnen. In den 1990er-Jahren war der Abbau eingestellt, bis er im Jahr 2001 erneut aufgenommen wurde. Die Mine wurde von der Tanzanian State Mining Company (STAMICO) in Kooperation mit der finnischen Kone Oy betrieben. Gefördert wurden rund 20 000 t P_2O_5 pro Jahr. Das Erz wurde im rund 450 km entfernten Tanga zu Superphosphat aufbereitet und teilweise nach Kenia exportiert. Zu den Gründen für den zeitweisen Stillstand der Mine zählen möglicherweise die abgelegene Lage der Mine und die entsprechenden Transportwege für Erz und Betriebsstoffe sowie der Mangel an Frischwasser. Die Reserven des Vorkommens bei Minjingu werden in der Literatur zwischen 1,9 Mt und 8 Mt P_2O_5 angegeben (Atkinson & Hale 1993, van Straaten 2002).

nicht sehr häufig und hängt meist mit phosphatreichen Lösungen aus Guanoablagerungen zusammen.

Um abbauwürdig zu sein, sollte Phosphaterz mindestens 30 % P_2O_5 enthalten, am besten mit Kalziumkarbonat und nur geringen Mengen an Eisen und Aluminium. Das phosphathaltige Erz wird nach dem Abbau aufbereitet, um entweder mit Schwefelsäure zu Phosphorsäure umgewandelt oder zu elementarem Phosphor aufgeschmolzen zu werden. Aus Phosphorsäure wird der gut pflanzenverfügbare kalziumdihydrogenphosphathaltige Dünger Tripelsuperphosphat hergestellt. Eine andere Möglichkeit ist, mit Phosphorsäure und Ammoniak das ebenfalls gut wasserlösliche (und damit pflanzenverfügbare) Ammoniumphosphat herzustellen. Rund 90 % der geförderten Phosphaterze werden in der Landwirtschaft verbraucht. Gegenwärtig sind die USA mit rund 37 % der P_2O_5-Weltexporte einer der größten Produzenten und Exporteure von Phosphaten (USGS Minerals Yearbook 2007). Sie stellen zusammen mit China und der Westsahara (und damit *de facto* Marokko) die Hauptabbauländer dar. Früher wurden auch Guanovorkommen wie auf den Weihnachtsinseln und Nauru ausgebeutet, aber diese Vorkommen sind bereits weitgehend erschöpft. Phosphate sind für die moderne Landwirtschaft und für die Ernährung einer wachsenden Weltbevölkerung unabdinglich und können, anders als viele sonstige wichtige Rohstoffe, auch nicht durch andere Quellen oder andere Stoffe ersetzt werden. Problematisch wird es, wenn sich so wichtige Rohstoffe unter der Kontrolle vergleichsweise weniger Staaten befinden. China hat zum Beispiel die Phosphatausfuhren mit 135 % Exportsteuern belegt, um die Ausfuhr zu erschweren. Die US-Vorkommen sind vermutlich in rund 30 Jahren weitgehend erschöpft. Die Westsahara ist nach wie vor, auch entgegen UN-Resolutionen, von Marokko okkupiert. Dies ließ zusammen mit der Tatsache, dass man es mit einer endlichen Ressource zu tun hat, die Kosten für Phosphat in den Jahren 2007 bis 2008 extrem (bis 800 %) steigen. In der Folge sanken die Preise wieder, wenn auch nicht ganz auf das vorherige Niveau. Wie weit die Reserven in die Zukunft reichen, ist nicht ganz einfach zu errechnen. So geht der USGS von einer Reichweite der gegenwärtigen Vorräte von rund 100 Jahren aus, bei einem angenommenen gleichbleibenden Verbrauch. Dies ließ Dana Cordell einen »Peak Phosphorus« (vergleichbar dem Peak Oil, ► Abschn. 6.6) um das Jahr 2034 herum postulieren, also ein Ereignis, bei dem ein Maximum der Förderung erreicht wird und danach die weitere Abbaurate deutlich absinkt, bei möglicherweise steigender Nachfrage (Dèry & Anderson 2007, Gilbert 2009, Meier 2010). Die Situation mag durch den zunehmenden Anbau von Pflanzen für Biotreibstoffe noch verschärft werden. Andererseits mögen mit steigenden Rohstoffpreisen auch geringerwertige Vorkommen abbauwürdig werden, die heute noch zu teuer oder zu aufwendig zu gewinnen sind. Eine mögliche Lösung oder zumindest Entlastung könnte in der Nutzung von Gülle oder der Nutzung von Phosphor aus Asche der Klärschlammverbrennung bestehen (Meier 2010). Eine weitere Möglichkeit liegt in der Prospektion neuer Vorkommen. Allerdings sind apatithaltige Gesteine wie Phosphorite im Gelände nicht immer einfach zu erkennen. Hilfreich ist die luftgestützte Fernerkundung, bei der man sich die Tatsache zunutze macht, dass die Phosphate auch Uran enthalten können. Um phosphathaltige Gesteine sicher zu identifizieren, kann man sie mit salpetersaurer NH_4-Molybdatlösung betupfen. Bei Gegenwart von Phosphat zeigt sich eine schwache Gelbfärbung, die bei Zugabe von Ascorbinlösung in ein Blau umschlägt (Germann 1981).

5.9 Seifenlagerstätten

Strömendes Wasser kann nicht nur Partikel wie Sand, Kies und Geröll transportieren, es kommt auch zu einer effektiven Sortierung nach Größe und Dichte. Als Seifenlagerstätten oder kurz Seifen (engl. *placer*) werden Anreicherungen von schweren und verwitterungsresistenten Mineralen bezeichnet, die sich hauptsächlich durch fluviatilen Transport in Flüssen oder an Stränden gebildet haben. Seifen sind wichtige Lagerstätten von Gold (◘ Abb. 5.38), Zinn (Kassiterit), Seltenerdelementen (Monazit, Xenotim), Titan (Rutil, Ilmenit), Zirkonium (Zirkon, Baddeleyit), Tantal (Columbit-Tantalit, »Coltan«), diversen anderen Metallen und von Edelsteinen wie Diamant, Saphir, Rubin, Granat und so weiter. Welche Schwerminerale das im Einzelfall sind, hängt natürlich von den Gesteinen ab, die im Einzugsgebiet verwittern.

Abb. 5.38 Mit einer solchen Waschpfanne kann Gold aus den Sedimenten eines Flusses gewaschen werden. Bei kreisenden Bewegungen schwappt Wasser zusammen mit leichten Mineralen aus der Pfanne, die schweren Minerale bleiben zurück. © Nate Cull / Wikimedia.

Neben rezenten Seifen sind auch fossile Seifen in alten Sedimentschichten von großer Bedeutung.

Ein Sonderfall sind sogenannte residuale Seifen, die sich direkt über einer primären Lagerstätte befinden, wo es durch Auswaschen von leichten Mineralen zu einer Anreicherung von Schwermineralen kam. Sie sind eigentlich zu den Verwitterungslagerstätten zu zählen. Oft ist nur diese sekundär angereicherte Zone eines Erzvorkommens wirtschaftlich förderbar. Wichtige Beispiele sind verwitterte Pegmatite mit residualen Anreicherungen von Kassiterit und Columbit-Tantalit. Ein weiteres Beispiel sind die Phosphatlagerstätten in Uganda (▶ Kasten 5.15). An Hängen und Böschungen unterhalb der primären Lagerstätten können durch Bodenfließen eluviale Seifen entstehen. In den Lockergesteinen reichern sich die schweren Minerale in kleinen Senken als sogenannte Taschen an.

Fluviatile (oder auch alluviale) Seifen sind Ablagerungen von Schwermineralen (◘ Tab. 5.3) in Bächen und Flüssen, wobei es sich um aktive Flussläufe oder um ältere Ablagerungen handeln kann. Der genaue Prozess ihrer Entstehung ist extrem komplex und bis heute nicht eindeutig verstanden (▶ Kasten 5.16). Sie bilden sich an Stellen, an denen sich das Strömungsregime deutlich verändert (◘ Abb. 5.39), etwa hinter Felsblöcken, an Sandbänken, am Gleithang einer Flussbiegung oder am Rand eines Beckens auf einem Schwemmfächer. Dabei kommt es zu einem Wechselspiel von Sedimentation und Wiederaufnahme von Partikeln, beides kann zu einer Anreicherung von Schwermineralen im Flussbett führen.

Die größte Konzentration findet sich oft über Feinsedimenten innerhalb der Flussablagerungen oder unmittelbar über dem Gestein des Untergrunds. Dafür gibt es zwei Erklärungsansätze. Nach dem einen können sich die Schwerminerale durch die Flusskiese nach unten durcharbeiten. Die wahrscheinlichere Variante geht von einer vollständigen Umlagerung der Flusskiese beispielsweise durch periodisch wiederkehrende Hochwasserereignisse aus, wobei Schwerminerale zurückbleiben (Pohl 2005). Diese Ereignisse stellen in Flüssen meist die eigentliche Erosions- und Transportkraft dar.

Kasten 5.15 Sukulu und Bukusu (Uganda)

Der Karbonatitkomplex (▶ Abschn. 3.10) von Sukulu hat einen Durchmesser von rund 4 km und erhebt sich bis zu 180 m über die umgebende Ebene. Er ist einer von fünf Alkalikomplexen, die südwestlich des Mount Elgon in Uganda nahe der Grenze zu Kenia liegen. Ihre Entstehung hängt eng mit der Entwicklung des ostafrikanischen Riftsystems zusammen (Barifaijo 2001). Das Alter von Sukulu wird auf rund 40 Millionen Jahre datiert (Bell & Blenkinsop 1987). Er besteht aus ringförmigen Intrusionen, die von radialen Gängen und Störungen durchschlagen werden. Die Zusammensetzung reicht von Kalzitkarbonatit über Dolomitkarbonatit bis zu Ferrokarbonatiten. Häufige akzessorische Minerale sind Apatit, Magnetit, Phlogopit und Pyrochlor. Im Zentrum der in drei Täler, Nord-, West- und Südtal, unterteilten Ringstruktur haben sich bis zu 60 m mächtige Residualböden (residuale Seifen) mit Anreicherungen an Phosphat, Magnetit und Pyrochlor abgelagert. Reedman (1984) gibt für die Böden einen P_2O_5-Gehalt von rund 9,6 % an. Dabei bestehen die Böden aus einem komplexen Gemisch aus Apatit, Aluminiumphosphaten wie Crandallit, $CaAl_3[(OH)_6|PO_3(OH)|PO_4]$, Eisenoxiden, Tonmineralen, Quarz sowie untergeordnet Perowskit, Zirkon und anderen verwitterungsbeständigen Mineralen. Nach van Kauwenbergh (1991) liegen rund 78 % des P_2O_5 als Apatit vor und rund 22 % als Mangan- oder Alumophosphate. Die Gesamtreserven an Phosphat werden mit 15–23 Mt angegeben (Atkinson & Hale 1993, Kauwenbergh 1991).

Der nur wenige Kilometer nordöstlich gelegene Bukusu-Karbonatit, manchmal auch Busumbu-Komplex genannt, ist mit einem Durchmesser von rund 9–10 km größer als der von Sukulu. Er besteht hauptsächlich aus schlecht aufgeschlossenen ultrabasischen und alkalischen Gesteinen. In den 1930er-Jahren fand man in den Böden des Komplexes größere Mengen Apatit, insbesondere an der Busumbu Ridge (ein Phoscorit, ▶ Abschn. 3.10.1) im Süden des Komplexes, mit rund 30 % P_2O_5 (Davies 1947). Die Verwitterungszone reicht nach Bohrungen bis in 60 m Tiefe (Kauwenbergh 1991). Das Phosphat liegt hauptsächlich als Frankolit vor, untergeordnet auch unverwitterter primärer Fluorapatit. Frankolit ist ein Karbonatfluorapatit mit variabler Zusammensetzung, die man ungefähr mit der Formel $(Ca,Mg,Sr,Na)_{10}(PO_4,SO_4,CO_3)_6F_{2-3}$ beschreiben kann. Die Reserven an P_2O_5 werden zwischen 0,2 Mt bis hin zu 10 Mt geschätzt (Atkinson & Hale 1993, Kauwenbergh 1991). Im Zeitraum von 1944 bis 1963 wurde Phosphat abgebaut.

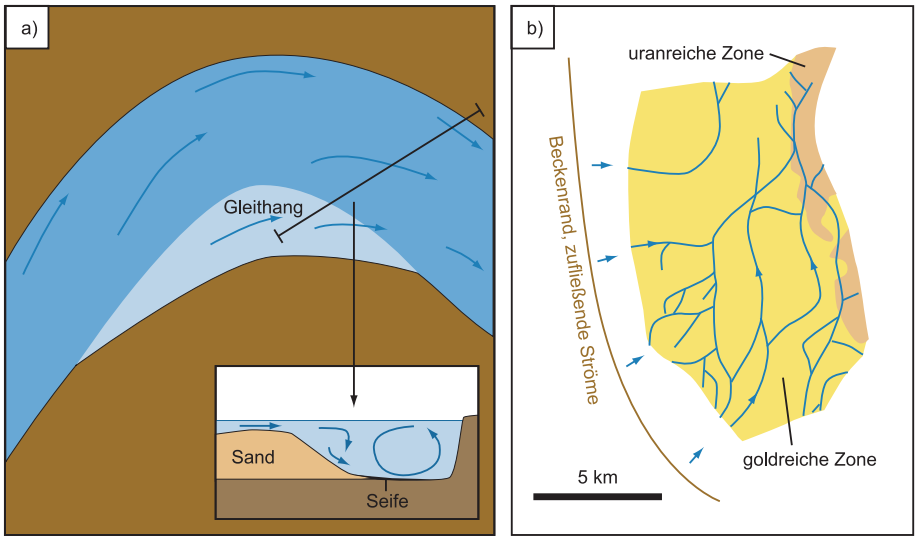


Abb. 5.39 Fluviatile Seifen können sich bilden, wenn sich die Strömung ändert. Ein Beispiel ist der Gleithang einer Flussbiegung (a). Wesentlich größere Seifen können auf einem Schwemmfächer am Rand einer Ebene entstehen. Das Beispiel zeigt einen fossilen Schwemmfächer des Welkom-Goldfeldes im Witwatersrand (Südafrika), der zwei großflächige goldreiche Konglomeratschichten (Basal- und Steynreef) enthält. Das Verhältnis Au/U verändert sich vom Westen (dem damals oberen Teil) nach Osten. (Siehe auch ▶ Kasten 5.18.) b) nach Minter 1978.

Tab. 5.3 Einige Schwerminerale, die auf Seifen zu finden sind, und ihre Dichte. Zum Vergleich: Quarz hat die Dichte 2,6 g/cm³.

gediegen Gold	Au	15–19 g/cm³
gediegen Platin	Pt	14–19 g/cm³
Columbit	$(Fe,Mg,Mn)(Nb,Ta)_2O_6$	5–8 g/cm³
Wolframit	$(Fe,Mn)WO_4$	7,2–7,7 g/cm³
Kassiterit (Zinnstein)	SnO_2	6,3–7,2 g/cm³
Scheelit	$CaWO_4$	6,1 g/cm³
Magnetit	Fe_3O_4	5,2 g/cm³
Monazit	$(SEE,Th,Nd)PO_4$	4,2–5,4 g/cm³
Xenotim	$(Y,Yb)PO_4$	4,5 g/cm³
Ilmenit	$FeTiO_3$	4–5 g/cm³
Zirkon	$ZrSiO_4$	4,6 g/cm³
Rutil	TiO_2	4,2 g/cm³
Korund (Rubin, Saphir)	Al_2O_3	3,9–4,1 g/cm³
Spinell	$MgAl_2O_4$	3,6 g/cm³
Topas	$Al_2SiO_4(F,OH)_2$	3,5–3,6 g/cm³
Granat	$(Mg,Fe,Ca)_3(Al,Fe)_2[SiO_4]_3$	3,6–4,3 g/cm³
Diamant	C	3,5 g/cm³

Weltweit werden fluviatile Seifen auf Gold abgebaut, das auf Seifen in Form winziger Flitter oder als Nuggets (▶ Kasten 5.17) auftritt. Während der Zeit des Goldrausches in Kalifornien und Alaska, aber auch in Victoria (Australien), waren vor allem junge fluviatile Seifen wichtig. Die bedeutendste Goldprovinz der Welt ist jedoch der Witwatersrand in Südafrika (▶ Kasten 5.18) mit fossilen Seifen aus dem Archaikum, aus denen etwa 40 % alles jemals geförderten Goldes stammen. Auch im Oberrheintal wird in einigen Kiesgruben noch heute quasi als Nebenverdienst der Kiesgrubenbetreiber Gold gewonnen (Seidler 2012). Als weitere Beispiele für fluviatile Seifen können die historisch wichtigen Zinnseifen im Erzgebirge, Seifen mit Kassiterit und Columbit-Tantalit im Kongo und Edelsteinseifen in Sri Lanka und Thailand genannt werden. Durch die Verwitterung von Bändereisenerzen sind in Westaustralien eisenreiche Seifen (»*channel-iron deposits*«) entstanden.

Strandseifen (marine Seifen) werden viele schon einmal selbst gesehen haben, wenn einem bei einem Spaziergang an einem Strand außergewöhnlich gefärbte Sande aufgefallen sind. Hier sorgen Strömung und Wellenschlag für eine Anreicherung von Schwermineralen. Im Falle schwarzer Sande kann es sich um Erzminerale wie Ilmenit, Titanit oder Kassiterit handeln. Rötliche Sande können Granat oder Zirkon enthalten. Diese Minerale sind in lang gestreckten Linsen oder dünnen, streifenartigen Schichten angereichert, die wiederholt entlang der Küste zu finden sind.

Der Transport von Sand geschieht an Küsten vor allem durch Strömungen und Gezeiten, während die Sortierung durch die Wellen im Brandungsbereich erfolgt. Die auflaufende Brandung befördert das Material auf den Strand, wo die schwereren Körner bei ablaufender Welle bevorzugt liegen bleiben, während die leichteren wieder in das Meer gespült werden. Die Sinkgeschwindigkeit spielt also keine Rolle, daher ist die Korngröße unwichtig. Daneben können Gezeiten, Wind und auch laterale Strömungen einen Einfluss haben, außerdem das Profil der Küste, das sich auf die Wellendynamik auswirkt. Möglicherweise haben Sturmereignisse einen deutlichen Anteil am Entstehen der Strandseifen. Sie bilden sich bevorzugt an morphologisch stabilen Küsten, an denen keine starke Erosion und keine schnelle Sedimentation stattfinden (Pohl 2005). Ältere Strandseifen können durch eine Änderung des Meeresspiegels überflutet werden (*offshore placers*) oder plötzlich an Land abseits der Küste liegen (*onshore placers*). Bei der Modellierung der Strandseifen spielen

Kasten 5.16 Fluviatiler Transport und Sedimentation

Der Transport und die Sedimentation in Flüssen sind ein kompliziertes Wechselspiel unterschiedlicher Prozesse und Faktoren. In der Regel haben wir es mit einer mehr oder weniger turbulenten Strömung zu tun, wobei es meist unmittelbar über dem Grund eine dünne laminar fließende Schicht gibt. Geröll wird von der Strömung am Grund durch Rollen und Rutschen bewegt. Sand hüpft regelrecht, was als Saltation bezeichnet wird, und feine Partikel (Silt, Ton) werden in Suspension gehalten.
Es ist offensichtlich, dass auf der einen Seite die Strömungsgeschwindigkeit und die Turbulenz eine Rolle spielen, auf der anderen Seite auch die Eigenschaften der Partikel wie Größe und Dichte. Bei Hochwasser ist die Transportfähigkeit von Flüssen deutlich erhöht.
Als erste Näherung kann die Sinkgeschwindigkeit von kugeligen Partikeln in einer Flüssigkeit dienen, die vom Gesetz von Stokes beschrieben wird:

$$v = 2r^2g(\rho_p-\rho_f)/9\eta$$

Dabei ist r der Radius des Partikels, g ist die Erdbeschleunigung, ρ_p die Dichte des Partikels, ρ_f die Dichte der Flüssigkeit und η die Viskosität der Flüssigkeit. Die Sinkgeschwindigkeit ist also weitaus stärker vom Radius als von der Dichte des Partikels abhängig. Daraus ergibt sich auch, dass gleich schnell sinkende Partikel unterschiedlicher Minerale eine unterschiedliche Größe haben, was hydraulische Äquivalenz genannt wird. Zum Beispiel wäre das bei Quarz, Pyrit und Gold der Fall, wenn die Radien etwa die Verhältnisse 32:2:1 haben. Demnach ist es nicht verwunderlich, dass kleine Goldpartikel oft zusammen mit Kies abgelagert werden. Allerdings ist dies aus einer Reihe von Gründen eine sehr grobe Vereinfachung, allein schon, weil das Gesetz nicht in turbulenten Strömungen gilt, aber auch, weil die Partikel erst sinken können, nachdem sie von der Strömung vom Grund gehoben wurden.

Die Aufnahme von Partikeln durch eine Strömung wird mit dem Shields-Parameter beschrieben. Sie ist von der Strömungsgeschwindigkeit abhängig (genauer: von der Scherspannung am Grund), von der Dichte der Partikel und in geringem Maß von der Korngröße. Natürlich werden kleine Partikel mit geringer Dichte am ehesten aufgenommen. Schwerminerale bleiben hingegen eher liegen. Modifizierend kommt die Beschaffenheit des Flussbetts hinzu, ob es flach oder rau ist und ob seine Partikel einheitlich oder sehr verschieden sind.
Doch nicht nur bei Aufnahme und beim Absinken kommt es zu einer Sortierung, sondern auch beim Transport selbst, allein durch die unterschiedliche Geschwindigkeit, mit der verschiedene Partikel in Suspension, durch Saltation oder durch Rollen bewegt werden. In einem turbulenten Strom werden suspendierte Partikel ihrer hydraulischen Äquivalenz entsprechend sortiert, indem sie sich in einem Bereich mit einer bestimmten Strömungsgeschwindigkeit anreichern. In einer Suspension mit hoher Konzentration wird es noch komplizierter, weil die Kollisionen der Partikel zunehmend eine Rolle spielen, was ebenfalls eine Sortierung bewirkt.
Natürlich ist auch die Form der Partikel wichtig, ein Plättchen verhält sich ganz anders als eine Kugel. Auch die Beschaffenheit der Mineraloberfläche und selbst elektrostatische Eigenschaften können eine Rolle spielen. In geringem Maß könnten noch Lösung und Ausfällung als weitere Mechanismen hinzukommen. Damit erklärt man das extrem seltene Vorkommen von undeformierten idiomorphen Goldkristallen in Seifenlagerstätten, die einen längeren Transportweg sicher nicht überlebt hätten.
Man versucht, Transport und Ablagerung an Computern zu simulieren und so die Konzentrationen von Schwermineralen in Seifenlagerstätten zu berechnen. Zum Teil konnte man erfolgreich die Variationen des Erzgrades von großen Vorkommen berechnen.

moderne, prozessorientierte Untersuchungsmethoden der Küstenbildung eine große Rolle (Hardisty 1990).

Strandseifen des Zinngürtels von Südostasien machen den weitaus größten Teil der weltweiten Zinnproduktion aus. Sie liegen vor allem in Thailand und Malaysia entlang der Westküste der malayischen Halbinsel und an den indonesischen »Zinninseln« Belitung (Billiton) und Bangka (nordöstlich von Sumatra). Offshore werden sie mit Schwimmbaggern abgebaut, onshore vor allem mit einem Hochdruckwasserstrahl, der in einer kleinen Grube das Material auswäscht. Der Schlamm wird abgepumpt, die Schwerminerale werden in einer mechanischen Anlage abgetrennt. Neben Kassiterit (siehe auch ▶ Abschn. 4.5) werden als Nebenprodukte auch andere Schwerminerale gewonnen, darunter Monazit und Xenotim (daher die Bedeutung von Malaysia für Seltenerdelemente), Ilmenit, Zirkon, Columbit-Tantalit, Wolframit und Gold.

Einige Strände in Indien (in Kerala, Tamil Nadu und Orissa) haben hohe Gehalte an Monazit (◘ Abb. 5.41), der zum Teil für die Gewinnung von Seltenerdelementen und von Thorium als Kernbrennstoff abgebaut wird. Weitere Beispiele gibt es in Südafrika und im Südosten der USA. Bekannt für seine extrem hohe natürliche Radioaktivität ist der monazitreiche Strand der Stadt Guarapari (Brasilien). Zirkon als Rohstoff für Feuerfestmaterialen und als Zirkoniumerz wird fast ausschließlich von Strandseifen gewonnen, vor allem in Australien und in Südafrika. Wichtige Vorkommen gibt es auch in den USA und in Brasilien. Auch die Titanerze Ilmenit und Rutil werden überwiegend von Strandseifen gewonnen, meist gemeinsam mit Zirkon, Granat, Monazit und Xenotim. Zu nennen sind Strände an der Ost- und Westküste von Australien, Indien, Sri Lanka, Südafrika, Mosambik, USA und Brasilien.

Große wirtschaftliche Bedeutung haben auch Strandseifen mit Diamanten, insbesondere entlang der Diamantenküste in Namibia. Kleinere Diamanten in meist sehr guter Qualität finden sich hier im Sand auf dem Meeresgrund als auch in älteren Strandterrassen über eine Länge von mehr als 300 km verteilt. Bekannt ist

Kasten 5.17 Nuggets

Goldnuggets dürften wohl eine der bekanntesten Formen sein, in denen gediegen Gold gefunden wird (■ Abb. 5.40). Das liegt nicht zuletzt an den Filmen und Erzählungen über den Goldrausch von Kalifornien. Die meisten sind einige Millimeter oder ein paar Zentimeter groß. Allerdings gab es auch einige sehr spektakuläre Funde von Goldnuggets, beispielsweise eines mit dem vielsagenden Namen »Welcome Stranger«, welches 1869 in Moliagul (Australien) gefunden wurde und rund 72 kg (entspricht 2316 Feinunzen) wog (Anonymus 1908). Nuggets sind Klumpen aus Edelmetall von hohem Reinheitsgrad – vor allem gediegen Gold (80–95 % Au, enthält auch Silber), es gibt aber auch Nuggets aus anderen Metallen, etwa gediegen Platin oder die natürliche Gold-Silber-Legierung Elektrum. Ein 214 kg schwerer Goldklumpen, den Bernhardt Otto Holtermann 1972 in Australien fand, wird (meist) nicht als Nugget gewertet, denn der Goldgehalt lag bei vergleichsweise mageren 57 kg. Es war wahrscheinlich ein goldreicher Quarzbrocken.
Das führt zu der Frage, wie aus einem goldhaltigen Quarzbrocken ein Goldnugget werden kann. An dieser Stelle kommen mehrere Dinge zusammen. Zum einen ist Gold sehr beständig. So beständig, dass es den umgebenden Quarz während der Verwitterung überlebt. Das ist aber nur ein Teil der Geschichte. Denn im Muttergestein ist das Gold meist sehr fein verteilt, und das ist einer der Gründe, warum auch in vielen sedimentären Lagerstätten das Gold fein verteilt ist.
Um so große Nuggets wie den »Welcome Stranger« zu bilden, brauchen wir noch einen anderen Faktor. Auffällig ist, dass Nuggets nicht nur größer sind als die primären Goldkörner, sondern auch reiner: Gold aus Quarzadern hat oft einen höheren Gehalt an Silber als das Gold der Seifenlagerstätten.
Die Theorie, dass Goldnuggets durch »kaltes Schmieden« beim fluviatilen Transport entstehen, wird kaum noch vertreten.
Eine wichtige Rolle scheinen Bakterien in Biofilmen zu spielen. In Böden (▶ Abschn. 5.11.3) und Sedimenten kann Gold durchaus in Lösung gehen, wenn auch nur in geringer Konzentration (Bowell et al. 1993, Colin et al. 1989, Mann 1984). Bestimmte Bakterien wie *Ralstonia metallidurans* (die in zwei Goldminen nachgewiesen wurden) können das gelöste, für sie giftige Metall ausscheiden (Reith et al. 2006, Cabral et al. 2011), insbesondere als Überzug über existierende Körnchen. Hough et al. (2007) bestreiten eine oberflächennahe Entstehung, nach ihnen lässt sich die verheilte Struktur des Metalls nur durch Temperaturen von mindestens 300 °C erklären. Demnach sollen sie durch Lösung und Ausfällung in der Tiefe (hypogen) entstanden sein.

Abb. 5.40 Goldnuggets. © Getty Images/iStockphoto.

hier vor allem die von dem deutschen Geologen Hans Merensky entdeckte »Austernlinie« (Machens 2011). Bei der Erkundung von diamantführenden Seifenlagerstätten und der Abschätzung der Reserven bereiteten die unregelmäßige Verteilung der Diamanten und die geringen Gehalte (beispielsweise durchschnittlich 3,6 ct/100 t in der Octha Mine, Orange River) deutliche Probleme (Van Wyk & Pienaar 1986). Unter den Geologen hat sich daher das Wort geprägt »*diamond is like a pig – it lies where it wants to*«.

Äolische Seifen entstehen durch Ausblasen von Sand durch den Wind in Wüsten oder an Küsten. Typischerweise handelt es sich um Strandseifen, die durch Wind weiter angereichert wurden. Ein weiterer Sonderfall sind glazigene Seifen in Gletschersedimenten. Mit etwas Glück kann man darin zum Beispiel Gold finden, wenn auch nicht kommerziell abbauwürdig und nur für Hobbysammler lohnend (Kühne 1976, 1983, Lierl & Jans 1990). Meist spielt hier eine sekundäre Anreicherung durch glaziofluviatilen Transport und die anschließende Aufbereitung der Kiese in den Kiesgruben eine Rolle.

5.10 Verwitterung (Einführung)

Erst Verwitterung macht die Erde zu dem, was sie ist. Auf unverwittertem, festem Gestein, wie beispielsweise Granit, können nur die wenigsten Pflanzen leben, es fehlt ihnen an Porenraum und

Kasten 5.18 Witwatersrand

Etwa 40 % alles jemals geförderten Goldes stammen aus den Goldfeldern des Witwatersrands in Südafrika (Frimmel 2008). Obwohl die besten Zeiten vorbei sind, wird hier noch immer ein Drittel der Weltproduktion gefördert. Ein regelrechter Goldrausch begann 1886 nach einem größeren Fund auf einer Farm, was unzählige Glücksritter anzog. Die Goldgräbersiedlung wuchs in kürzester Zeit zu einer Großstadt an: Johannesburg.
Die Sedimente der Witwatersrand-Supergruppe (benannt nach dem gleichnamigen Höhenzug) wurden im Archaikum abgelagert (Robb & Meyer 1995). Es handelte sich um ein weites Becken im Kaapvaal-Kraton, wohl mit einem großen See im Zentrum und riesigen Schwemmfächern an den Rändern. Das Gold kam aus den Granit- und Grünsteingürteln der Umgebung und wurde in großen Mengen auf den Schwemmfächern abgelagert, zusammen mit Pechblende (und weiteren Uranmineralen wie Brannerit) und Pyrit. Das Gold blieb in der Nähe des Beckenrandes liegen, nach innen (im unteren Teil der damaligen Schwemmfächer) nimmt die Konzentration ab, während der Gehalt an Pechblende höher ist. Später haben Flutbasalte das Becken begraben, was wohl der Grund dafür ist, dass diese Lagerstätte nicht längst abgetragen wurde, und das Ganze wurde metamorph umgewandelt und verfaltet. Am wichtigsten sind die Schichten der Central Rand Group (2,89 bis 2,76 Milliarden Jahre alt), deren Goldfelder am Rand des ehemaligen Beckens in einem 280 km langen Bogen liegen. Das Gold ist in Konglomeratschichten (»Reefs«) angereichert, die einige Zentimeter oder Meter dick sind und die über Dutzende Kilometer hinweg verfolgt werden können. Sie werden unter Tage abgebaut, manche Bergwerke erreichen Tiefen von 4 km und sind mit Abstand die tiefsten Bergwerke der Welt. Nebenprodukte des Goldbergbaus sind Osmium, Iridium und andere Platingruppenelemente, Silber sowie Uran.
Lange Zeit gab es eine Diskussion darum, ob es sich hierbei wirklich um eine Seifenlagerstätte handelt, oder ob das Gold nicht vielmehr nachträglich hydrothermal in den Poren des Konglomerats ausgefällt wurde. Für die zweite These gab es gute Argumente. Zum Beispiel sind die Goldkörner nicht gerundet, sondern unregelmäßig geformt. Außerdem ergaben U-Pb-Datierungen mancher Minerale ein jüngeres Alter. Inzwischen ist es gelungen, das Gold selbst mit dem Re-Os-Isotopensystem zu datieren. Mit durchschnittlich 3,3 Milliarden Jahren ist es eindeutig älter als die Sedimente und somit tatsächlich detritisch. Allerdings hat die Metamorphose der Seifenlagerstätte wohl zu einer Rekristallisation und kleinräumigen Mobilisierung geführt (Kirk et al. 2001, 2002).
Auch die gerundeten Pyritkörner sind älter als das Sediment. Dass Pyrit und Pechblende überhaupt in Flüssen transportiert und auf einer Seife abgelagert werden konnten, ist nur möglich, wenn die damalige Atmosphäre noch nahezu frei von Sauerstoff gewesen ist (Frimmel 2005). Sauerstoff wurde erst im Verlauf des Archaikums von frühen Einzellern produziert, was sich auch in Veränderungen der marinen Sedimente bemerkbar macht (► Kasten 5.2), aber die genaue zeitliche Entwicklung der archaischen Atmosphäre ist umstritten.
Ein weiterer interessanter Punkt ist der extrem hohe Gehalt an Osmium im Gold. Normalerweise liegt dieser unter 0,1 ppm, im Gold vom Witwatersrand reicht er von 2–10350 ppm (Frimmel 2008). Das kann wegen der geringen Löslichkeit von Osmium nicht mit hydrothermalen Systemen erklärt werden und spricht eher für eine magmatische Herkunft. Das Os/Re-Verhältnis ähnelt am ehesten den Komatiiten (Kirk et al. 2002), vielleicht spielten entsprechende Mantelschmelzen eine Rolle. Allein der Witwatersrand macht einen guten Teil des in der Erdkruste vorhandenen Goldes aus. Es ist zu vermuten, dass es im Archaikum weitere große Goldlagerstätten gab, die später erodiert wurden. Interessanterweise entstanden viele große orogene Goldadern ebenfalls im Archaikum, gehäuft vor 2,7 Milliarden Jahren. Da das Archaikum auch die Zeit war, in der die ersten Kontinente entstanden und vor allem durch Magmatismus an Subduktionszonen und Hotspots größer wurden, ist es plausibel, dass zu dieser Zeit ein Großteil des ursprünglich im Erdmantel vorhandenen Goldes durch magmatische und hydrothermale Prozesse in der Kruste angereichert wurde.

an Nährstoffen. Beides wird erst durch die Verwitterung der Gesteine zur Verfügung gestellt. Die grüne Hülle der Erde wird durch eine braune Hülle von verwitterndem Gestein getragen. Diese Schicht aus zerfallenden und bei der Verwitterung neu gebildeten Mineralen wird als Regolith bezeichnet, von altgriech. ῥῆγμα, *regma* = Bruch und λίθος, *lithos* = Stein.

Man könnte es auch schlicht so ausdrücken: Verwitterung ist im Großen und Ganzen so ähnlich wie Kaffeekochen. Die Kaffeebohnen müssen erst zerkleinert werden, bevor sie einen vernünftigen Kaffee abgeben. Wir erweitern mit der Kaffeemühle (physikalische Verwitterung) vorher den Porenraum unserer Kaffeebohnen und vergrößern damit die Oberfläche. Dann ziehen wir mithilfe von Wasser bestimmte, leicht lösliche Elemente aus ihnen heraus und führen diese als Lösung ab (chemische Verwitterung). Zurück bleibt der schwerer lösliche Rest. Die chemische Verwitterung laugt also leicht lösliche Stoffe aus und reichert schwer lösliche Stoffe im Boden an. Dieser Prozess kann wichtige Lagerstätten bilden: insbesondere Aluminiumerz (Bauxit) und Nickellagerstätten.

Gesteine, oder besser gesagt, die Minerale, aus welchen die Gesteine bestehen, sind unter bestimmten physikalischen und chemischen Bedingungen entstanden. Werden sie veränderten Bedingungen ausgesetzt, so verlieren sie meist ihre Stabilität. Dazu kommt, dass Gesteine in der Tiefe durch den Druck zusammengepresst wurden. Wenn sie durch geologische Vorgänge an die Erdoberfläche gelangen, dehnen sie sich aus. Diese Ausdehnung lässt Scharen von Klüften aufreißen. Neben diesen Entlastungsklüften kommen auch noch andere Klüfte vor, die je

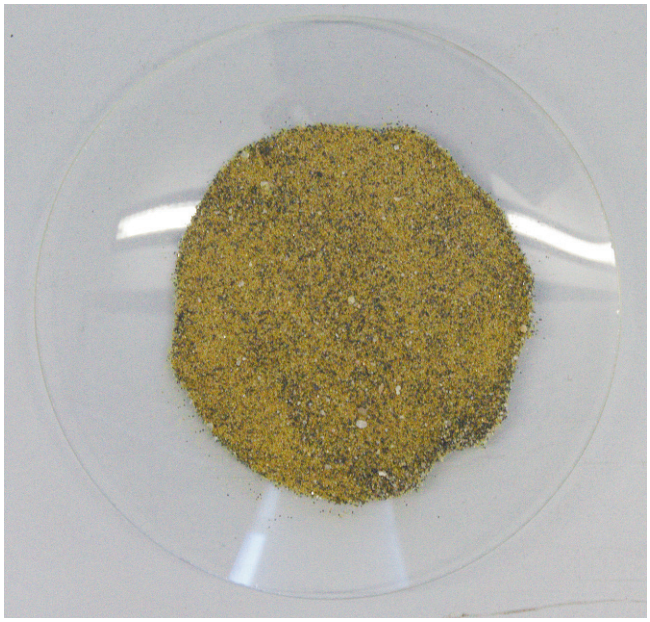


Abb. 5.41 Monazitsand (Konzentrat) von verschiedenen marinen und fluviatilen Seifen. © F. Neukirchen / Mineralogische Sammlungen der TU Berlin.

nach der geologischen Geschichte des betreffenden Gesteins durch tektonische, hydrothermale oder andere Ereignisse hervorgerufen werden. An diesen Klüften kann Wasser in den Gesteinskörper eindringen. Auf den Oberflächen der einzelnen Gesteinsblöcke werden dabei Mineralkörner gelöst und zum Teil durch sekundäre Minerale ersetzt. Dabei werden Ionen ihrer Löslichkeit entsprechend vom Wasser abgeführt. Außerdem wird Fe^{2+} zu Fe^{3+} oxidiert. Chemische Verwitterung funktioniert vor allem deshalb so gut, weil das Bodenwasser leicht sauer ist. Zum einen enthält es gelöstes CO_2 (Kohlensäure), zum anderen auch organische Säuren, die in der Humusschicht des Bodens vor allem durch Bakterien und das Zersetzen abgestorbener Pflanzen entstehen. Besonders effektiv ist chemische Verwitterung in den Tropen: Das schnelle Pflanzenwachstum und das warme Klima beschleunigen die Bildung organischer Säuren, gleichzeitig ist viel Wasser vorhanden. Der Beitrag organischer Säuren macht auch klar, warum chemische Verwitterung unter einem Boden deutlich schneller ist als an einem Felsen.

Die verschiedenen Minerale eines Gesteins sind unterschiedlich anfällig gegenüber Verwitterung. Kalzit wird sehr leicht gelöst und als Ca^{2+} und HCO_3^- abgeführt. Etwas haltbarer sind Feldspäte, wobei die Geschwindigkeit der Verwitterung von ihrer Zusammensetzung abhängt. Ca-Plagioklas (Anorthit) verwittert am schnellsten, etwas langsamer ein Ca-Na-Plagioklas mittlerer Zusammensetzung, noch langsamer ein Na-Plagioklas (Albit) und am längsten hält Kalifeldspat durch. Das bedeutet, dass zunächst vor allem Kalzium und Natrium abgeführt werden, während der relative Gehalt von Kalium steigt.

Für Lebewesen ist die Lösung von Apatit wichtig als Phosphorquelle. Bei eisenhaltigen Mineralen wie Biotit und Pyroxen spielt die Oxidation des Eisens eine wichtige Rolle. Die Löslichkeit von SiO_2 ist sehr gering, aber über lange Zeit hinweg wird selbst Quarz gelöst. Besonders resistent sind manche akzessorische Minerale wie Zirkon. Interessanterweise ist es bei der Verwitterung magmatischer Gesteine oftmals so, dass ausgerechnet die früh in einem unfraktionierten Magma kristallisierten Minerale schneller verwittern als die spät beziehungsweise in einem fraktionierten Magma kristallisierenden. So verwittert beispielsweise Olivin extrem schnell, während Quarz sehr resistent ist.

Dies hat in der Natur einige Konsequenzen für die bei der Verwitterung entstehenden Böden. Zum einen werden bestimmte Elemente mit der Verwitterungslösung aus dem Gestein entfernt oder stehen für Mineralneubildungen zur Verfügung, zum anderen reichern sich mit der Zeit die beständigen Minerale an.

Die Verwitterung eines einzelnen Minerals beginnt meist an Schwächezonen wie etwa der internen Spaltbarkeit oder, im Falle des Beispiels Feldspat, an Entmischungslamellen. Mit fortschreitender Verwitterung werden entlang der Schwächezonen kleine Kanäle aus dem Kristall herausgearbeitet, durch welche die Verwitterungslösung tiefer in das Mineral eindringen kann. Schließlich bleiben nur die relativ gesehen verwitterungsbeständigen Partien unseres Minerals erhalten. Je weiter also die Verwitterung in das Mineral eindringt, desto größer wird dessen Oberfläche, und gleichzeitig wird es gegenüber mechanischer Beanspruchung empfindlicher. Dabei wird auch der Porenraum unablässig erweitert: Einmal durch die physikalische Verwitterung, wenn das Wasser in engeren Klüften und Poren gefriert (in kälteren Klimaten) oder wenn sich dort (in wärmeren Klimaten) neue, wasserhaltige Minerale bilden. Der dabei entstehende Druck erweitert die Klüfte und Poren und erleichtert nachfolgendem Wasser, sein lösendes Werk in den Tiefen des Gesteins zu bewirken. Durch diese Porennetzwerke verschafft sich das frische, mit Sauerstoff, Kohlensäure und organischen Säuren beladene Wasser einen immer besseren Zutritt in das Gestein und kann in immer neuen und tieferen Bereichen sein zersetzendes Werk vollführen. Gleichzeitig werden die gelösten Stoffe leicht abgeführt. In den Poren entstehen neu gebildete Minerale wie beispielsweise Kaolinit oder Gibbsit, denn irgendwo müssen die weniger oder gar nicht mobilen Elemente ja untergebracht werden.

Schließlich wird das ursprüngliche feste Gestein in etwas verwandelt, das als Saprolith (»fauliges Gestein«) bezeichnet wird, ein weitgehend verwittertes Gestein, welches zwar noch vielfach das Aussehen und die Textur des Ausgangsgesteins und sogar noch dieselben Klüfte und Risse zeigt, das sich aber mit einer Hand zerbröseln lässt. Die interne Oberfläche ist wesentlich größer als die des ursprünglichen Gesteins. Die ursprünglichen Minerale wie Glimmer (Biotit), Feldspat oder auch Amphibole sind bereits weitgehend verwittert und durch neu gebildete Tonminerale und Hydroxide (wie Kaolinit, Smektit und Gibbsit) ersetzt. Das zeigt sich meist im feuchten Zustand, in dem dieses Gestein plastisch verformbar ist.

Bei der Vergrößerung des Porenraumes spielen auch Lebewesen eine wesentliche Rolle. Da der Zugang zu Wasser und Nährstoffen für die Pflanzen essenziell ist und die Nährstoffe im Wasser gelöst sind, welches sich in den Klüften des Saproliths befindet, müssen die Wurzeln der Pflanzen oft sehr tief hinab reichen. Das kann in Extremfällen bis zu 20 m Tiefe bedeuten. Symbiotische Pilze unterstützen die Pflanzenwurzeln bei dieser

Arbeit. Die Wurzeln und Pilzhyphen können kleine und kleinste Spalten gewaltsam erweitern, daneben können Pilze zusätzlich noch die Freisetzung von Nährstoffen durch die Abgabe organischer Säuren fördern. Bakterien sind an der Verwitterung ebenfalls vielfach beteiligt.

Wenn das ursprüngliche Gestein erst einmal verwittert ist und seine Minerale aufgelöst oder zerkleinert sind, können die übrig gebliebenen Bestandteile an der Oberfläche sehr leicht von Wind oder Wasser abgetragen werden, sofern sie nicht von organischem Material und Wurzeln festgehalten werden. Der Verlust an Material wird für die meisten Gebiete zwischen 1 mm und 10 000 mm pro Jahr geschätzt. Das bedeutet, dass die Neubildung von Regolith zumindest in derselben Geschwindigkeit ablaufen muss, damit pflanzliches Leben gedeihen kann.

In der Natur hängt die Geschwindigkeit, mit der ein Gestein verwittert, von vielen Faktoren ab. Granitblöcke von rund 10 cm Durchmesser sind in glazialen Moränen in der Sierra Nevada (Kalifornien) zu Saprolith verwittert, wenn diese Moränen mindestens 81 000 Jahre alt sind. Das entspricht einer Rate von rund 0,6 m pro 1000 Jahre, mit der die Verwitterungsfront in das Gestein hinein wandert. In Granodioriten im südöstlichen Australien schreitet die Verwitterung zu Saprolith mit einer Geschwindigkeit von 4–41 m pro 1000 Jahre voran. Das hängt unter anderem auch mit der zur Verfügung stehenden Menge an Regenwasser zusammen, die im ersten Fall 200 mm/Jahr und zweiten Fall 910 mm/Jahr beträgt. Außerdem ist die sogenannte Verwitterungsfront meist keine ebene Fläche, die langsam nach unten in das Ausgangsgestein vordringt, sondern sie besteht aus einer Zone, bis in die Niederschläge in das Gestein vordringen, die sogenannte vadose Zone. Diese ist in der Sierra Nevada rund 4–8 m mächtig, mit rund 50 cm voneinander entfernten Klüften. Innerhalb dieser Zone wird das Ausgangsgestein ausgehend von Klüften und kleinsten Spalten verwittert, und zwar von allen Seiten gleichzeitig. Granit mit dieser Klüftung kann ohne Probleme in 400 000 Jahren verwittern, was bei einer 4 m mächtigen Verwitterungszone rund 0,01 m/Jahr bedeuten würde. Bei einer 8 m mächtigen Verwitterungszone würde der Betrag sich verdoppeln. Interessanterweise sind diese Werte durchaus mit denen von Südostaustralien vergleichbar, wo 0,004–0,046 m/Jahr an Saprolithbildung angenommen werden (Dosseto et al. 2008, Graham et al. 2010).

5.11 Laterit und Bauxit

Rückstandslagerstätten (residuale Lagerstätten, Verwitterungslagerstätten) entstehen bei der Verwitterung. Während es bei sedimentären Lagerstätten um Stoffe geht, die bei der Verwitterung abgeführt und an anderer Stelle abgelagert werden, geht es hier um die Stoffe, die während der Verwitterung zurückbleiben und dadurch angereichert werden. Unter diesen Begriff sind vor allem Bauxit und lateritische Lagerstätten, aber auch residuale Seifen zu zählen.

Als Laterit wird ein eisen- und aluminiumreicher Boden bezeichnet, der durch intensive tropische Verwitterung entstanden ist. Seine charakteristische intensive rote Färbung rührt von Eisenoxiden her. Das Wort Laterit leitet sich vom lateinischen *later* = Ziegelstein ab und bezieht sich auf eine Verwendung des Materials als Baumaterial. Dabei wird feuchter und frischer Laterit in Blöcke geformt und in der Sonne getrocknet. Die aushärtenden Fe-Oxide machen das Material hart und verwendbar (Yamaguchi n.d.). Je nach Ausgangsgestein, Erosionsrate und Verwitterungsdauer kann die chemische Verwitterung in den Tropen in Dutzende oder gar mehr als hundert Meter Tiefe reichen und Laterite von entsprechender Mächtigkeit bilden. Aufgrund der großen Vielfalt der beteiligten Ausgangsgesteine können auch die Laterite eine Vielfalt an mineralogischer und chemischer Zusammensetzung, an Mächtigkeit und Erscheinungsformen zeigen (Aleva 1994, Tardy 1997, Dalvi et al. 2004). Dabei werden die löslicheren Elemente von der Verwitterungslösung abgeführt und die weniger löslichen Elemente bleiben zurück. Am Schluss sind nur noch die unter diesen Bedingungen am wenigsten löslichen Elemente wie Eisen und Aluminium sowie einige wenige, extrem beständige Minerale wie Zirkon übrig. In vielen Lateriten ist selbst Quarz vollständig weggelöst.

Lateritische Böden bedecken den größten Teil der feuchten Tropen, manche Autoren gehen davon aus, dass rund ein Drittel der Landoberfläche von lateritischen Produkten eingenommen werden (Tardy 1997). Neben der lokalen Nutzung von Blöcken als Baumaterial im Hochbau wurde Laterit auch verschiedentlich im Straßenbau verwendet, wenn auch mit begrenztem Erfolg (Grace 1991). Der entscheidende Faktor ist hier die Kostenersparnis in Ländern, die zwar reich an lateritischem Material sind, denen es aber an Lagerstätten für das übliche Baumaterial mangelt. Große Bedeutung aber haben die Laterite vor allem im Bereich der Rohstoffe. So fallen insbesondere die Lagerstätten für Aluminium (Bauxit), aber auch für Nickel, Gold und Eisen in diesen Bereich. Auch Kaolin (▶ Abschn. 7.5) entsteht in diesem Zusammenhang.

Durch die unterschiedliche Geschwindigkeit, mit der die Minerale des Ausgangsgesteins verwittern, entsteht ein Bodenprofil mit Horizonten unterschiedlicher Zusammensetzung (Abb. 5.42). Karbonate und Sulfide werden schon aus dem nahezu unverwitterten Gestein ausgelaugt. Im Saprolith sind noch Mineralkörner des Ausgangsgesteins enthalten, die aber nach oben hin zunehmend zu Sekundärmineralen verwittert sind. Leicht lösliche Ionen sind hier bereits weitgehend ausgelaugt.

Darüber befindet sich der eigentliche Laterit, dessen Zusammensetzung von schwer löslichem Al, Si und Fe^{3+} dominiert wird. Er besteht überwiegend aus Kaolinit und Eisenhydroxiden. Fast nur Kaolinit erhalten wir über feldspatreichen, eisenarmen Gesteinen wie hellen Graniten, das Ergebnis wird Kaolin genannt. Über eisenreichen Gesteinen wie basischen Magmatiten ist hingegen der Gehalt an Eisenhydroxiden sehr hoch. Von der ursprünglichen Textur des Gesteins ist hier nichts mehr zu sehen. Leicht lösliche Ionen sind bereits vollständig entfernt und selbst der Gehalt an SiO_2 wurde verringert, unter Umständen ist nicht einmal mehr Quarz vorhanden. Einige Sekundärminerale wie Smektit, die sich im Saprolith gebildet hatten, sind hier ebenfalls wieder zerfallen. Widerstandsfähige Minerale wie Monazit und Zirkon sind noch vorhanden, werden aber sehr langsam ebenfalls angegriffen. Eine Reihe von Metallionen wird von den Ei-

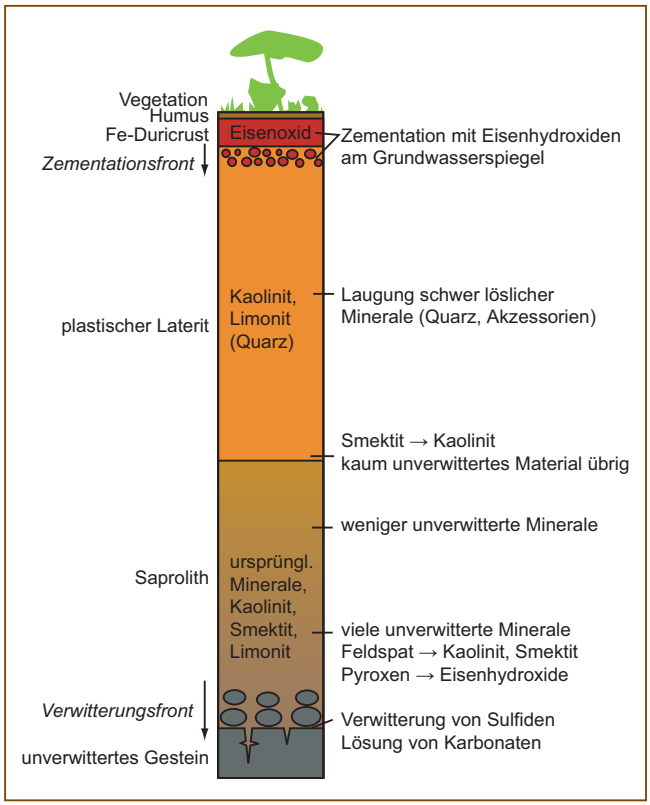


Abb. 5.42 Laterite bilden sich bei intensiver tropischer Verwitterung. Die ursprünglichen Minerale werden bei der chemischen Verwitterung weitgehend durch sekundäre Minerale ersetzt, das Bodenwasser führt Ionen ihrer Löslichkeit entsprechend ab. Im Saprolith ist dieser Prozess weniger weit fortgeschritten als im plastischen Laterit, der sogar an schwer löslichem SiO_2 deutlich verarmt ist und fast nur aus Kaolinit und Eisenhydroxiden besteht. Durch Zementation bildet sich am Grundwasserspiegel eine feste Eisenhydroxidkruste. Die Auflage von Humus ist nur dünn.

senhydroxiden durch Adsorption aufgenommen und bleibt dadurch erhalten.

Oberhalb dieser Zone kommt es am Grundwasserspiegel zur Zementation mit Eisenhydroxiden (Ferricrete, Ferricrust) oder seltener mit Aluminiumhydroxiden (Alucrete). Unter Umständen gibt es darüber noch Kies aus umgelagertem Laterit. Die Humusschicht an der Oberfläche ist üblicherweise sehr dünn.

Eisenreiche Laterite werden sogar bisweilen als Eisenerz abgebaut, manchmal gibt es auch lohnende Anreicherungen von Mangan. Wesentlich wichtiger sind die im Folgenden vorgestellten Lagerstätten von Aluminium, Nickel und Seltenerdelementen.

5.11.1 Bauxit

Bauxit (◘ Abb. 5.43, ◘ Abb. 5.44) ist die Bezeichnung für Aluminiumerz, das vorwiegend aus den Mineralen Gibbsit, γ-$Al(OH)_3$, Böhmit, γ-AlO(OH), und Diaspor, α-AlO(OH), besteht. Daneben können auch verschiedene Eisenoxide vorkommen, wie zum Beispiel Hämatit und Goethit, das Tonmineral Kaolinit und geringe Mengen an Titanoxiden wie Anatas. Der Name Bauxit

Abb. 5.43 Bauxit. © Siimsepp / Fotolia.

leitet sich von Les-Baux-de-Provence her, wo es 1821 von Pierre Berthier zum ersten Mal beschrieben wurde. Man hoffte, die rötlich braunen Gesteine der Gegend als mögliche Eisenerze nutzen zu können. Bei der Analyse fand Berthier zu seiner großen Überraschung heraus, dass seine Proben außer Aluminium keine nennenswerten Gehalte anderer Elemente aufwiesen. Er beschrieb seinen Fund als das »Erz von Beaux« und schuf somit den Namen für diese aluminiumreichen Laterite (Aleva 1994). Zwei Typen werden unterschieden, Lateritbauxite und Karstbauxite.

Lateritbauxite bilden sich aus sehr unterschiedlichen, meist feldspatreichen und eisenarmen Gesteinen, wie zum Beispiel (Leuko-)Graniten, Gneisen, Arkosen, aber auch über Basalten, Tonen und Tonschiefern. Um aus Ausgangsgesteinen mit rund 15 % Al_2O_3 ein abbauwürdiges Bauxitvorkommen mit Al_2O_3-Gehalten von über 50 % zu formen, müssen andere Elemente, auch Silizium und Eisen, durch die Verwitterungslösung abgeführt werden. Bei der Entstehung von Bauxit von Los Pijiguaos (Venezuela) beispielsweise sind 61 % der Masse und 77 % des Volumens des Ausgangsgesteins (Granit) verloren gegangen (Meyer et al. 2002). SiO_2 und Fe^{3+} haben selbst nur eine geringe Löslichkeit. Die Löslichkeit von Al^{3+} ist in neutralem Wasser extrem gering, aber in stark saurem oder stark alkalischem Wasser deutlich höher. Bei einem pH unter 4,5 ist Aluminium sogar besser löslich als SiO_2. Um Eisen und Silizium aus dem Boden zu entfernen und Aluminium anzureichern, müssen sehr spezielle pH-Eh-Werte eingehalten werden. Die Bildung von Aluminiumhydroxiden aus Feldspat läuft in zwei Schritten ab, zunächst führt ein Verlust an SiO_2, Na^+, K^+, Ca^{2+} zur Bildung von Kaolinit. Im zweiten Schritt führt der Verlust des übrigen SiO_2 zur Bildung von Gibbsit. Für den zweiten Schritt bedarf es neben einer extrem starken Verwitterung auch einer guten Dränage. Die Zonen mit dem höchsten Aluminiumgehalt befinden sich häufig unter einer eisenreicheren Oberflächenschicht. Da auch die Durchschnittstemperatur und das zur Verfügung stehende Angebot an Lösungsmittel (in diesem Fall Wasser) hierbei eine entscheidende Rolle spielen, finden sich Lateritbauxite vor allem in den Tropen. Fossile Lateritbauxite können demnach auch als Indikatoren für das Paläoklima dienen.

Abb. 5.44 Stillgelegte Bauxitgrube bei Otranto, Apulien (Italien). © Loloieg.

Das Hauptförderland für Bauxit, mit fast einem Drittel der Weltförderung, war im Jahr 2010 Australien, gefolgt von China, Brasilien und Indien (Lee Bray 2012). Große Reserven haben zudem Guinea, Jamaika, Guyana und Vietnam. In Europa werden in Griechenland, Frankreich und Ungarn Bauxite abgebaut. Im Jahr 2007 wurden 190 Millionen Tonnen Bauxit gewonnen, trotz weltweit steigender Nachfrage sollten die bekannten Reserven den Bedarf auch langfristig decken können. Rund 95 % der geförderten Bauxite gehen in die Aluminiumproduktion. Der Rest wird für die Herstellung von Schleifmittel, Zementzuschlägen, Spezialkeramiken und feuerfesten Produkten verwendet. Als Nebenprodukt der Aluminiumherstellung wird auch Gallium gewonnen.

Die bedeutendsten Bauxitlagerstätten befinden sich in Australien, darunter die Lagerstätten von Weipa auf der Halbinsel Cape York, Gove im Northern Territory, Darling Ranges und Kimberley in Westaustralien. Die Bauxite von Weipa bilden an der Küste leuchtend rote Kliffs, die schon von den frühen Seefahrern beschrieben wurden. Ihre Natur wurde jedoch erst relativ spät erkannt, als man eigentlich nach Erdöl suchte (Pohl 2005). Diese Bauxite haben sich über tertiären Arkosen entwickelt.

Da die Bildung und die weitere Entwicklung der Bauxite sehr stark vom tropischen Klima abhängt und diese Klimagebiete sich seit dem Mesozoikum nicht deutlich verlagert haben, sind die größten Lagerstätten dieses Typs in den Tropen beziehungsweise Subtropen zu finden. Ältere Bauxite sind vergleichsweise selten, weil diese Gesteine sehr leicht der Erosion zum Opfer fallen. Eine Ausnahme stellen die Bauxite des Tikhvin-Bergbaudistrikts im Unterkarbon des Moskauer Beckens dar. Sie liegen über sandig-glimmerhaltigen Tonen des obersten Devon sowie Mergeln und Dolomiten des frühen Karbons. Zur Zeit der Ablagerung der Bauxite im Unterkarbon befand sich hier Festland, das durch schmale Täler entwässert wurde, in welche Verwitterungsprodukte devonischer Tone sedimentiert wurden (Smirnov 1989). Es handelt sich um relativ schmale und lang gestreckte Linsen, die von Sedimenten des Unterkarbons und des Quartärs überdeckt sind.

Von den Lateritbauxiten unterschieden werden die Karstbauxite, die hauptsächlich im südlichen Europa im Mittelmeerraum (darunter Les Baux) anzutreffen, aber auch aus China und von den Karibischen Inseln bekannt sind. Meist handelt es sich nicht um ausgedehnte Lagerstätten, sondern nur um begrenzte Füllungen von Uvalas (wannenartige Mulden) oder Dolinen in Karstgebieten. Die Form und die Mächtigkeit der betreffenden Lagerstätte werden hier durch das Relief und die Höhenlage der Karstfläche gesteuert. Lange Zeit wurde über den Bildungsmechanismus diskutiert. Nach einer Theorie (autochthone Bildung) handelt es sich um Verwitterungsprodukte von Tonanteilen in den Karbonatgesteinen (Bárdossy 1982), was aber vermutlich bei den wenigsten Vorkommen zutrifft. Die wahrscheinlichere Theorie (allochthone Bildung) nimmt an, dass Material von höher gelegenen Gebieten mit lateritischer Verwitterung zugeführt und in den Karsthohlräumen sedimentiert wurde (Petrascheck 1989, Valeton 1987). Wie sich gezeigt hat, ist der Tonanteil der Karstbauxite deutlich von den Tonen der Kalke im Liegenden zu unterscheiden, sodass die Bauxite keinen unlöslichen Rückstand der Verkarstung darstellen können. Problematisch für die Verfechter der zweiten Theorie war die Frage des Transports des Materials auf einer Karsthochfläche, auf der es keine Flüsse gibt. Möglicherweise wurden die Bauxite nach einer Absenkung der Karstfläche unter den Meeresspiegel sedimentiert. So wurden in den Bauxiten des griechischen Parnass marine Fossilien wie Gastropoden oder Foraminiferen ebenso gefunden wie lim-

nische Ostrakoden und Pflanzen. Eventuell kann man sich die Ablagerung in Lagunen oder Ästuaren vorstellen. Unklar ist, ob das Material schon als Bauxit transportiert wurde oder ob Tone abgelagert wurden, die nachträglich *in situ* einer intensiven tropischen Verwitterung ausgesetzt wurden. Oft finden sich Hinweise auf eine spätere Vertiefung der Karsthohlräume (Pohl 2005).

5.11.2 Lateritische Nickellagerstätten

Nickelreiche Laterite zählen zu den wichtigsten Nickellagerstätten, sie enthalten sogar 60 % aller bekannten Reserven. Die größten befinden sich auf Neukaledonien (Ries 2001), einer zu Frankreich gehörenden Insel im westlichen Südpazifik, rund 1500 km nordöstlich von Brisbane (Australien). Im Jahr 1865 fand der französische Bergbauingenieur Jules Garnier das grüne Nickelerz, das später nach ihm benannt werden sollte: Garnierit (◘ Abb. 5.45). Bereits im Jahr 1875 begann der Abbau. Damals betrug der Nickelgehalt des Erzes noch bis zu 10 %. Knapp 100 Jahre später, im Jahr 1974, wurden sieben Millionen Tonnen Erz abgebaut, die 2,6 % Nickel enthielten. Dieser Abbau entspricht 20 Millionen Tonnen bewegten Gesteins. Heute ist der größte Nickelproduzent, die Société Métallurgique Le Nickel (SLN), in vier Gebieten tätig: Thio, Kouaoua und Poro an der östlichen Küste sowie Nepui an der Westküste. Das gewonnene Erz wird nach Noumea verschifft, um in der Hütte von Doniambo verhüttet zu werden. Da die bauwürdigen Erzvorkommen nirgends sehr tief unter der Oberfläche liegen, gleichen die Bergbauregionen mehr dem terrassenförmigen Reisanbau in bergigen Gegenden als tiefen Tagebauen, wie sie von Kupferporphyren bekannt sind. Vor der Entdeckung des Sudbury-Komplexes (► Abschn. 3.3.5) war dies die wichtigste Nickellagerstätte der Welt und noch heute enthält sie 26 % der weltweiten Reserven und ist für knapp 7 % der Weltproduktion verantwortlich. Weitere bedeutende Vorkommen gibt es in Indonesien, auf den Philippinen, in Australien, Kuba und Brasilien.

Garnierit ist ein feinkörniges Gemenge aus unterschiedlichen nickelreichen Magnesiumsilikaten. Dabei handelt es sich vor allem um Nickel-Serpentin, Nickel-Talk (Willemseit), Nickel-Smektit (Pimelit) und Nickel-Chlorit (Schuchardit). Außerdem kommt Chrysopras vor, eine durch Nickel grün gefärbte Quarzvarietät. Goethit kann ebenfalls bis 1,5 % Nickel enthalten. Wie entstehen diese Nickellaterite? Die Ausgangsgesteine sind Peridotite, sie enthalten nur wenig Nickel, das aber im Zuge der Verwitterung effektiv angereichert wird. Bleiben wir beim Beispiel Neukaledonien. Die Hauptinsel ist rund 400 km lang und 40 km breit. Das Klima ist tropisch, heftige Regenfälle treten vor allem von Januar bis März auf.

Der Terran, der vor allem aus Basalt bestand, war am Ende des Eozäns mit einer Subduktionszone kollidiert, dabei wurde ein großer Ophiolithkomplex (siehe auch ► Kasten 3.7) in Richtung Südwest überschoben (Whattam 2009). Die dazugehörigen ultramafischen Gesteine (Peridotit: vor allem Harzburgit und Dunit) sind mehr oder weniger durch Hydratisierung in Serpentinit umgewandelt. Mit gut 7000 km^2 machen sie ein Drittel der gesamten Hauptinsel aus. Von den ultramafischen Massiven ist

Abb. 5.45 Garnierit aus der Mine Camps des Sapins, Thio, Neukaledonien. © Didier Descouens / Wikimedia.

das südliche mit gut 5500 km^2 das größte, kleinere finden sich entlang der Westküste. In den ultramafischen Gesteinen war Olivin mit 0,3 % Ni der Hauptnickelträger, gefolgt von Orthopyroxen mit 0,06 %.

Die tropische Verwitterung über einige Millionen Jahre hinweg schaffte es, diese geringen Gehalte des Gesteins auf den hohen Erzgrad des Bodens anzureichern. Ultramafische Gesteine sind besonders anfällig für tropische Verwitterung. Olivin ist unter den Bedingungen der Erdoberfläche äußerst instabil und wird leicht aufgelöst. Wenn ein Mineral unter den gegebenen Bedingungen instabil ist, wird es leicht durch ein anderes ausgetauscht. Dabei können bestimmte Ionen in Lösung gehen: Bei der Verwitterung von Olivin sind das Mg^{2+} und Ni^{2+}.

Die Zusammensetzung des Olivins von Poro kann als $Mg_{1,82}Fe_{0,8}Ni_{0,007}(SiO_4)$ geschrieben werden. Für die folgenden Verwitterungsreaktionen teilen wir diese Zusammensetzung in die einzelnen Komponenten Mg-Olivin (Forsterit), Fe-Olivin (Fayalit) und Ni-Olivin auf:

$$4\,Mg_2SiO_4\,(\text{Forsterit}) + 10\,H^+ \rightarrow Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2\,(\text{Saponit}) + 5\,Mg^{2+} + 4\,H_2O$$

$$4\,Fe_2SiO_4\,(\text{Fayalit}) + 4\,O_2 + 8\,H^+ \rightarrow Fe_2Si_4O_{10}(OH)_2\,(\text{Nontronit}) + 6\,FeO(OH)\,(\text{Goethit})$$

$$4\,Ni_2SiO_4\,(\text{Ni-Olivin}) + 10\,H^+ \rightarrow Ni_3Si_4O_{10}(OH)_2\,(\text{Pimelit}) + 5\,Ni^{2+} + 4\,H_2O$$

Saponit, Nontronit und Pimelit sind Tonminerale der Smektitgruppe. Ein weiterer Weg, um Nickelsilikate zu erhalten, läuft über Austauschreaktionen. Diese Reaktionen sind typisch für Minerale mit variabler chemischer Zusammensetzung, wie beispielsweise Serpentin, Smektit und andere in den Lateriten vorkommende Silikatminerale. Die hierbei interessante Reaktion ist der Austausch von gelöstem Nickel gegen Magnesium in Serpentin.

$$Mg_3Si_2O_5(OH)_4 + 3\,Ni^{2+} \leftrightarrow Ni_3Si_2O_5(OH)_4 + 3\,Mg^{2+}$$

Bei dieser Reaktion liegt das Gleichgewicht auf der rechten Seite, Nickel reichert sich also im Serpentin an, das Magnesium in der

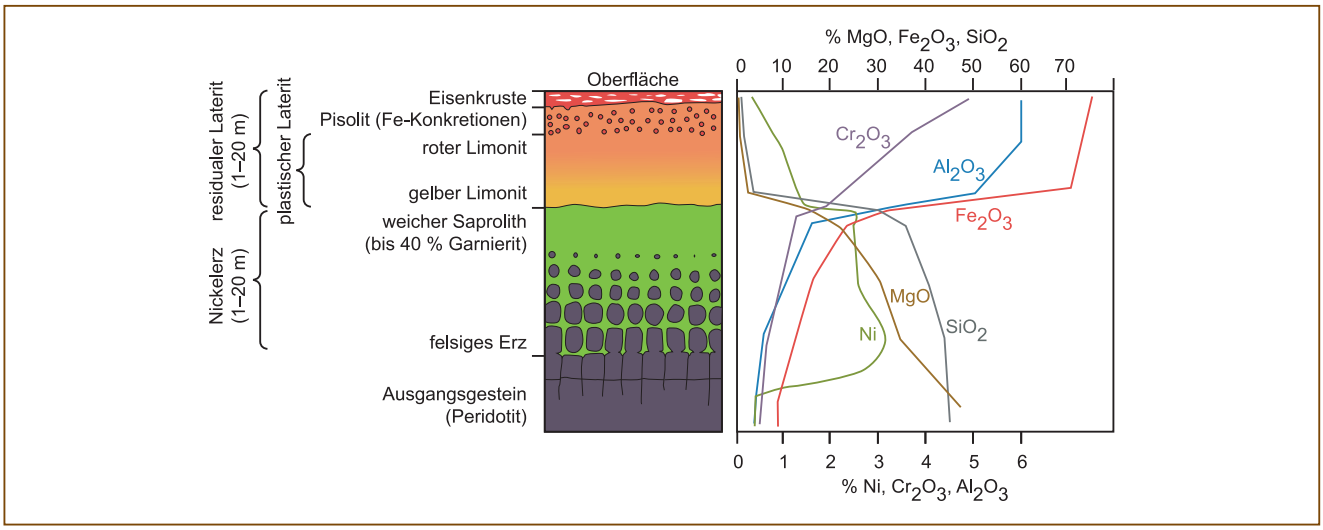


Abb. 5.46 Profil durch einen Nickel-Laterit in Neukaledonien. Die höchste Konzentration an Nickel befindet sich im Saprolith (in nickelreichen Magnesiumsilikaten, Garnierit). Auch die Limonit-Zone hat erhöhte Nickelgehalte, die in Neukaledonien aber nicht ausgebeutet werden. Nach Guilbert & Park 1986, Troly et al. 1979.

Bodenlösung. Nach Golightly (1979) ist das Ni/Mg-Verhältnis in Serpentin um das 104-Fache größer als in der Bodenlösung, wenn beide im Gleichgewicht miteinander stehen.

Die unterschiedliche Löslichkeit der Minerale führt schließlich zu einer Zonierung des Lateritprofils. Dabei finden sich die am leichtesten löslichen Minerale an der Basis, die mit der geringsten Löslichkeit werden hingegen an der Oberfläche konzentriert. Grob kann das Profil (◘ Abb. 5.46) in zwei Zonen unterteilt werden, die in sich in weitere Horizonte aufspalten (Guilbert & Park 1986, Troly et al. 1979).

Nahe der Oberfläche, in der Limonit-Zone, ist die Struktur des Ausgangsgesteins vollständig zerstört. Es herrschen Eisenhydroxide, meist Goethit, vor. Dies ist die Lateritdecke *sensu strictu*. Von oben nach unten besteht sie aus a) einer festen Eisenkruste, darunter eine Zone mit runden Eisenkonkretionen; b) rotem Laterit, einer Mischung aus Goethit und anderen Eisenhydroxiden; und c) gelbem Laterit, meist feinkörniger Goethit (Limonit).

Darunter befindet sich die Saprolith-Zone, die von SiO_2 und Magnesium dominiert wird, die Strukturen des Ausgangsgesteins sind noch mehr oder weniger erkennbar. In den tieferen Lagen dieser Zone finden sich auch noch Minerale des ursprünglichen Gesteins. Die Horizonte sind d) erdiger oder weicher Saprolith und e) »steiniger« Saprolith, der noch angewitterte Bruchstücke des ursprünglichen Peridotits enthält.

In Neukaledonien wird nur das saprolithische Material abgebaut, denn hier finden sich die Nickelsilikate. Die Nickelgehalte liegen meist zwischen 1,3 und 3 %. In der Limonit-Zone kann der Goethit aber ebenfalls bis zu 1,5 % Ni enthalten. Die Eisenkruste ist hingegen an Nickel verarmt. Die Abfolge kann in manchen Lagerstätten unvollständig sein, so ist in der Lagerstätte Morro do Niquel in Brasilien die lateritische Zone der Erosion zum Opfer gefallen (Langer 1969). Von der deutlichen Nickelanreicherung abgesehen, unterscheidet sich die chemische Zusammensetzung der Saprolith-Zone nicht wesentlich von der des Ausgangsgesteins. Drastische Änderungen im Chemismus erfolgen dagegen an der Grenze zur Limonit-Zone. Der Ni-Gehalt ist deutlich geringer, aber gegenüber dem des Ausgangsgesteins noch immer leicht angereichert. Gleichzeitig sinkt der Gehalt an SiO_2 und MgO auf minimale Werte, während die Gehalte an Al_2O_2 und Fe_2O_3 in der Limonit-Zone Höchstwerte erreichen.

Der Nickelgehalt der Limonit-Zone beruht auf einer Rückstandsanreicherung, dagegen geht derjenige der Saprolit-Zone auch auf nickelhaltige Bodenlösung aus der Limonit-Zone zurück. Deutlich wird dies bei der Betrachtung der Verhältnisse von Fe, Al, Cr und Ni. In jedem Anreicherungsprozess zeigen diejenigen Elemente, die nicht abgeführt werden, stets gleiche (oder ähnliche) Elementverhältnisse. Dies trifft mehr oder weniger auf die Verhältnisse von Fe, Al und Cr zu, aufgrund der geringen Löslichkeit der dazugehörigen Minerale wie Eisen- und Aluminiumhydroxide und Chromite. Die Verhältnisse von Al/Fe und Cr/Fe zeigen uns also deutlich, dass diese Elemente residual konzentriert wurden. Dagegen weicht das Verhältnis von Ni/Fe im Profil stärker ab. Es reicht von 0,04 im Ausgangsgestein hin zu 0,25 im felsigen Erz, um darauf wieder auf 0,01 im roten Limonit zu fallen. Der Transport von Nickel aus der Limonit-Zone findet nur statt, wenn die Akkumulierung von Nickel in dieser Zone die Fähigkeit der dort vorherrschenden Minerale überschreitet, Nickel einzubauen. Das überschüssige Nickel wird in tiefere Zonen des Profils transportiert. Mit weiterem Verlust von Nickel aus der Limonit-Zone ist bei der Rekristallisation der dortigen Minerale zu rechnen. Bei den mehr oder weniger stark verwitterten Serpentiniten in tieferen Zonen des Profils kam es gleichzeitig zu einem Verlust des Magnesiums und zum Einbau von Nickel (Schellmann 1983).

Da sie leicht wegerodiert werden, sind lateritische Nickellagerstätten in den meisten Fällen sehr jung (miozän bis subrezent) und in den tropischen bis subtropischen Breiten zu finden. Es sind aber auch fossile Vertreter bekannt, in Gegenden, in denen heute keine tropische Verwitterung mehr stattfindet (Ural, Albanien, Griechenland, Schlesien). Ein Beispiel sind die sedimentären Karst-Nickelerze von Euböa (Griechenland). Dort

sind Trümmereisenerze (▶ Abschn. 5.3) an der Basis mit bis zu 6 % Nickel angereichert. Während der Kreide wurden die lateritischen Verwitterungsdecken umliegender Ophiolithe abgetragen und in flachen Bereichen des Meeres abgelagert. Aus Lösungen wurde in den unterlagernden Kalken der Trias und der Jura Nickel wieder ausgefällt. Auch in Deutschland haben wir Lagerstätten dieses Typs beispielsweise im sächsischen Granulitgebirge. Dort bemüht sich zurzeit die Deutsche Rohstoff AG um den Abbau des Erzes. Hier soll vermutlich die Limonit-Zone abgebaut werden.

Garnierit kann in einem Lichtbogenofen geschmolzen und das Nickel reduziert werden. Das Erz der Limonit-Zone wird üblicherweise mit Schwefelsäure unter hoher Temperatur und hohem Druck ausgelaugt.

5.11.3 Lateritische Goldlagerstätten

Die Entdeckung lateritischer Golderze war in den 1980er-Jahren eine Überraschung. Der wichtigste und bekannteste Vertreter ist Boddington in Westaustralien, wo es nicht nur große Mengen an Bauxit gibt, sondern auch goldreiche Laterite. Nach Pohl (2005) gab es 60 Mt Erz mit 1,6 ppm Au. Die Mine nahm 1987 ihren Betrieb auf und wurde am 30. November 2001 wegen erschöpfter Reserven geschlossen (Louthean Publishing 2004). Seit 2009 wird das Gold aus dem darunterliegenden Gestein des archaischen Yilgarn-Kratons abgebaut. Die goldhaltigen hydrothermalen Quarzgänge (▶ Abschn. 4.2) sind vermutlich in zwei Phasen, vor 2700 und vor 2612 Millionen Jahren entstanden (McCuaig et al. 2001). Der Tagebau soll die größte Goldmine Australiens werden, sobald er die volle Kapazität erreicht hat (Anonymus 2010, 2012). Anreicherungen von Gold in Lateriten sind auch aus vielen tropischen Ländern bekannt.

Das lateritische Profil von Boddington bestand von oben nach unten aus lateritischen Kiesen, einer harten, 5 m mächtigen Kruste aus Eisen- und Aluminiumhydroxiden, einem 8 m mächtigen klumpigen eisen- und aluminiumreichen Laterit und einem 110 m mächtigen tonreichen Saprolith. Das Gold befindet sich in der festen Kruste und im eigentlichen Laterit.

Unter normalen Oberflächenbedingungen ist Gold weitgehend unlöslich. Dennoch belegen Lösungsstrukturen und hin und wieder entdeckte feine Goldkristalle, die gegen einen wie auch immer gearteten Transport sehr empfindlich sind, dass Gold sehr wohl gelöst und in der Bodenlösung transportiert werden kann (Colin et al. 1989, Santosh & Omana 1991). Das Gold kann im Bodenwasser in minimaler Konzentration in Form von Komplexen (▶ Kasten 4.3) gelöst werden, beispielsweise mithilfe von Cl^-, I^-, Br^-, SO_4^{2-} (z. B. aus der Oxidation von Pyrit), CO, HCN, NH_3, HCO_3^- und mithilfe von organischen Säuren (Bowell et al. 1993, Santosh & Omana 1991). Die Stabilität der Komplexe ist von pH und Eh abhängig, sodass Gold in bestimmten Horizonten gelöst, in anderen ausgefällt wird. Oft wird es in der Bodenlösung nur über wenige Zentimeter als Komplex transportiert, zum Beispiel als Auro-Thiosulfat oder als $Au(NH_3)^+$.

Viele Elemente, die Gold in hydrothermalen Systemen gerne begleiten, wie Silber, Kupfer und Quecksilber, zeigen unter den Bedingungen der tropischen Verwitterung eine höhere Löslichkeit. Sie werden von der Verwitterungslösung sehr viel weiter transportiert und somit vom Gold getrennt. Infolgedessen ist Zementationsgold aus Lateriten und Gold aus Seifenlagerstätten oft sehr viel reiner als primäres Berggold. Die Verwitterung hat auch noch einen weiteren, für den Abbau angenehmen Nebeneffekt, welcher diesen Typ der Lagerstätten besonders attraktiv macht. Die intensiv verwitterten Böden sind einfach und vor allem billig im Tagebau abzubauen und aufzubereiten.

5.11.4 Lateritische SEE-Lagerstätten (Ionenabsorbtionston)

Auch Seltenerdelemente können in Lateriten angereichert werden. Dieser Lagerstättentyp wird meist als Ionenabsorbtionston bezeichnet, wenn die SEE an der Oberfläche von Tonmineralen absorbiert werden. Diese Lagerstätten sind vor allem für schwere SEE von großer Bedeutung, die in magmatischen Prozessen kaum angereichert werden. Außerdem haben sie den Vorteil, dass sie wesentlich leichter abgebaut und aufbereitet werden können als die anderen SEE-Lagerstätten, es reicht eine Elektrolytlösung oder EDTA. Der Aufschluss von widerstandsfähigen Mineralen in Säuren oder Basen entfällt. Das macht den geringeren Erzgrad mehr als wett, in China gilt in Ionenabsorbtionston ein Gehalt von 500 ppm bereits als lohnend.

Solche Lagerstätten werden bisher nur in China abgebaut. Vermutlich sind ähnliche Lagerstätten weltweit verbreitet, bekannt sind auch Vorkommen in Kasachstan. Die chinesischen befinden sich im Süden des Landes in den Provinzen Jiangxi, Guangdong und Guangxi. Derzeit werden aus diesen jährlich 10 000 t SEE_2O_3 gewonnen. Hier herrscht subtropisches Klima und die Böden blieben wegen des geringen Reliefs erhalten. Die Verwitterungsprofile sind meist 15–35 m dick, wobei die SEE sich in den mittleren und unteren Horizonten befinden. Die leichten SEE werden schneller absorbiert und daher vor allem im mittleren Horizont angereichert, die schweren im unteren. Eine Ausnahme ist Cer, das zu Ce^{4+} oxidiert eher zusammen mit Eisen im obersten Horizont verbleibt.

Die Ausgangsgesteine sind magmatische Gesteine wie Granite, saure Vulkanite oder Lamprophyre. Welche Seltenerdelemente im Boden angereichert werden, hängt weniger von den Gehalten im Ausgangsgestein ab als von den vorhandenen akzessorischen Mineralen (Bao & Zhao 2008). Magmatische Gesteine enthalten oft mehrere SEE-haltige Minerale in unterschiedlicher Menge, die sich in ihrer Resistenz gegenüber chemische Verwitterung unterscheiden. Besonders anfällig sind Gadolinit und SEE-Fluorokarbonate (Bastnäsit, Parisit). Wenig anfällig sind Fergusonit, Monazit und Allanit, besonders resistent sind Xenotim und Zirkon. Manchmal bleiben die resistentesten Minerale im Boden enthalten (residuale Seife, ▶ Abschn. 5.9), während andere Minerale gelöst und ihre SEE von Tonen absorbiert werden.

Longnan (Jiangxi) ist derzeit die wichtigste Lagerstätte für schwere SEE. Hier verwittert ein hydrothermal alterierter S-Granit, der aus einem muskovitreichen und einem biotitreichen Teil besteht. Ersterer enthält als Akzessorien insbesondere Doverit (ein SEE-Fluorokarbonat mit schweren SEE), Fluorit und Zirkon

sowie etwas Monazit, Gadolinit, Xenotim und Chernovit ($YAsO_4$). Der andere enthält Monazit, Xenotim, Zirkon sowie Apatit und Fluorit. Die Akzessorien des Ersten verwittern zum Teil sehr leicht, wobei es zu einer bevorzugten Freisetzung von schweren SEE kommt.

Häufig sind hohe SEE-Gehalte auch in lateritischen Böden über Karbonatiten (▶ Abschn. 3.10), allerdings vor allem in primären und sekundären Phosphatmineralen, wodurch sie weniger leicht aufzubereiten sind. Die Laterite über dem Araxá-Karbonatit (Brasilien) zum Beispiel enthalten bis zu 13,5 % SEE_2O_3. Zu den größten SEE-Lagerstätten zählt Mount Weld in Westaustralien, ein lateritisch verwitterter Karbonatit, dessen SEE in sekundären Phosphaten wie Plumbogummit, Rhabdophan und Monazit enthalten sind (Lottermoser 1990). Der Abbau im Tagebau wurde kürzlich begonnen, die Aufbereitung und Trennung sollen in einer neuen Fabrik in Malaysia geschehen.

5.12 Duricrusts

Ein in Böden weit verbreitetes Phänomen sind sogenannte Duricrusts, feste Bodenhorizonte, die je nach dem dominierenden Zementationsmineral als Calcrete oder Caliche (Zementation durch Kalzit), Gypcrete (Gips), Salcrete (Salze) oder Silicrete (SiO_2) bezeichnet werden. Die verfestigten Bodenhorizonte können Mächtigkeiten von wenigen Zentimetern bis hin zu einigen Metern erreichen. Diese Krusten entstehen durch vertikalen Stofftransport in der Verwitterungslösung. In humiden Klimaten kommt es zur Ausfällung der durch Verwitterung mobilisierten Stoffe, sobald sich die chemischen Bedingungen wie pH und Eh ändern. Ein Beispiel sind Ferricrusts (Eisenkrusten) wie Ortstein (in Podsolböden), Raseneisenstein (▶ Kasten 5.19) oder Ferricrusts in Lateriten. Sie spielen heute als Eisenerz keine Rolle mehr, waren aber historisch durchaus bauwürdig. Wichtiger sind heute Alucretes, bei denen Aluminiumhydroxide den Boden verfestigen, sie werden als Aluminiumerz (Bauxit) abgebaut.

In semiariden oder ariden Klimaten mit hoher Evaporation steigen Bodenlösungen durch den Kapillareffekt auf. Dabei werden die gelösten Stoffe aufkonzentriert und schließlich abgeschieden, wenn das Wasser im Porenraum verdunstet. Die hier hauptsächlich zu findenden Duricrusts sind Calcretes, Gypcretes und Salcretes. Zunächst bilden sich knollenartige Konkretionen, die wachsen und dabei den lockeren Boden zementieren. Oft werden auch Wurzeln verkrustet und das Pflanzenwachstum in den Böden wird gehemmt. Dieser Vorgang wird oft nicht sehr geschätzt, da er nicht nur den Boden verhärtet und gerne Wurzeln ummantelt, sondern auch Salze im Oberboden anreichert und somit den Boden als Pflanzenstandort ausgesprochen schwierig macht. Als vom Wasser beeinflusste Bodenbildungen sind Duricrusts nicht auf die Erde beschränkt. Der Marsrover *Opportunity* hat im Eagle-Krater des Meridiani Planum Gesteinsfolgen mit Konkretionen aus Gips und Eisenoxiden entdeckt, die durchaus als Duricrusts interpretiert werden können (Squyres et al. 2004).

Calcretes sind Duricrusts, bei denen das zementierende Mineral Kalzit ist. Sie entstehen auf beiden oben angegebenen Wegen. Entweder fallen in höheren Bodenhorizonten gelöste Karbonatminerale in tieferen Stockwerken aus, oder durch Evaporation aufsteigende Wässer scheiden oberflächennah ihre gelöste Karbonatfracht ab. In manchen Calcreten in ariden Gebieten hat sich zudem Uran zu bauwürdigen Mengen angereichert. Beispiele dafür sind die Lagerstätten Yelirrie in Westaustralien und Langer Heinrich in Namibia. Yelirrie wurde 1972 entdeckt und zählt zu den größten Uranlagerstätten Australiens. Verschiedene ökologische Bedenken haben bislang verhindert, dass die Lagerstätte angefahren wurde. Der uranreiche Horizont befindet sich in einem Paläoflussbett, durch das auch heute Grundwasser fließt, im Intervall zwischen 4 und 8 m unter der Erdoberfläche, im unteren Bereich der Calcrete und im oberen Bereich der darunterliegenden Sedimente aus Ton und Quarz. In der Nähe gibt es ein weiteres Vorkommen in Calcrete am Rand eines Salzsees. Das Erzmineral ist Carnotit ($K(UO_2)_2(VO_4)_2{\cdot}3H_2O$), zementiert mit Kalzit, Eisenoxid, Salz und anderen Mineralen. Durch die Verwitterung von Graniten und Grünschiefer gelangten gelöstes Uran und Vanadium in die Sedimente der Talfüllung. Interessant ist dieser Lagerstättentyp vor allem deshalb, weil hier die Uranmineralisation nicht wie sonst durch Reduktion erfolgte, sondern unter oxidierten Bedingungen. Vermutlich führte die Evaporation zu einer Anreicherung von Uran und Vanadium, es kam zur Oxidation von V^{4+} zu V^{5+} und zur Destabilisierung der Uranylkomplexe (Carlisle 1983, Mann & Deutscher 1978, Hou et al. 2007).

Kasten 5.19 Schwerter aus dem Moor

Im gemäßigten Klima können sich in Mooren und in den Böden von Flussauen eisenreiche Konkretionen und Krusten bilden. Der Humus sorgt für ein saures und eher reduziertes Milieu, in dem Eisen in Wasser löslich ist. Wo immer dieses in Kontakt mit sauerstoffreichem Wasser kommt, beispielsweise unter dem Torf, fallen Eisenhydroxide aus. Möglicherweise spielen dabei auch Bakterien eine Rolle. In vielen Regionen waren diese Konkretionen historisch wichtig, von der Eisenzeit bis zum Beginn der Industrialisierung. Die Wikinger zum Beispiel erlangten ihr Eisen überwiegend aus den Mooren Skandinaviens, was nebenbei den Vorteil hatte, dass mit dem Torf auch Brennmaterial für die Verhüttung zur Verfügung stand. Im Deutschen ist der Begriff Raseneisenstein gebräuchlich, passender ist das englische »*bog iron*« (Sumpfeisen) oder vielleicht Sumpferz.

Literatur

Al-Farraj, A., 2005. An evolutionary model for sabkha development on the north coast of the UAE. Journal of Arid Environments 63, 740–755.

Aleva, G. J. J., 1994. Laterites: concepts, geology, morphology and chemistry. International Soil Reference and Information Centre (ISRIC).

Allen, P. A. und J. L. Etienne, 2008. Sedimentary challenge to Snowball Earth. Nature Geoscience 1, 817–825.

Anonymus, 1908. The Welcome Stranger – biggest nugget known. NZ Truth, S. 8.

Anonymus, 2010. Barnett to open Boddington Gold Mine – ABC News (Australian Broadcasting Corporation), http://www.abc.net.au/news/2010-02-03/barnett-to-open-boddington-gold-mine/320538 (accessed 4.2.13).

Anonymus, 2011. Nachnutzungskonzept Pumpspeicherkraftwerk. Gesteins-Perspektiven 2–4.

Anonymus, 2012. Boddington Gold Mine (BGM), Western Australia (WA) – Mining Technology. http://www.mining-technology.com/projects/boddington (accessed 4.2.13).

Atkinson, H. und M. Hale, 1993. Phosphate production in central and southern Africa, 1900–1992. Minerals Industry International, September, 22–30.

Bao, Z. und Z. Zhao, 2008. Geochemistry of mineralization with exchangeable REY in the weathering crusts of granitic rocks in South China. Ore Geology Reviews 33, 519–535.

Barbara Rohstoffbetriebe GmbH, 1991. Grube Wohlverwahrt-Nammen.

Bárdossy, G., 1982. Karst bauxites. Bauxite deposits on carbonate rock. Elsevier.

Barifaijo, E., 2001. The petrology of the volcanic rocks of Uganda, in: GSU Newsletter, 1. Presented at the regional conference on basement geology, groundwater, mineral resources, and mining related environmental problems in Eastern Africa. Geological Society of Uganda, Kampala, Uganda, 58–59.

Baturin, G. N., 2000. Phosphorites on the Sea Floor: Origin, Composition and Distribution. New York.

Bechtel, A., Y.-N. Shieh, W. C. Elliott, S. Oszczepalski und S. Hoernes, 2000. Mineralogy, crystallinity and stable isotopic composition of illitic clays within the Polish Zechstein basin: implications for the genesis of Kupferschiefer mineralization. Chemical Geology 163, 189–205.

Bechtel, A., R. Gratzer, W. Püttmann und S. Oszczepalski, 2001a. Variable alteration of organic matter in relation to metal zoning at the Rote Fäule front (Lubin-Sieroszowice mining district, SW Poland). Organic Geochemistry 32, 377–395.

Bechtel, A., Y. Sun, W. Püttmann, S. Hoernes und J. Hoefs, 2001b. Isotopic evidence for multi-stage base metal enrichment in the Kupferschiefer from the Sangerhausen Basin, Germany. Chemical Geology 176, 31–49.

Bechtel, A., R. Gratzer, W. Püttmann und S. Oszczepalski, 2002. Geochemical characteristics across the oxic/anoxic interface (Rote Fäule front) within the Kupferschiefer of the Lubin-Sieroszowice mining district (SW Poland). Chemical Geology 185, 9–31.

Bekker, A., J. F. Slack, N. Planavsky, B. Krapez, A. Hofmann, K. O. Konhauser und O. J. Rouxel, 2010. Iron formation: The sedimentary product of a complex interplay among mantle, tectonic, oceanic, and biospheric processes. Economic Geology 105, 467–508.

Bell, K. und J. Blenkinsop, J., 1987. Nd and Sr isotopic compositions of East African carbonatites: Implications for mantle heterogeneity. Geology 15, 99–102.

Belykh, V. I., E. I. Dunai und I. P. Lugovaya, 2007. Physicochemical formation conditions of banded iron formations and high-grade iron ores in the region of the Kursk Magnetic Anomaly: Evidence from isotopic data. Geology of Ore Deposits 49, 177–159.

Beukes, N. J., H. Dorland, J. Gutzmer, M. Nedachi und H. Ohmoto, 2002. Tropical laterites, life on land, and the history of atmospheric oxygen in the Paleoproterozoic. Geology 30, 491–494.

BGR, o.D. Erkundungsstandort Gorleben. http://www.bgr.bund.de/DE/Themen/Endlagerung/Endlagerstandorte/Gorleben/gorleben_node.html (Abgerufen Mai 2013).

Bluhm, H., 2001. Re-establishment of an abyssal megabenthic community after experimental physical disturbance of the seafloor. Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography 48, 3841–3868.

Borowski, C., 2001. Physically disturbed deep-sea macrofauna in the Peru Basin, southeast Pacific, revisited 7 years after the experimental impact. Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography 48, 3809–3839.

Bowell, R. J., R. P. Foster und A. P. Gize, 1993. The mobility of gold in tropical rain forest soils. Economic Geology 88, 999–1016.

Brocks, J. J., G. A. Logan, R. Buick und R. E. Summons, 1999. Archean molecular fossils and the early rise of eukaryotes. Science 285, 1033–1036.

Buick, R., 2008. When did oxygenic photosynthesis evolve? Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences 363, 2731–2743.

Butler, G. P., 1969. Modern evaporite deposition and geochemistry of coexisting brines, the sabkha, Trucial Coast, Arabian Gulf. Journal of Petrology 39, 70–89.

Button, A. und P. Cook, 1982. Sedimentary iron deposits, evaporites and phosphorites – state of the art report, in: Mineral deposits and the evolution of the biosphere; report of the Dahlem Workshop on Biospheric Evolution and Precambrian Metallogeny. Springer, New York, 259–273.

Byerly, G. R., D. R. Lower und M. M. Walsh, 1986. Stromatolites from the 3,300–3,500-Myr Swaziland Supergroup, Barberton Mountain Land, South Africa. Nature 319, 489–491.

Cabral, A. R., M. Radtke, F. Munnik, B. Lehmann, U. Reinholz, H. Riesemeier, M. Tupinamba und R. Kwitko-Ribeiro, 2011. Iodine in alluvial platinum-palladium nuggets: Evidence for biogenic precious-metal fixation. Chemical Geology 281, 125–132.

Cailteux, J. L. H., A. B. Kampunzu, C. Lerouge, A. K. Kaputo und J. P. Milesi, 2005. Genesis of sediment-hosted stratiform copper-cobalt deposits, central African Copperbelt. Journal of African Earth Sciences 42, 134–158.

Carlisle, D., 1983. Concentration of uranium and vanadium in calcretes and gypcretes. Geological Society, London, Special Publications 11, 185–195.

Chowdhury, M. R., V. Venkatesh, M. A. Anandalwar und D. K. Paul, 1965. Recent concepts on the origin of Indian laterite. Memoirs of the Geological Survey of India A 31.

Colin, F., P. Lecomte und B. Boulange, 1989. Dissolution features of gold particles in a lateritic profile at Dondo Mobi, Gabon. Geoderma 45, 241–250.

Crerar, D. A. und H. Barnes, 1974. Deposition of deep-sea manganese nodules. Geochimica et Cosmochimica Acta 38, 279–300.

Cronan, D. S., 2000. Handbook of marine mineral deposits, Marine science series. CRC Press, Boca Raton, FL.

Dahanayake, K. und W. Krumbein, 1986. Microbial structures in oolitic iron formations. Mineralium Deposita 21.

Dalvi, A. D., W. G. Bacon, R. C. Osborne, 2004. The past and the future of nickel laterites, in: PDAC 2004 International Convention, Trade Show & Investors Exchange. Toronto: The prospectors and Developers Association of Canada, 7–10.

Dambeck, H., 2012. Osmosekraftwerk: Grüner Strom aus süßem Wasser – Spiegel Online. http://www.spiegel.de/wissenschaft/technik/osmosekraftwerke-liefern-oekostrom-aus-salzwasser-und-suesswasser-a-823820.html (accessed 3.13.13).

Davies, K. A., 1947. The phosphate deposits of the Eastern Province, Uganda. Economic Geology 42, 137–146.

Decrée, S., E. Deloule, T. De Putter, S. Dewaele, F. Mees, J. Yans und C. Marignac, 2011. SIMS U–Pb dating of uranium mineralization in the Katanga Copperbelt: Constraints for the geodynamic context. Ore Geology Reviews 40, 81–89.

DeDuve, C. und I. Hausser-Siller, 1994. Ursprung des Lebens : Präbiotische Evolution und die Entstehung der Zelle. Spektrum Akadademischer Verlag, Heidelberg.

Delaney, M. L., 1998. Phosphorus accumulation in marine sediments and the oceanic phosphorus cycle. Global Biogeochemical Cycles 12, 563–572.

De Putter, T., F. Mees, S. Decrée und S. Dewaele, 2010. Malachite, an indicator of major Pliocene Cu remobilization in a karstic environment. (Katanga, Democratic Republic of Congo). Ore Geology Reviews 38, 90–100.

Dèry, P. und B. Anderson, 2007. Peak phosphorus. Energy Bulletin.

Dosseto, A., S. P. Turner und J. Chappell, 2008. The evolution of weathering profiles through time: New insights from uranium-series isotopes. Earth and Planetary Science Letters 274, 359–371.

Duggen, S., K. Hoernle, P. van den Bogaard, L. Rüpke und J. P. Morgan, 2003. Deep roots of the Messinian salinity crisis. Nature 422, 602–606.

Duggen, S., K. Hoernle, P. van den Bogaard und D. Garbe-Schönberg, 2005. Post-collisional transition from subduction- to Intraplate-type magmatism in the westernmost Mediterranean: Evidence for continental-edge delamination of subcontinental lithosphere. Journal of Petrology 46, 1155–1201.

Ehrenreich, A., und F. Widdel, 1994. Anaerobic oxidation of ferrous iron by purple bacteria, a new type of phototrophic metabolism. Applied Environmental Microbiology 60, 4517–4526.

El Desouky, H. A., P. Muchez und J. Cailteux, 2009. Two Cu-Co sulfide phases and contrasting fluid systems in the Katanga Copperbelt, Democratic Republic of Congo. Ore Geology Reviews 36, 315–332.

Emmerich, M., 2013. Paläontologie: Eiserne Spuren urzeitlicher Mikroben. Spektrum.de, http://www.spektrum.de/alias/palaeontologie/eiserne-spuren-urzeitlicher-mikroben/1192103 (accessed 4.24.13).

Evans, R. K., 2008. An abundance of lithium. Santiago: World Lithium.

Force, E. R. und W. F. Cannon, 1988. Depositional model for shallow-marine manganese deposits around black shale basins. Economic Geology 83, 93–117.

Frimmel, H. E., 2002. Genesis of the World's largest gold deposits. Science 297, 1815–1817.

Frimmel, H. E., 2005. Archaean atmospheric evolution: evidence from the Witwatersrand gold fields, South Africa. Earth-Science Reviews 70, 1–46.

Frimmel, H. E., 2008. Earth's continental crustal gold endowment. Earth and Planetary Science Letters 267, 45–55.

Garrels, R. M. und C. L. Christ, 1965. Solutions, minerals, and equilibria. Harper & Row, New York.

Germann, K., 1981. Phosphat-Gesteine. Lagerstätten der Steine, Erden und Industrieminerale, Vademecum. GDMB Verlag Chemie, 159–165.

Gilbert, N., 2009. The disappearing nutrient. Nature 461, 716–718.

Golightly, J. P., 1979. Nickeliferous laterites: a general description, in: International Laterite Symposium, New Orleans, Society of Mining Engineers, American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers, 38–56.

Grace, H., 1991. Investigations in Kenya and Malawi using as-dug laterite as bases for bituminous surfaced roads. Geotechnical and Geological Engineering 9, 183–195.

Graham, R. C., A. M. Rossi und K. R. Hubbert, 2010. Rock to regolith conversion: Producing hospitable substrates for terrestrial ecosystems. GSA Today 20, 4–9.

Grotzinger, J. P. und D. H. Rothman, 1996. An abiotic model for stromatolite morphogenesis. Nature 383, 423–425.

Harder, H., 1989. Mineral genesis in Ironstones: a model based upon laboratory experiments and petrographic observations. In: Phanerozoic Ironstones, Geol. Soc. Special Publication. 9–18.

Hardisty, J., 1990. Beaches: form & process: numerical experiments with monochromatic waves on the orthogonal profile. Unwin Hyman, London, Boston.

Haubold, H., G. Katzung und G. Schaumberg, 2006. Die Fossilien des Kupferschiefers: Pflanzen- und Tierwelt zu Beginn des Zechsteins; eine Erzlagerstätte und ihre Paläontologie. Westarp-Wissenschaften, Hohenwarsleben.

Heinrich D., M. Holland und M. Schidlowski, 1982. Mineral Deposits and the Evolution of the Biosphere. Berlin, Heidelberg.

Hoashi, M., D. C. Bevacqua, T. Otake, Y. Watanabe, A. H. Hickman, S. Utsunomiya und H. Ohmoto, 2009. Primary haematite formation in an oxygenated sea 3.46 billion years ago. Nature Geoscience 2, 301–306.

Hoffman, P. F. und D. P. Schrag, 2002. The snowball Earth hypothesis: testing the limits of global change. Terra Nova 14, 129–155.

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

Holland, H. D. und M. Schidlowski (Hrsg.), 1982. Mineral deposits and the evolution of the biosphere. Springer, Berlin.

Horstmann, U. E., D. H. Cornell, B. J. Fryer, R. Scheepers und F. Walraven, 2001. Rare earth elements and Nd isotopic compositions in banded iron-formations of the Griqualand West Sequence, Northern Cape Province, South Africa. Zeitschrift der Deutschen Gesellschaft für Geowissenschaften 152, 439–465.

Hou, B., A. J. Fabris, J. L. Keeling und M. C. Fairclough, 2007. Cenozoic palaeochannel-hosted uranium and current exploration methods, South Australia. Mesa Journal 46, 34–39.

Hough, R. M., C. R. M. Butt, S. M. Reddy und M. Verrall, 2007. Gold nuggets: supergene or hypogene? Australian Journal of Earth Sciences 54, 959–964.

James, H. L., 1954. Sedimentary facies of iron-formation. Economic Geology 49, 253–293.

Jorgenson, J. D., 2012. World Mine Production and Reserves - Iron Ore. USGS.

Kappler, A., C. Pasquero, K. O. Konhauser, D. K. Newman, 2005. Deposition of banded iron formations by anoxygenic phototrophic Fe(II)-oxidizing bacteria. Geology 33, 865–868.

Kasting, J. F., 1987. Theoretical constraints on oxygen and carbon dioxide concentrations in the Precambrian atmosphere. Precambrian Research 34, 205–229.

Kesler, S. E., P. W. Gruber, P. A. Medina, G. A. Keoleian, M. P. Everson, T. J. Wallington, 2012. Global lithium resources: relative importance of pegmatite, brine and other deposits. Ore Geology Reviews 48, 55–69.

Kimberley, M. M., 1980. The Paz de Rio oolitic inland-sea iron formation. Economic Geology 75, 97–106.

Kimberley, M.M., 1989. Exhalative origins of iron formations. Ore Geology Reviews 5, 13–145.

Kirk, J., J. Ruiz, J. Chesley, S. Titley und J. Walshe, 2001. A detrital model for the origin of gold and sulfides in the Witwatersrand basin based on Re-Os isotopes. Geochimica et Cosmochimica Acta 65, 2149–2159.

Kirk, J., J. Ruiz, J. Chesley, J. Walshe, G. England, 2002. A major Archean, gold- and crust-forming event in the Kaapvaal Craton, South Africa. Science 297, 1856–1858.

Klein, C., 2005. Some Precambrian banded iron-formations (BIFs) from around the world: Their age, geologic setting, mineralogy, metamorphism, geochemistry, and origins. American Mineralogist 90, 1473–1499.

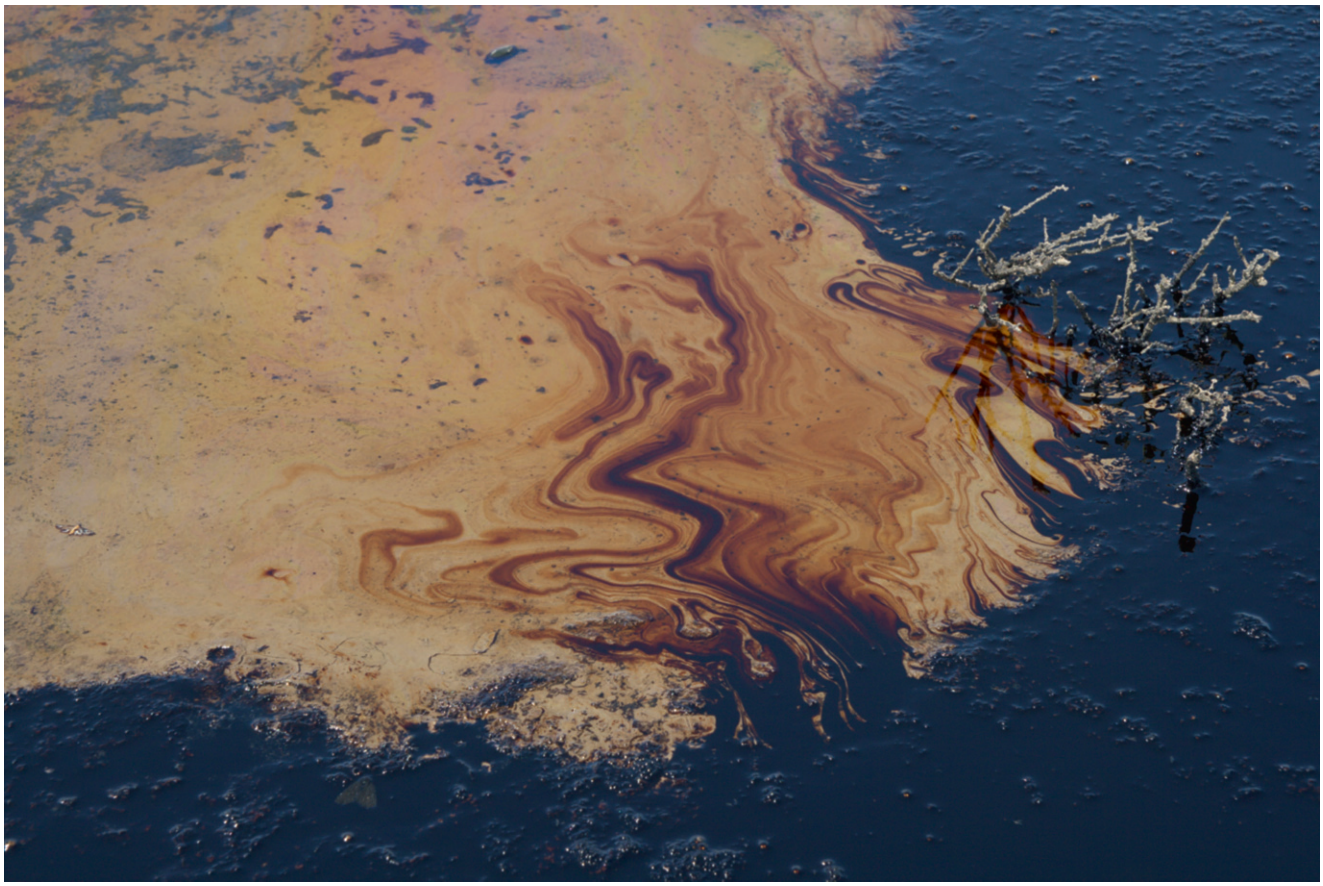
Köhler, I., K. Konhauser und A. Kappler, 2010. Role of Microorganisms in Banded Iron Formations. In: L. T. Barton, M. Mandl und A. Loy (Hrsg.), Geomicrobiology: Molecular and environmental perspective. Springer, Heidelberg.

Köhler, I., K. O. Konhauser, D. Papineau, A. Bekker und A. Kappler, 2013. Biological carbon precursor to diagenetic siderite with spherical structures in iron formations. Nature Communications 4.

Konhauser, K. O., T. Hamade, R. Raiswell, R. C. Morris, F. G. Ferris, G. Southam und D. E. Canfield, 2002. Could bacteria have formed the Precambrian banded iron formations? Geology 30, 1079–1082.
Konhauser, K. O., D. K. Newman und A. Kappler, 2005. The potential significance of microbial Fe(III) reduction during deposition of Precambrian banded iron formations. Geobiology 3, 167–177.
Konhauser, K. O., L. Amskold, S. V. Lalonde, N. R. Posth, A. Kappler und A. Anbar, 2007. Decoupling photochemical Fe(II) oxidation from shallow-water BIF deposition. Earth and Planetary Science Letters 258, 87-100.
Krapez, B., M. E. Barly und A. L. Pickard, 2003. Hydrothermal and resedimented origins of the precursor sediments to banded iron formation: sedimentological evidence from the Early Palaeoproterozoic Brockman Supersequence of Western Australia. Sedimentology 50, 979–1011.
Krauskopf, K. B., 1957. Separation of manganese from iron in sedimentary processes. Geochimica et Cosmochimica Acta 12, 61–84.
Kucha, H. und W. Przylowicz, 1999. Noble metals in organic matter and clay-organic matrices, Kupferschiefer, Poland. Economic Geology 94, 1137–1162.
Kucha, H. und M. Pawlikowski, 1986. Two-brine model of the genesis of strata-bound Zechstein deposits (Kupferschiefer type), Poland. Mineralium Deposita 21, 70–80.
Kühne, W. G., 1976. Goldtransport durch Inlandeis. Dem Andenken von Egon Erwin Kisch (1885–1948) gewidmet. Der Aufschluss 27, 165–169.
Kühne, W. G., 1983. Gold für uns aus der Kiesgrube. Der Aufschluss 34, 215–218.
Langer, E., 1969. Die Nickellagerstätte des Morro do Niquel in Minas Gerais, Brasilien: ihr Aufschluss, ihre Bemusterung und Bewertung. Gebr. Borntraeger.
Lascelles, D. F., 2007. Black smokers and density currents: A uniformitarian model for the genesis of banded iron-formations. Ore Geology Reviews 32, 381–411.
Lee Bray, E., 2012. Bauxite and Alumina. U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries.
Liedtke, M. und J. Vasters, 2008. Renaissance des deutschen Kupferschieferbergbaus? Bundesamt für Geologie und Rohstoffe, Commodity Top News 29.
Lierl, H.-J. und W. Jans, 1990. Geschiebegold aus Schleswig-Holstein. Geschiebekunde aktuell 6, 47, 49–57.
Lottermoser, B. G., 1990. Rare-earth element mineralisation within the Mt. Weld carbonatite laterite, Western Australia. Lithos 24, 151–167.
Louthean Publishing (Hrsg.), 2004. The Australian mines handbook 2003/04 edition 71.
Lowe, D.R., 1980. Stromatolites 3,400-Myr old from the Archean of Western Australia. Nature 284, 441–443.
Machens, E., 2011. Hans Merensky – Geologe und Mäzen: Platin, Gold und Diamanten in Afrika. Schweizerbart, Stuttgart.
Mann, A. W., 1984. Mobility of gold and silver in lateritic weathering profiles; some observations from Western Australia. Economic Geology 79, 38–49.
Mann, A. W. und R. L. Deutscher, R.L., 1978. Genesis principles for the precipitation of carnotite in calcrete drainages in Western Australia. Economic Geology 73, 1724–1737.
McCuaig, T .C., M. Behn, H. Stein, S. G. Hagemann, N. J. McNaughton, K. F. Cassidy, D. Champion und L. Wyborn, 2001. The Boddington gold mine: a new style of Archaean Au-Cu deposit, in: Fourth International Archaean Symposium, Extended Abstracts. 453–455.
Meier, C., 2010. Rohstoffe: Bevor der Dünger ausgeht – Spektrum.de http://www.wissenschaft-online.de/artikel/1024445%26_z=859070 (accessed 3.20.13).
Meyer, F. M., U. Happel, J. Hausberg, A. Wiechowski, 2002. The geometry and anatomy of the Los Pijiguaos bauxite deposit, Venezuela. Ore Geology Reviews 20, 27–54.
Minter, A. H. G., 1978. A sedimentological synthesis of placer gold, uranium and pyrite concentrations in Proterozoic Witwatersrand deposits. In: A. D. Miall (Hrsg.), Fluvial Sedimentology. Canadian Society for Petroleum Geology, Memoir 5, 801–829.
Morris, R. C., 1985. Genesis of iron ore in banded iron-formation by supergene and supergene-metamorphic processes – a conceptual model. In : K. H. Wolf (Hrsg.), Handbook of strata-bound and stratiform ore deposits. Elsevier, Amsterdam, 13, 73–235.
Morris, R. C., 2002. Genesis of high-grade hematite orebodies of the Hamersley Province, Western Australia – a discussion. Economic Geology 97, 177–181.
Ochsenius, C., 1877. Die Bildung der Steinsalzlager und ihrer Mutterlaugensalze unter specieller Berücksichtigung der Flötze von Douglashall in der egeln'schen Mulde. C. E. M. Pfeffer, Halle.
Oftedahl, C., 1958. A theory of exhalative-sedimentary ores. Geologiska Föreningen i Stockholm Förhandlingar 80, 1–19.
Oszczepalski, S., 1999. Origin of the Kupferschiefer polymetallic mineralization in Poland. Mineralium Deposita 34, 599–613.
Pašava, J., S. Oszczepalski und A. Du, 2010. Re-Os age of non-mineralized black shale from the Kupferschiefer, Poland, and implications for metal enrichment. Mineralium Deposita 45, 189–199.
Petrascheck, W. E., 1989. The genesis of allochthonous karst-type bauxite deposits of Southern Europe. Mineralium Deposita 24, 77–81.
Pickard, A. L., 2002. SHRIMP U-Pb zircon ages of tuffaceous mudrocks in the Brockman Iron Formation of the Hamersley Range, Western Australia. Australian Journal of Earth Sciences 49, 491–507.
Pickard, A. L., M. E. Barley und B. Krapez, 2004. Deep-marine depositional setting of banded iron formation: sedimentological evidence from interbedded clastic sedimentary rocks in the early Palaeoproterozoic Dales Gorge Member of Western Australia. Sedimentary Geology 170, 37–62.
Piestrzynski, A., J. Pieczonka und A. Gluszek, 2002. Redbed-type gold mineralisation, Kupferschiefer, south-west Poland. Mineralium Deposita 37, 512–528.
Planavsky, N., O. Rouxel, A. Bekker, R. Shapiro, P. Fralick und A. Knudsen, 2009. Iron-oxidizing microbial ecosystems thrived in late Paleoproterozoic redox-stratified oceans. Earth and Planetary Science Letters 286, 230–242.
Porrenga, D., 1967. Glauconite and chamosite as depth indicators in the marine environment. Marine Geology 5, 495–501.
Posth, N. R., K. O. Konhauser, A. Kappler, 2008. Alternating Si and Fe deposition caused by temperature fluctuations in Precambrian oceans. Nature Geoscience 10, 703–708.
Poulton, S. W., P. W. Fralick und D. E. Canfield, 2010. Spatial variability in oceanic redox structure 1.8 billion years ago. Nature Geoscience 3, 486–490.
Preidl. M. und M. Metzler, 1984. The sedimentation of copper-bearing shales (Kupferschiefer) in the Sudetic foreland. Mineralium Deposita 19, 243–248.
Reedman, J. H., 1984. Resources of phosphate, niobium, iron, and other elements in residual soils over the Sukulu carbonatite complex, southeastern Uganda. Economic Geology 79, 716–724.
Reith, F., S. L. Rogers, D. C. McPhail und D. Webb, 2006. Biomineralization of gold: biofilms on bacterioform gold. Science 313, 233–236.
Richter-Bernburg, G., 1953. Über salinare Sedimentation. Zeitschrift der Deutschen Gesellschaft für Geowissenschaften 105, 593–645.
Ries, G., 2001. Lateritische Nickellagerstätten in Neu Kaledonien. Der Aufschluss 52, 79–83.
Ries, G, 2007. Die Entwicklung der Erdatmosphäre. Der Aufschluss 58, 217–226.
Ries, G., 2010. Die Entwicklungsgeschichte der Erdatmosphäre und ihres Sauerstoffgehaltes. Bergbau 61, 109–118.
Risacher, F., H. Alonso und C. Salazar, 2003. The origin of brines and salts in Chilean salars: a hydrochemical review. Earth-Science Reviews 63, 249–293.

Robb, L. J. und F. M. Meyer, 1995. The Witwatersrand Basin, South Africa: Geological framework and mineralization processes. Ore Geology Review 10, 67–94.
Santosh, M. und P. K. Omana, 1991. Very high purity gold form lateritic weathering profiles of Nilambur, southern India. Geology 19, 746–749.
Sawlowicz, Z., 1989. On the origin of copper mineralization in the Kupferschiefer: a sulphur isotope study. Terra Nova 1/4, 339–343.
Schellmann, W., 1983. Geochemical principles of lateritic nickel ore formation, in: Proceedings of the international seminar of laterisation processes, 2º, São Paulo. 119–135.
Schlüter, T., 1991. Systematik, Palökologie und Biostratonomie von Phalacrocorax kuehnaeus nov. spec., einem fossilen Kormoran (Aves: Phalacrocoracidae) aus mutmaßlich oberpliozänen Phosphoriten N Tansanias. Berliner Geowissenschaftliche Abhandlungen. A 134, 279–309.
Schoettle, M. und G. M. Friedmann, 1971. Fresh Water Iron-Manganese Nodules in Lake George, New York. Geological Society of America Bulletin 82, 101–110.
Schultz, L., 1993. Planetologie: eine Einführung. Birkhäuser Verlag, Basel, Boston.
Simonson, B. M., 1985. Sedimentological constraints on the origins of Precambrian iron-formations. Geological Society of America Bulletin 96, 244–252.
Slack, J. F., T. Grenne, A. Bekker, O. J. Rouxel und P. A. Lindberg, 2007. Suboxic deep seawater in the late Paleoproterozoic: Evidence from hematitic chert and iron formation related to seafloor-hydrothermal sulfide deposits, central Arizona, USA. Earth and Planetary Science Letters 255, 243–256.
Slack, J. F. und W. F. Cannon, 2009. Extraterrestrial demise of banded iron formations 1.85 billion years ago. Geology 37, 1011–1014.
Smirnov, V. I., 1989. European part of the USSR. Mineral deposits of Europe 4, 279–407.
Sorby, H. C., 1857. On the origin of the Cleveland Hill ironstone. Geol. Polytechnic. Soc. West Riding Yorkshire Proc. 3, 457–461.
Squyres, S. W., J. P. Grotzinger, R. E. Arvidson, J. F. Bell, W. Calvin, P. R. Christensen, B. C. Clark, J. A. Crisp, W. H. Farrand, K. E. Herkenhoff, J. R. Johnson, G. Klingelhöfer, A. H. Knoll, S. M. McLennan, H. Y. McSween, R. V. Morris, J. W. Rice, R. Rieder und L. A. Soderblom, 2004. In Situ Evidence for an Ancient Aqueous Environment at Meridiani Planum, Mars. Science 306, 1709–1714.
Sun, Y.-Z. und W. Püttmann, W., 2000. The role of organic matter during copper enrichment in Kupferschiefer from the Sangerhausen basin, Germany. Organic Geochemistry 31, 1143–1161.
Talbot, C. J. und V. Pohjola, 2009. Subaerial salt extrusions in Iran as analogues of ice sheets, streams and glaciers. Earth-Science Reviews 97, 155–183.
Tardy, Y., 1997. Petrology of laterites and tropical soils. A. A. Balkema, Rotterdam, Netherlands; Brookfield, VT, USA.
Taylor, D., H. J. Dalstra, A. E. Harding, G. C. Broadbent und M. E. Barley, 2001. Genesis of high-grade hematite orebodies of the Hamersley Province, Western Australia. Economic Geology 96, 837–873.
Taylor, D., H. J. Dalstra und A. E. Harding, 2002. Genesis of high-grade hematite orebodies of the Hamersley Province, Western Australia – a reply. Economic Geology 97, 179–181.
Thiel, H., 2001. Evaluation of the environmental consequences of polymetallic nodule mining based on the results of the TUSCH Research Association. Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography 48, 3433–3452.
Thiel, H., G. Schriever, A. Ahnert, H. Bluhm, C. Borowski und K. Vopel, 2001. The large-scale environmental impact experiment DISCOL – reflection and foresight. Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography 48, 3869–3882.
Towe, K. M., 1996. Environmental oxygen conditions during the origin and early evolution of life. Advances in Space Research 18, 7–15.
Trechow, P., 2011. Lithium – ein Spannungsmacher auf Kreislaufkurs. ingenieur.de. http://www.ingenieur.de/Themen/Rohstoffe/Lithium-Spannungsmacher-Kreislaufkurs (accessed 4.18.13).
Troly, G., M. Esterle, B. Pelletier und W. Reibell, 1979. Nickel deposits in New Caledonia: some factors influencing their formation, in: Proceedings of the international symposium of lateritisation processes, New Orleans, 81–119.
Valayashko, M. G., 1958. Die wichtigsten geochemischen Parameter für die Bildung der Kalisalzlagerstätten. Freiburger Forschungshefte A123, 197–233.
Valeton, I., M. Biermann, R. Reche und F. Rosenberg, 1987. Genesis of nickel laterites and bauxites in greece during the jurassic and cretaceous, and their relation to ultrabasic parent rocks. Ore Geology Reviews 2, 359–404.
Van de Kerkhof, S., 2002. In: Pierenkemper, T. (Hrsg). Die Industrialisierung europäischer Montanregionen im 19. Jahrhundert. Franz Steiner Verlag, 225–275.
Van Kauwenbergh, S. J., 1991. Overview of phosphate deposits in East and Southeast Africa. Fertilizer Research 30, 127–150.
Van Straaten, P., 2002. Rocks for Crops: Agrominerals of Sub-Saharan Africa. ICAF, Nairobi, Kenya.
Van Wyk, P. und l. F. Pienaar, 1986. Diamondiferous gravels of the lower Orange River, Namaqualand, In: Mineral Deposits of Southern Africa. Johannesburg: Geol. Soc. S. Afr. 2.173–2.191.
Vaughan, D. J., M. A. Sweeney, G. Friedrich, R. Diedel und C. Haranczyk, 1989. The Kupferschiefer; an overview with an appraisal of the different types of mineralization. Economic Geology 84, 1003–1027.
Wagner, T., M. Okrusch, S. Weyer, J. Lorenz, Y. Lahaye, H. Taubald und R. Schmitt, 2010. The role of the Kupferschiefer in the formation of hydrothermal base metal mineralization in the Spessart ore district, Germany: insight from detailed sulfur isotope studies. Mineralium Deposita 45, 217–239.
Wang, X. und W. E. G. Müller, 2009. Marine biominerals: perspectives and challenges for polymetallic nodules and crusts. Trends in Biotechnology 27, 375–383.
Wang, X., H. C. Schröder, M. Wiens, U. Schloßmacher und W. E. G. Müller, 2009. Manganese/polymetallic nodules: Microstructural characterization of exolithobiontic and endolithobiontic microbial biofilms by scanning electron microscopy. Micron 40, 350–358.
Wang, Y., H. Xu, E. Merino und H. Konishi, 2009. Generation of banded iron formations by internal dynamics and leaching of oceanic crust. Nature Geoscience 2, 781–784.
Warren, J. K., 2010. Evaporites through time: Tectonic, climatic and eustatic controls in marine and nonmarine deposits. Earth-Science Reviews 98, 217–268.
Weber, K. A., L. A. Achenbach und J. D. Coates, 2006. Microorganisms pumping iron: anaerobic microbial iron oxidation and reduction. Nature Reviews Microbiology 4, 752–764.
Whattam, S. A., 2009. Arc-continent collisional orogenesis in the SW Pacific and the nature, source and correlation of emplaced ophiolitic nappe components. Lithos 113, 88–114.
Widdel, S., S. Schnell, S. Heising, A. Ehrenreich, B. Assmus und B. Schink, 1993. Ferrous iron oxidation by anoxygenic phototrophic bacteria. Nature 362, 834–836.
Yamaguchi, K. E., n.d. Iron isotope compositions of Fe-oxide as a measure of water-rock interaction: An example from Precambrian tropical laterite in Botswana. Frontier Research on Earth Evolution (IFREE Report for 2003–2004).

6 Fossile Energie



Natürlich ausgeflossenes Erdöl in Aserbaidschan mit Schlieren im Wasser. © F. Neukirchen.

Allen Bemühungen um Klimaschutz zum Trotz werden Erdöl, Erdgas und Kohle noch für einige Zeit die wichtigsten Energieträger bleiben (siehe auch ▶ Kasten 6.1). In fossilen Energieträgern ist die Energie gespeichert, die Lebewesen vergangener Zeiten durch Fotosynthese aus dem Sonnenlicht gewonnen haben. Es geht somit um die Biomasse, die sie aufgebaut haben und die später zu anderen Verbindungen umgewandelt wurde. Im Fall von Erdöl sind in erster Linie Algen wichtig, bei Kohle in erster Linie Landpflanzen. Die Entstehung von Erdgas ist vielfältiger, Methan kann gemeinsam mit Öl und mit Kohle entstehen, aber zum Beispiel auch von anoxischen methanogenen Archaeen erzeugt werden. Der erste Schritt auf dem Weg zu einer Lagerstätte ist die Sedimentation der organischen Substanz, ohne dass diese gleich wieder oxidiert wird. Anschließend muss das Sediment durch Überdeckung in die Tiefe gelangen, wo es zur Umwandlung der organischen Substanz in Erdöl, Erdgas beziehungsweise Kohle kommt. So weit ist die Entwicklung der Drei relativ ähnlich, ab diesem Punkt spielt natürlich eine Rolle, dass wir es mit festen, flüssigen beziehungsweise gasförmigen Stoffen zu tun haben.

Kohle ist ein kohlenstoffreiches Gestein, wobei der Gehalt an anderen Komponenten in größerer Tiefe abnimmt und die Kohle immer hochwertiger wird. Bei diesem Prozess wird auch Methan freigesetzt. Die Kohle kann abgebaut werden, wenn sie durch geologische Prozesse wieder nahe an die Erdoberfläche kommt. Öl hingegen sollte nach Möglichkeit bis zur Förderung in gewisser Tiefe bleiben, weil es sonst von Mikroorganismen zersetzt wird. Ein weiteres Problem ist, dass die Gesteine, in denen sich Öl bildet, eine sehr geringe Permeabilität haben, was die Gewinnung daraus nahezu unmöglich macht. Es muss also auf die Ölentstehung die Migration in ein permeables Gestein folgen, das als Reservoir dient. Dabei muss sichergestellt sein, dass es nicht an der Oberfläche ausfließt, sondern in eine Falle gelangt, die durch ein impermeables Gestein versiegelt ist.

F. Neukirchen, G. Ries, *Die Welt der Rohstoffe*,
DOI 10.1007/978-3-662-48242-1_6, © Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2016

Kasten 6.1 Das frühe Ölzeitalter

Das Öl, das zu Beginn der Industrialisierung in Lampen verbrannt und in Fabriken als Schmiermittel verwendet wurde, hatte nichts mit Geologie zu tun, sondern mit Walen. Einige Länder unterhielten große Flotten, um die Meeressäuger zu jagen, das Öl wurde aus dem Walspeck ausgekocht, die Barten zu Korsetts verarbeitet. Die wichtigste Energiequelle war hingegen bis zum Beginn des 20. Jahrhunderts unangefochten Kohle. Die Erfindung der Dampfmaschine machte es nicht nur möglich, damit Maschinen in Bewegung zu setzen, die Kohle konnte durch die folgende Entwicklung der Eisenbahn auch leicht transportiert werden.

Als Beginn des »Ölzeitalters« wird häufig der 1859 von Edwin Drake in Pennsylvania (USA) im Auftrag einer kleinen Firma gebohrte 25 m tiefe Brunnen angegeben, aus dem täglich knapp zehn Barrel sprudelten. In den folgenden Jahren gab es in den USA einen ersten Ölboom, in mehreren Bundesstaaten wurden unzählige weitere Brunnen gebohrt (Abb. 6.1). Destillerien verarbeiteten das Rohöl zu Lampenöl, das Walöl vom Markt verdrängte. Der umtriebigste Destilleriebetreiber war Rockefeller, der mit der Standard Oil Company die erste große Ölfirma gründete. Innerhalb eines Jahrzehnts stieg die Jahresförderung in den USA auf fünf Millionen Barrel. Das klingt viel und das Öl wurde tatsächlich in Fässern transportiert. Im Vergleich zu heute ist das natürlich wenig: Derzeit beträgt der weltweite Verbrauch 3,7 Millionen Barrel pro Stunde.

Erdöl ist allerdings schon seit Langem bekannt. In Ostasien und im Nahen Osten wurde es schon früh als Brennstoff und Medikament benutzt und auch in Pechelbronn (Elsass), in der Lüneburger Heide in Wietze bei Celle, in Galizien (Polen) und vielen anderen Teilen der Welt wurde lange vor Drake Öl gewonnen. Neben Öl von natürlichen Ölaustritten wurde es vor allem aus per Hand gegrabenen Gruben geschöpft. Zum Teil stieß man auch versehentlich bei der Suche nach Salz oder Wasser auf Erdöl.

Das Öl von Aserbaidschan hat schon Marco Polo beschrieben. Es sei zwar ungenießbar, schreibt er, brenne aber gut und helfe als Salbe gegen Krätze und die Furunkel der Kamele. Hier war es auch, als 1846 ein russischer Ingenieur mit einem Schlagbohrer erstmals erfolgreich danach bohrte, ein Jahrzehnt vor Drake. Der Boom von Baku folgte ab 1872 mit unzähligen Bohrtürmen und Destillerien, in den folgenden Jahrzehnten kam jeweils etwa die Hälfte der Weltproduktion aus Aserbaidschan und den USA. Ludvig und Robert Nobel, die Brüder des Nobelpreisstifters, waren gerade zufällig im richtigen Moment in Baku, eigentlich auf der Suche nach günstigem Nussholz für die Gewehrproduktion. Stattdessen gründeten sie eine große Ölfirma und erfanden die Pipeline und den Tanker. Anfang des 20. Jahrhunderts schüttete man kurzerhand die Bucht des Vororts Bibi Eibat auf, weil man noch nicht offshore bohren konnte. Gerade als die Glühbirne das Lampenöl verdrängte, kam mit dem Auto ein neues Produkt auf, mit dem der Bedarf an Rohöl rapide stieg. Und in aller Welt kamen weitere produktive Ölfelder hinzu, auf Sumatra, in Persien, Peru, Venezuela und Mexiko. Inzwischen fand man Öl nicht nur zufällig, sondern durch detaillierte Kartierungen und die Analyse geologischer Strukturen. Nach dem Ersten Weltkrieg folgten bedeutende Funde in der arabischen Welt und die Bohrtechnologie wurde so weit entwickelt, dass bereits 3000 m tiefe Brunnen möglich waren. Die erste Offshorebohrung erfolgte 1924 von einer Holzplattform bei Baku. Die systematische Erschließung von Offshorefeldern begann aber weltweit erst in den 1950er-Jahren.

Abb. 6.1 Bohrtürme im Midway Oil Field, Kalifornien, im Jahr 1910. © W. C. Mendenhall, USGS.

Bei Öl und Gas sind mehrere konkurrierende Mengeneinheiten gebräuchlich, die Umrechnung ist je nach Sorte und Dichte anders. **Barrel (Fass)** ist das häufig bei Erdöl verwendete Volumenmaß, 1 bbl = 158,987 l. **BBO** ist die Abkürzung für Milliarden Barrel (*billion barrels of oil*). Alternativ ist die Angabe des Gewichts in **Tonnen** verbreitet. Gas wird in **Kubikmetern** (bei 0 °C, 101,325 kPa), in den USA in **Kubikfuß** (bei 16 °C, 101,560 kPa) gemessen. Statt des Volumens wird oft der Energiegehalt (etwa in **Gigajoule** oder ***British thermal unit***) als Mengeneinheit verwendet. Das kann auch im Vergleich zum Energiegehalt von einer Tonne Erdöl als **Öläquivalent** (Öleinheit, ÖE, Rohöleinheit, RÖE) geschehen, die Einheit ist *toe*. In Deutschland machte man dasselbe früher im Vergleich zu Steinkohle (Steinkohleeinheit, SKE).

Erdöl und Erdgas bestehen überwiegend aus Kohlenwasserstoffen, also Molekülen, die nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff zusammengesetzt sind. In einem typischen Erdöl sind Tausende unterschiedliche Moleküle vorhanden, mit Kohlenstoffatomen in unterschiedlicher Anzahl, die zu Ketten mit oder ohne Verzweigungen, Ringen oder gar regelrechten Netzen zusammengesetzt sind. Manche Moleküle enthalten auch Stickstoff, Schwefel oder Sauerstoff. Es gibt sehr unterschiedliche Sorten an Erdöl, in denen jeweils andere Moleküle dominieren.

Kohlenwasserstoffe mit maximal vier C-Atomen sind unter Normalbedingungen gasförmig. In der Tiefe, aus der sie gefördert wurden, kann das anders sein. Unter Druck kann in Öl eine große Menge Methan gelöst sein, zur Entmischung kommt es dann erst durch Druckentlastung während der Förderung des Öls, ganz ähnlich wie es bei der Kohlensäure beim Öffnen einer Mineralwasserflasche der Fall ist. Das Öl schrumpft dabei zusammen, das entmischte Gas kann das hundertfache Volumen des Öls haben. Andersherum kann eine Gasphase in der Tiefe auch schwerere Moleküle enthalten, die bei der Förderung an der Oberfläche kondensieren. Generell ist Methan, CH_4, der Hauptbestandteil von Erdgas (75–99 %). Der Rest sind andere Kohlenwasserstoffe wie Ethan, C_2H_6, Propan, C_3H_8, Butan, C_4H_{10}, sowie andere Gase wie H_2S, N_2 und CO_2. »Nasses Gas« hat einen hohen Gehalt an Propan, Butan und eventuell auch größeren Kohlenwasserstoffen, die beim Abkühlen zu einer Flüssigkeit kondensieren (Gaskondensat). »Trockenes Gas« enthält außer Methan nahezu keine Kohlenwasserstoffe. Erdgas mit hohem H_2S-Gehalt muss entschwefelt werden. Das CO_2 kann für die Herstellung von Trockeneis verwendet werden. Erdgas spielt als Energierohstoff eine immer größere Rolle im Energiemix Deutschlands und der Welt. Die Rolle wird in Hinblick auf eine Vermeidung von Kohlendioxidemissionen zum Schutz des Klimas in naher Zukunft sicher noch zunehmen.

Schließlich gibt es auch die unkonventionellen Energierohstoffe. Hierzu werden schwer gewinnbare Vorkommen gezählt, wie extrem schwere Öle, Schiefergas, Teersand und Ölschiefer (je nach Definition werden auch »normale« Lagerstätten in den Polargebieten und in der Tiefsee dazu gerechnet). Sie sind in weitaus größerer Menge vorhanden als konventionelle Kohlenwasserstoffe. Obwohl die Gewinnung sehr aufwendig und teuer ist, werden sie schon heute in ständig steigender Menge gewonnen. Methanhydrate sind ein weiterer unkonventioneller Rohstoff, der in Dauerfrostböden und in großer Wassertiefe in Meeressedimenten enthalten ist.

6.1 Vom Moor zur Kohle

Kohle kann nicht nur verbrannt, sondern auch zu Koks (▶ Kasten 6.2) oder zu Kohlenwasserstoffen (▶ Kasten 6.3) umgewandelt werden. Sie ist weltweit verbreitet, und zwar in wesentlich größerer Menge als Erdöl und Erdgas. Die größten Reserven haben die USA, Russland, China, Australien und Indien. Es handelt sich um kohlenstoffreiche Sedimentgesteine, die überwiegend auf Pflanzenreste zurückgehen. Diese wurden als Torf in Sümpfen oder Mooren abgelagert. Mit zunehmender Überdeckung entstanden daraus Braunkohle, dann Steinkohle und schließlich Anthrazit – Kohle mit immer höherer Qualität (◘ Abb. 6.2, ◘ Abb. 6.3). Der Übergang zwischen diesen Kohletypen ist kontinuierlich und tatsächlich sind die Begriffe Braun- und Steinkohle vor allem im deutschsprachigen Raum gebräuchlich. Das dürfte daran liegen, dass in Mitteleuropa nördlich der Alpen diese Übergänge nicht vorhanden sind. Die hiesigen Vorkommen sind in zwei Zeiträumen entstanden, im Karbon und im Tertiär, wobei die alten Vorkommen als Steinkohle, die jungen als Braunkohle vorliegen. Es gibt feinere Unterteilungen, wobei in verschiedenen Ländern unterschiedliche Klassifikationssysteme verwendet werden (◘ Abb. 6.4).

Die Inkohlung, die Umwandlung von Torf zu Kohle von immer höherem Rang (Inkohlungsgrad), kann als Metamorphose der organischen Substanz bezeichnet werden. Mit zunehmender Überdeckung wirken Druck und Temperatur auf die Substanz ein. Dabei verändern sich die Moleküle: Aus dem ursprünglichen Pflanzenmaterial mit Zellulose, Pektin und Lignin (▶ Kasten 6.4) entstehen größere, zunehmend regelmäßigere Strukturen, die immer mehr dem Kristallgitter von Grafit (▶ Abschn. 7.16) ähneln, wenn auch mit vielen Baufehlern, Lücken und Fremdatomen. Aber auch die Zusammensetzung ändert sich, anfangs wird viel Wasser ausgetrieben, später wird Methan freigesetzt, auch andere flüchtige Stoffe entweichen. Der relative Anteil an Kohlenstoff nimmt zu und damit auch der Brennwert. Die Inkohlung geht mit einer deutlichen Verringerung des Volumens einher. Das beginnt schon bei der Torfbildung, vom jungen Torf an der Oberfläche zum gereiften Torf kommt es zu einer Verringerung des Volumens auf ein Viertel. Ausgehend vom gereiften Torf ist das Volumen von Braunkohle wiederum auf die Hälfte, bei hochwertiger Steinkohle auf ein Zehntel verringert. Ein Steinkohleflöz von 1 m entspricht also 10 m Torf – typisch für rezente Moore.

Der wichtigste Faktor bei der Inkohlung ist die Temperatur, aber nicht in dem Sinn, dass einem Kohlerang eine bestimmte Temperatur zugeordnet werden könnte. Wichtig ist ebenfalls, wie lang die Schicht der höchsten Temperatur ausgesetzt wurde. Außerdem können hydrothermale Fluide die Inkohlung verstärken (Hower & Gayer 2002), ebenso Scherbewegungen. So kommt es, dass oft der höchste Grad nicht im tiefsten Teil eines Beckens

Kasten 6.2 Koks

Zum Verhütten von Eisen ist Steinkohle nicht geeignet, da beim Verbrennen zu viel Rauch und Schwefel freigesetzt werden. Daher wird sie zunächst in einer Kokerei zu Koks umgesetzt, ein poröser Brennstoff, der fast nur aus Kohlenstoff besteht. Besonders gut geeignet ist dazu aschearme Fettkohle. Sie wird unter Sauerstoffabschluss auf mehr als 1000 °C erhitzt, wobei sie aufschmilzt und flüchtige Bestandteile, die etwa ein Drittel ausmachen, gasförmig entweichen. Das Kokereigas enthält Wasserstoff, Methan und weitere Kohlenwasserstoffe, Stickstoff, Kohlenmonoxid, Schwefelwasserstoff und weitere Bestandteile. Schwefel und aromatische Kohlenwasserstoffe werden abgetrennt, der Rest des Gases wird zur Energiegewinnung verbrannt. Die Schmelze wird mit Wasser abgeschreckt. Der fertige Koks muss nur noch zerbrochen und gesiebt werden.

Kasten 6.3 Kohleverflüssigung

Kohle ist in weitaus größerer Menge vorhanden als Erdöl. Wenn Erdöl einmal knapp wird, können aus Kohle synthetische Kohlenwasserstoffe hergestellt werden, die als synthetisches Benzin, Diesel und auch als Rohstoff für die chemische Industrie dienen. Das ist zwar energieaufwendiger und teurer, aber damit bedeutet ein Versiegen der Ölreserven noch lange nicht das Ende unserer Zivilisation. Das Fischer-Tropsch-Verfahren wurde bereits 1925 entwickelt. In Deutschland wurde es während des Zweiten Weltkriegs im großen Stil eingesetzt, war aber danach nicht mehr konkurrenzfähig. Dabei wird die Kohle zunächst bei mehr als 1000 °C vergast und durch Reaktion mit Luft und Wasserdampf zu Synthesegas, einer Mischung aus CO und H_2, umgesetzt. Mithilfe von Katalysatoren werden daraus verschiedene höhere Kohlenwasserstoffe hergestellt.

Abb. 6.2 Holzartige Braunkohle von Świdnica (Polen). © F. Neukirchen / Mineralogische Sammlungen der TU Berlin.

Abb. 6.3 Steinkohle (Grad: Esskohle) aus der Zeche Heinrich, Essen (Ruhrgebiet). © F. Neukirchen / Mineralogische Sammlungen der TU Berlin.

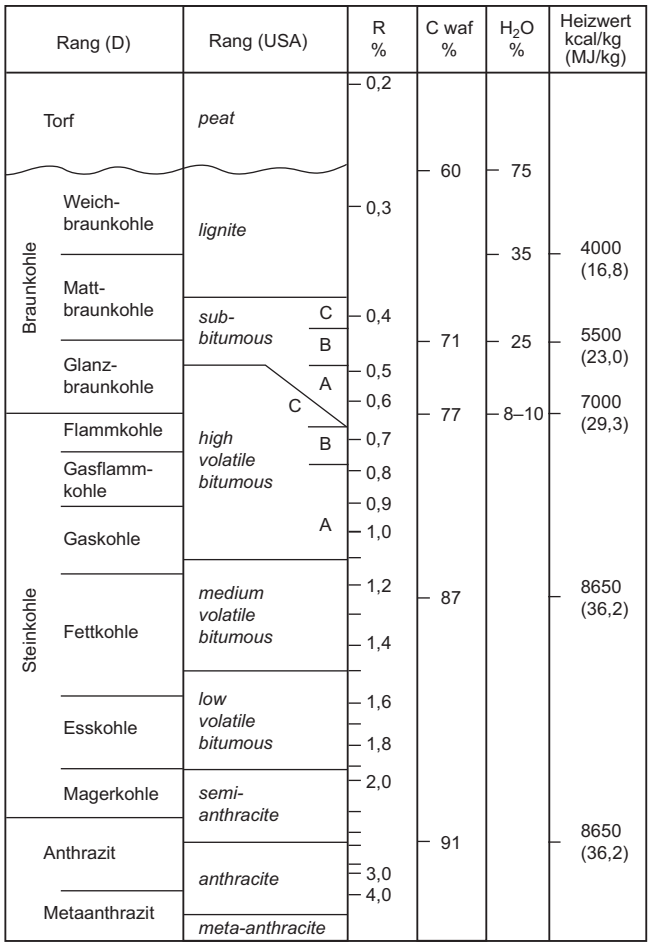


Abb. 6.4 Klassifikation von Kohlen in Deutschland und in den USA. R ist die Vitrinitreflexion (unter Öl), die zum Messen des Inkohlungsgrades verwendet wird. C waf ist der Kohlenstoffgehalt abzüglich Wasser und Asche. Nach Taylor et al. 1998 und Pohl 2005.

vorliegt. Ein Beispiel ist das Kohlebecken in Kentucky, wo die hydrothermalen Fluide von MVT-Lagerstätten (▶ Abschn. 4.12) für die Zonen mit höchstem Kohlerang verantwortlich sind. Anthrazit entstand in vielen Fällen nahe des Kontakts zu Magmen.

Im Gegensatz zu anderen Gesteinen sind Kohlen nicht aus Mineralen aufgebaut, sondern aus organischen Phasen, die man Mazerale nennt. Davon gibt es drei Gruppen. Vitrinite (bzw. in Braunkohlen Huminite) gehen auf holziges Pflanzenmaterial zurück. Sie bilden den Hauptbestandteil der meisten Kohlen. Mit zunehmender Inkohlung glänzen sie immer stärker, was leicht zu messen ist und daher als Maßstab für den Kohlegrad genommen wird (Vitrinitreflexion). Liptinite (auch Exinite genannt) sind lipidreiche Phasen, die auf Sporen, Harze, Algen, Blatthäute, Wachse, Fette und so weiter zurückgehen. Bei Inertiniten schließlich handelt es sich um bereits oxidiertes Material. Dazu zählen Fusinite, bei denen die Holzfaserung noch zu sehen ist, das Material aber schon vor der Ablagerung bei einem Waldbrand oxidiert wurde. Es gibt auch fossile Baumstämme, die außen aus Fusiniten, innen aus Vitrinit bestehen.

Kohle besteht aus matten und glänzenden Streifen, die man mit bloßem Auge unterscheiden kann. Diese Streifen entsprechen Schichten, in denen die genannten Mazerale in unterschiedlichen Anteilen enthalten sind. Entsprechend werden verschiedene Streifenarten (Lithotypen) unterschieden. Vitrain (Glanzkohle) besteht überwiegend aus Vitriniten. Durain (Mattkohle) hat einen hohen Gehalt an Liptiniten. Clarain (Streifenkohle) setzt sich aus einer feinen Wechsellagerung aus Vitrain und Durain zusammen. Fusain (Faserkohle) hat einen hohen Gehalt an Fusiniten.

Neben den normalen, aus Pflanzenresten beziehungsweise Torf gebildeten Huminkohlen gibt es seltener auch Sapropelkohlen, die ursprünglich als Faulschlamm abgelagert wurden und vor allem aus Liptiniten bestehen. Zu diesen zählen die Boghead-Kohlen, die aus Algen entstanden sind, und Cannel-Kohlen, die wie eine Kerze brennen und vor allem durch Sporen entstanden sind. Sapropelkohlen haben eine gewisse Ähnlichkeit mit den Ölschiefern (▶ Abschn. 6.8), nur dass nahezu keine Tonminerale abgelagert wurden. Ein Kohleflöz besteht aus Bereichen mit verschiedenen Kohletypen, die unterschiedlichen Ablagerungsräumen entsprechen. Sapropelkohlen kommen typischerweise im oberen Bereich eines Flözes vor, wenn sich in einem Moor ein Tümpel mit stehendem, sauerstoffarmem Wasser gebildet hat. Manchmal wird ein Flöz auch von Ölschiefer überdeckt.

In geringer Menge enthalten auch Kohlen klastische Ablagerungen wie Tonminerale und Sand. Diese bleiben beim Verbrennen übrig und bilden einen Teil der Asche. Ein möglichst geringer Aschegehalt ist ein wichtiges Qualitätsmerkmal von Kohlen. Sehr gering ist er, wenn der sumpfige Ablagerungsraum nicht durch Flüsse mit klastischem Material beliefert wurde. Das ist vor allem in weitab von Flüssen gelegenen Zonen großer Sumpfgebiete der Fall, aber auch bei Hochmooren. Ein weiterer Faktor für die Qualität ist ein möglichst geringer Schwefelgehalt. Er ist groß, wenn der Ablagerungsraum von Meerwasser oder Brackwasser beeinflusst ist, weil dann im sauerstoffarmen Milieu sulfatreduzierende Bakterien zur Ausfällung von Sulfiden führen.

Der geringe Sauerstoffgehalt während der Ablagerung ist wichtig, weil das Material sonst von Mikroorganismen oder direkt von Sauerstoff oxidiert wird. In sumpfigen Sedimenten ist die Voraussetzung unterhalb des Wasserspiegels gegeben, unter anderem, da Organismen im Wasser gelösten Sauerstoff schnell verbrauchen und das Porenwasser quasi stagniert. Ein durch organische Säuren stark verringerter pH schränkt die Aktivität der betreffenden Mikroorganismen ein. Der Grundwasserspiegel sollte am besten ganzjährig mit der Oberfläche übereinstimmen.

Fossilien sind in Kohle relativ häufig, darunter auch Baumstümpfe samt Wurzeln, die noch in der ursprünglichen Position stehen. Daraus hat sich die Vorstellung von tropischen »Steinkohlewäldern« entwickelt. Aber nicht nur tropische Sumpfgebiete – vergleichbar mit den Everglades in Florida, Mangrovenwäldern an tropischen Küsten oder sumpfigen Wäldern auf Borneo –, sondern auch Moore der gemäßigten Breiten bilden Torf (◘ Abb. 6.5, ◘ Abb. 6.6, ◘ Abb. 6.7), aus dem Kohle entstehen kann (Diessel 1992). Hier erfolgen zwar das Pflanzenwachstum und damit die Ablagerung langsamer (0,5–2,5 mm Torf pro Jahr, in den Tropen bis zu 4 mm pro Jahr; Volkov 2003), dafür verläuft aber auch die Oxidation von Pflanzenmaterial weniger rasch. Hin und wieder entstand Kohle auch aus zusammengeschwemmtem Holz oder angeschwemmtem Torf (allochthone Kohle).

Paralisch sind Bildungen an Meeresküsten.
Limnisch sind Bildungen an Seen.

Die Ablagerungsräume können also sehr verschieden sein, auch innerhalb eines Kohlebeckens: sumpfige Ufer von Seen, Brackwasserlagunen und Meeresbecken, bei Flussdeltas die ruhigen Bereiche zwischen den aktiven Flussarmen, Flussauen in Tälern, Nieder- und Hochmoore. Da sich mit der Zeit die Flussläufe und Küstenlinien ändern, verschiebt sich auch der Ablagerungsraum. Ein Flöz ist also nicht immer eine Schicht, die zu einer bestimmten Zeit im ganzen Becken abgelagert wurde, sondern ein Ergebnis von zeitlich und räumlich wechselnden Ablagerungsbedingungen. Bei einem steigenden Meeresspiegel wandert die Küstenlinie und damit die Torfablagerung ins Landesinnere, bei sinkendem Meeresspiegel wandert sie wieder zurück, was in einem Kohlebergwerk als zwei Flöze erscheint, von marinen Sedimenten (meist Tonsteine und Sandsteine) unterbrochen. Entsprechend können Flöze schräg zu beckenweiten Markerhorizonten wie Tuffschichten liegen. Wird beispielsweise auf einem Delta an einer Stelle die Torfbildung unterbrochen, weil von einem verlagerten Flussarm zeitweise Sand abgelagert wird, erscheint das als Verzweigung des Flözes. Im Randbereich nahe von Flusssanden ist oft der Ascheanteil der Kohle zu hoch für eine ökonomische Nutzung. Manchmal wird der Torf von einem Fluss wieder erodiert (»Auswaschung«), das Flöz ist an dieser Stelle geringmächtig oder verschwunden. Manche Flöze haben nur eine geringe Ausdehnung, andere bedecken eine große Fläche, eventuell mit vielen Verzweigungen und wechselnder Mächtigkeit. In vielen Kohlebecken bilden die Sedimente zyklisch wiederholte Wechsellagerungen von Sedimenten, die in tiefem Meerwasser, an Küsten beziehungsweise von Flüssen abgelagert wurden, wobei Kohleflöze in den Sedimenten des

Abb. 6.5 Moor auf Feuerland (Argentinien). © F. Neukirchen / Blickwinkel.

Abb. 6.6 Abbau von Torf in einem Moor in Irland. Dies ist das Ausgangsmaterial für die Kohlebildung. © Twicepix.

Küsten- und Deltabereichs eingelagert sind. Diese wiederholten Serien, die durch einen schwankenden Meeresspiegel entstehen, werden als Zyklotheme bezeichnet. Allerdings können diese oft nicht über ein Becken hinweg korreliert werden, da zu den eustatischen Meeresspiegelschwankungen hinzukommt, dass gleichzeitig die verschiedenen Bereiche des Beckens unterschiedlich schnell absinken (Süss et al. 2001, 2007) und die Änderung der Küstenlinie entsprechend unsystematisch ist.

Steinkohleflöze haben meist nur Mächtigkeiten von Dezimetern bis wenigen Metern, Braunkohleflöze der geringeren Komprimierung entsprechend von wenigen bis Dutzenden Metern. Sehr selten gibt es aber auch deutlich mächtigere Flöze (Volkov 2003), bei denen die Torfbildung über Zehntausende oder gar Hunderttausende Jahre hinweg stabil an einem Ort stattfand. Das Steinkohleflöz von Fushun (China) ist bis zu 200 m mächtig, darüber liegen noch bis zu 180 m Ölschiefer. Quang Ninh in Vietnam, in der Nähe der berühmten Halong Bay, ist mit bis zu 60 m das mächtigste Anthrazitflöz. Das mächtigste Braunkohleflöz der Welt, im Latrobe Valley in Victoria (Australien), ist stellenweise sogar mehr als 300 m mächtig. Im Rheinischen Braunkohlerevier bei Köln (mit den Tagebauen Garzweiler (Abb. 6.8), Hambach, Inden), im Geiseltal (Sachsen-Anhalt) und in Turov (Polen) sind es immerhin knapp über 100 m Braunkohle. Bei diesen Giganten werden dünne Zwischenschichten anderer Sedimente vernachlässigt, randlich verzweigen sie sich oft in viele dünnere Flöze. Vor der Inkohlung müssen das gewal-

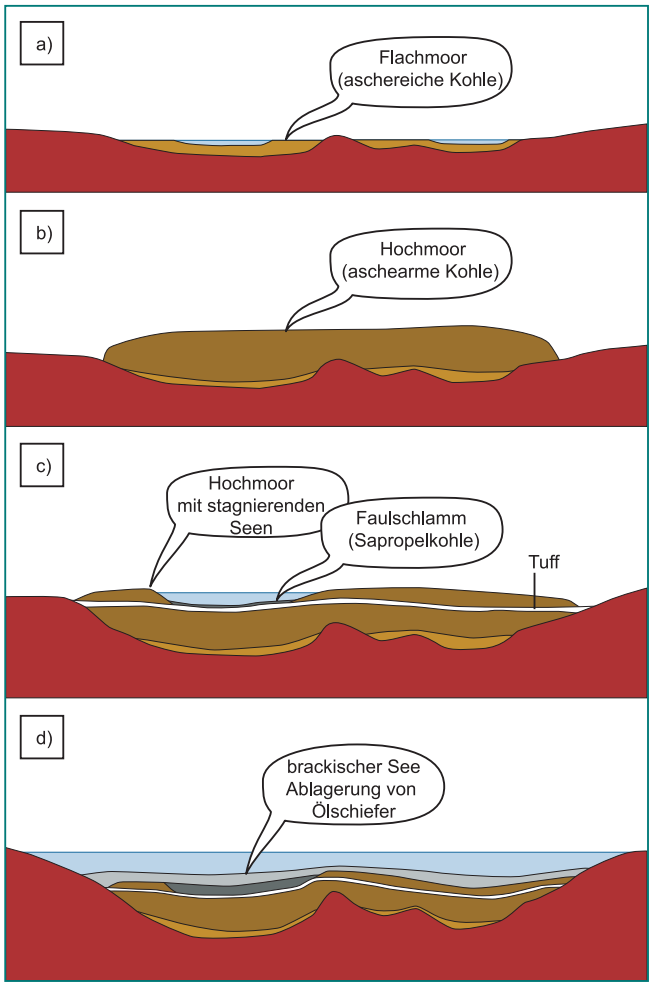


Abb. 6.7 Die Ablagerungsbedingungen eines Flözes haben sich häufig im Lauf der Zeit verändert. Das Beispiel zeigt die Rekonstruktion für ein tertiäres Braunkohleflöz von Leoben (Österreich), das in einem Pull-Apart-Becken abgelagert wurde. Zunächst bildete sich ein Flachmoor (a), dessen Torf noch einen hohen Gehalt an eingespülten Mineralen aufwies. Daraus entwickelte sich ein Hochmoor (b), das nur noch von Regenwasser gespeist wurde. Zeitweise legte sich wegen eines Vulkanausbruchs eine Tuffschicht darüber, die später durch organische Säuren zu Kaolinit umgewandelt wurde. Wegen der unterschiedlich starken Kompaktion bildeten sich auf dem Hochmoor stagnierende Tümpel (c), in denen sich degradiertes Pflanzenmaterial und Algenreste zu einem Faulschlamm ansammelten. Schließlich wurde das Becken mit Brackwasser geflutet (d) und ein Ölschiefer mit hohem Schwefelgehalt wurde abgelagert. Nach Gruber & Sachsenhofer 2001.

tige Torfmächtigkeiten gewesen sein, zu denen es keine rezente Entsprechung gibt. Das Moor von Philippi im nordöstlichen Griechenland schafft es immerhin auf eine Torfmächtigkeit von etwa 200 m, üblich sind nur 5–10 m. Bei solchen mächtigen Mooren verursacht die Kompaktion des Torfes eine Absenkung der Oberfläche, mit der die Ablagerung von Pflanzenmaterial mithalten muss, damit es nicht absäuft.

Die Becken selbst können verschiedenen Ursprungs sein. Auf kontinentalen Plattformen sind manchmal bei weiträumiger, regelmäßiger Absenkung Flöze von enormer Ausdehnung entstanden, die zum Teil Zehntausende Quadratkilometer bedecken. Meist sind es nur wenige, aber sehr mächtige Flöze. Diese Vorkommen haben sehr große Reserven und bis auf Ausnahmen nur eine geringe Überdeckung, was sie zwar leicht im Tagebau förderbar macht, aber nur einen geringen Kohlerang ergibt. Beispiele sind Braunkohlen aus dem Jura im Kansk-Achinsk-Becken östlich Nowosibirsk (Sibirien), Steinkohle aus dem Karbon und Perm im Tunguska-Becken bei Norilsk (Sibirien), die tertiären Braunkohlereviere in Ostdeutschland (Mitteldeutsches Braunkohlerevier zwischen Leipzig und Braunschweig, Lausitzer Revier) und das Latrobe Valley (Victoria, Australien).

Viele Steinkohlereviere entstanden in Vorlandbecken von Gebirgen, vergleichbar mit dem Molassebecken nördlich der Alpen. Solche Becken können zeitweise vom Meer geflutet sein, rezent beispielsweise der Persische Golf vor dem Zagros-Gebirge, oder große Seen enthalten. Besonders wichtig war im Zusammenhang mit Kohle die variszische Gebirgsbildung, bei der im Devon und Karbon durch die Kollision der Großkontinente Gondwana und Laurussia und einiger Minikontinente der Superkontinent Pangäa entstand. Das Ergebnis war ein sehr breites und langes Hochgebirge, das sich quer durch das heutige Europa zog. Es war breiter, als die heutigen Alpen lang sind, und befand sich damals nahe des Äquators. Gleichzeitig wurden auch die Appalachen erneut bewegt. In den Vorlandbecken am Nordrand des variszischen Gebirges (z. B. Ruhrgebiet, Ibbenbüren, Aachen, Charleroi in Belgien, Oberschlesien in Polen, die Becken in Großbritannien und Nordfrankreich) und am Westrand der Appalachen (Pennsylvania, West Virginia und Kentucky in den USA) gab es im Oberkarbon sumpfige tropische Wälder entlang von flachen Küsten, Deltas und Flüssen. Die Wälder waren so produktiv, dass der CO_2-Gehalt der Atmosphäre, der anfangs einem vielfachen des heutigen Gehalts entsprach, im Verlauf des Karbons auf einen sehr niedrigen Wert gesenkt wurde. Charakteristische Pflanzen waren große Bäume, die zu den Bärlappflanzen zählen, wie die Schuppenbäume (*Lepidodendron*) und die Siegelbäume (*Sigillaria*) (◘ Abb. 6.9). Ihre Wurzeln und Stämme sind häufige Fossilien. Auch gab es baumhohe Riesenschachtelhalme (Kalamiten) und Baumfarne. Wenig später folgten im Perm weitere Gebirgsbildungen mit wichtigen Kohlebecken: der Ural durch Kollision von Sibirien und im Osten von Australien ein Gebirge, das den heutigen Anden ähnelte. In dessen Vorland gab es mehrere große Becken, die gewaltigsten Steinkohlevorkommen liegen im Bowen-Becken in Queensland. In einem Vorlandbecken wird der Abtragungsschutt des Gebirges abgelagert, was durch das Gewicht eine weitere Absenkung verursacht. Auf diese Weise können in relativ kurzer Zeit mehrere Kilometer Sedimente abgelagert werden. Die eingeschalteten Kohleflöze sind typischerweise nur wenige Meter mächtig, können aber sehr zahlreich (z. B. mehr als 100 im Ruhrgebiet) und von großer Ausdehnung sein. Verzweigungen von Flözen sind sehr häufig. Die schnelle Überdeckung innerhalb des Beckens führt dazu, dass diese häufig zu Steinkohle umgewandelt wurde, bevor sie durch Erosion wieder in ein flacheres Niveau kam.

Auch in tektonisch gebildeten intramontanen Becken (innerhalb von Gebirgen), Grabensystemen und Pull-Apart-Becken kann Kohle entstehen. Meist sind es nur wenige Flöze, die aber sehr mächtig sein können. Das Saarbecken des Karbons war ein

Abb. 6.8 Schaufelradbagger im Braunkohletagebau Garzweiler (Nordrhein-Westfalen). © Bert Kaufmann.

Abb. 6.9 Eine Darstellung eines tropischen Waldes im Karbon. Charakteristische Pflanzen waren große Bäume, die zu den Bärlapppflanzen gehörten, wie die Schuppenbäume (*Lepidodendron*, links im Bild) und die Siegelbäume (*Sigillaria*). Außerdem gab es Riesenschachtelhalme (Kalamiten, rechts im Bild) und Baumfarne (Mitte). Aus Mayers Konversationslexikon, 1885.

intramontanes Becken des variszischen Gebirges mit Sümpfen und Seen. Ganz ähnlich entstanden die gleich alten Steinkohlen in Nordspanien. Jüngere Braunkohlen bildeten sich in den Ostalpen im Miozän, während der Spätphase der alpinen Gebirgsbildung. Sie befinden sich in Pull-Apart-Becken, also grabenähnlichen Senken, die im Miozän an Seitenverschiebungen aufrissen (Gruber & Sachsenhofer 2001). Die Niederrheinische Bucht mit dem Rheinischen Braunkohlerevier ist ein breiter, im Tertiär durch Dehnung entstandener kontinentaler Graben, der zeitweise zum Teil vom Meer überflutet war. Weitere Beispiele in Gräben sind das mächtige Steinkohleflöz von Fushun (China), das Donez-Becken (Ukraine, Russland) mit 130 Flözen aus dem Karbon in einem etwas älteren Graben, und mehrere bedeutende Reviere in Ostsibirien. Schließlich sind noch kleinere Kohlebecken zu nennen, die ökonomisch von geringerer Bedeutung sind, beispielsweise die Umgebung von Salzstöcken und Senken in Karstgebieten.

Die ältesten Kohlen entstanden bereits im Proterozoikum, als es noch gar keine Landpflanzen gab. Dabei handelt es sich um Sapropelkohlen aus Algen oder anderen Mikroorganismen, die beispielsweise in Michigan (USA), auf Spitzbergen und Grönland auftreten. Eine Besonderheit ist der sogenannte Schungit (Melezhik et al. 2004) in Karelien (Russland), eine zwei Milliarden Jahre alte Kohle, die aus kleinen Kügelchen aufgebaut ist. Er enthält Fullerene, also kugelige, innen hohle Moleküle aus Kohlenstoff.

Landpflanzen traten ab dem Ordovizium auf, aber sie wurden erst im Devon so häufig, dass sie die ersten »normalen« Kohlen bildeten. Ab diesem Zeitpunkt entstand im weiteren Verlauf der Erdgeschichte eigentlich immer irgendwo Kohle, aber drei Zeitspannen, die mit wichtigen Gebirgsbildungen zusammenhängen, waren besonders produktiv. Die erste, mit viel Steinkohle (◘ Abb. 6.10), wurde bereits genannt: Oberkarbon bis Unterperm, infolge der variszischen Gebirgsbildung. Immerhin wurde das Karbon danach benannt. Neben den Revieren in Europa, Nordamerika und Australien entstanden in diesem Zeitraum auch große in China, im südlichen Afrika (Karoo-Becken),

Abb. 6.10 Kohleflöz in einem historischen Bergwerk in Lancashire (Großbritannien). © Mjtmail.

in Indien und Südamerika. Die Vorkommen des damaligen Superkontinents Gondwana entstanden in gemäßigtem Klima, vor allem im Perm. Sie werden meist als »Gondwana-Kohlen« bezeichnet. Die nächste Phase, im Jura und der frühen Kreide, betraf vor allem die Vorlandbecken der Rocky Mountains (laramidische Gebirgsbildung, USA und Kanada), Sibirien und China. In der dritten Phase, dem Tertiär (alpidische Gebirgsbildung), entstanden die meisten der großen Braunkohlevorkommen, zum Teil aber auch Steinkohle und Anthrazit. Wichtige Beispiele sind Mitteleuropa, Australien, Indonesien, Südpatagonien (Chile, Argentinien), Kolumbien und Venezuela sowie der Westen von Nordamerika.

In manchen Becken wurde mehrfach Kohle abgelagert. Ein Beispiel ist das riesige Ordos-Becken (Johnson et al. 1989, Yang et al. 2005, Yao et al. 2009) in China, das nördlich von Xian den Nordteil der Provinz Shaanxi umfasst und bis in die Nachbarprovinzen, insbesondere die Innere Mongolei, reicht. Es handelt sich um das größte der vielen chinesischen Kohlereviere, außerdem enthält es Erdgas und Erdöl. Im Ordovizium war dies noch ein Schelfmeer am Rand des Nordchinesischen Kratons, in dem Karbonate abgelagert wurden. Diese sind heute ein Problem für den Bergbau, denn als sie trocken fielen, wurden sie stark verkarstet. Die Höhlensysteme sind schuld daran, dass es in den Bergwerken immer wieder zu plötzlichen Wassereinbrüchen kommt, womit auch andere Kohlereviere Chinas zu kämpfen haben (Li & Zhou 2006). Nun entstand eine Subduktionszone, an der auch kleinere Terrane »angeklebt« wurden. Das Becken war eine flache Küstenregion mit Lagunen und Deltas, an der sich im Oberkarbon und Unterperm mehrere Flöze bildeten, welche heute als Steinkohle mit hohem Methangehalt vorliegen. In der Trias kollidierte der Südchinesische Kraton und das Qinling-Gebirge entstand, das Becken befand sich nun inmitten eines Kontinents. Auch der südliche Teil des Beckens wurde aufgefaltet und teilweise erodiert. Im Jura wurden weitere Flöze abgelagert. Zeitweise gab es einen großen See mit schwankendem Wasserspiegel und einem sumpfigen Ufer. Außerdem entstanden große Moore in den Faltenmulden, während die Falten selbst durch weitere Verformung noch verstärkt wurden. Heute ist das »Becken« weitgehend ein Hochplateau, das von mächtigem Löss bedeckt ist.

Flözgas kann als Energiequelle gewonnen werden, zugleich stellt es eine Gefahrenquelle für den Bergbau dar. Bei der Inkohlung entsteht, beginnend bei Glanzbraunkohle, Methan zusammen mit etwas Propan und Butan. Den höchsten Methangehalt haben Gas- und Fettkohle, bei Kohlen von höherem Rang konnte das Gas weitgehend entweichen, was bedeutende konventionelle Erdgaslagerstätten bilden kann. Das Grubengas, das beim Abbau von Gas- und Fettkohle freigesetzt wird, ergibt mit Luft eine explosive Mischung, die für die gefürchteten »schlagenden Wetter« verantwortlich ist. Daher ist eine sehr gute Belüftung notwendig. Außerdem kommt es in Kohlebergwerken zu einer langsamen Oxidation der Kohle zu CO und CO_2, die sich in Senken ansammeln und ebenfalls tödlich sein können. Zusätzlich zum während der Inkohlung gebildeten Methan entsteht durch die Wirkung von Mikroorganismen auch biogenes Methan (Thielemann et al. 2004, Fallgren et al. 2013), und zwar vor allem in ehemaligen Bergwerken. Den ersten Schritt machen fermentative Bakterien, die Acetat und andere Stoffe freisetzen. Daraus produzieren dann anaerobe methanogene Archaeen Methan. Das aus aktiven und stillgelegten Kohlebergwerken freigesetzte Methan landet weitgehend in der Atmosphäre, weltweit macht das 7 % der Emission dieses starken Treibhausgases aus. Besser ist, wenn das Gas zur Energiegewinnung genutzt wird. In einigen Revieren, so auch im Ruhrgebiet, wird das aus aktiven oder stillgelegten Bergwerken (*coalseam methane*, *coalmine methane*) entweichende Gas in Kraftwerken verbrannt. Manchmal wird das Flözgas (*coalbed methane*) auch in Gebieten ohne Bergbau durch Bohrungen erschlossen. Das Flöz wird schichtparallel angebohrt, dann muss zunächst das Wasser abgepumpt werden, das die Mobilität des Gases in den Poren einschränkt. Schließlich strömt das Methan aus dem Bohrloch.

Bei Anwesenheit von Sauerstoff kann sich ein Kohleflöz auch selbst entzünden, anfällig ist vor allem poröse Steinkohle. Dazu reichen relativ geringe Temperaturen, wie sie etwa bei der Verwitterung von Pyrit erreicht werden können. Ausreichend Sauerstoff gibt es bei Ausbissen des Flözes an der Oberfläche und in Bergwerken. Ist nur wenig Sauerstoff vorhanden, kommt es zur unvollständigen Verbrennung in einem Schwelbrand, bei dem Temperaturen von wenigen Hundert Grad erreicht werden. Ist ausreichend Sauerstoff vorhanden, können Temperaturen von über 1000 °C entstehen, was zum Aufschmelzen des Gesteins reicht. Die Brände sind kaum in den Griff zu bekommen, weltweit gibt es Beispiele, die schon seit Jahrzehnten brennen. Das Flöz im Burning Mountain Reserve (New South Wales, Australien) brennt vermutlich schon seit 5500 Jahren, die Erdoberfläche ist eine dampfende Landschaft und erinnert an Vulkangebiete.

6.2 Von der Alge zum Erdöl

Fotosynthese treibende Kleinstlebewesen wie Diatomeen (Kieselalgen, ◘ Abb. 6.11) und andere Algen, Dinoflagellaten, Cyanobakterien und so weiter werden als Phytoplankton bezeichnet. Sie liefern den weitaus größten Beitrag für das organische Mate-

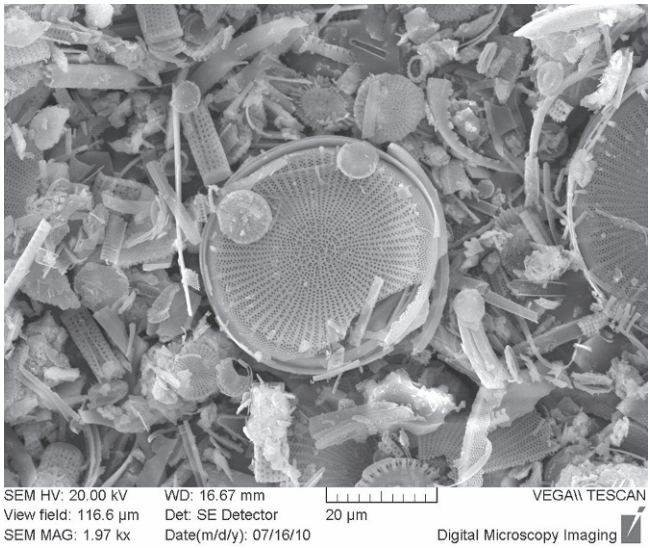


Abb. 6.11 Verschiedene Diatomeen (Kieselalgen) unter dem Rasterelektronenmikroskop. Diese Fotosynthese treibenden Einzeller haben ein Skelett aus amorphem SiO_2 (Opal). Aufgrund ihrer Häufigkeit leisten sie einen wichtigen Beitrag zur Ölentstehung. © Jasmin Stieger / Wikimedia.

rial, aus dem Erdöl gebildet wird (▶ Kasten 6.4, siehe auch ▶ Kasten 6.5). Das liegt allein schon an ihrer Häufigkeit, in Meeren und Seen macht Phytoplankton etwa 90 % der gesamten Biomasse aus. Diese Organismen leben fast ausschließlich in den oberen 30 m der Wassersäule, wo es ausreichend Licht gibt, mit dessen Hilfe sie aus CO_2 und H_2O organische Moleküle und Sauerstoff produzieren. Sie sind dabei auf das Vorhandensein von Phosphor, Stickstoff und Eisen als Nährstoffe angewiesen. Das ist insbesondere in Küstennähe durch den Eintrag von Flüssen der Fall. Das Aufströmen (»*upwelling*«) von nährstoffreichem Wasser aus der Tiefsee in den flachen Schelfbereich kann zu einer besonders hohen organischen Produktivität führen. Das passiert vor allem an den Westküsten der Tropen und Subtropen: Die Passatwinde treiben das oberflächennahe Wasser von den Küsten weg, was zu einem Nachströmen aus der Tiefe führt. Diese Lebewesen können sich durch Zellteilung sehr schnell vermehren, insbesondere, wenn es zu einem hohen Eintrag an Nährstoffen kommt. Eine solche »Algenblüte« ist sogar auf Satellitenfotos als grüne Färbung zu erkennen (◘ Abb. 6.12).

Zooplankton, die nächsthöhere Stufe in der Nahrungskette, macht etwa 10 % der Biomasse aus. Am häufigsten sind Einzeller wie Foraminiferen und Radiolarien, aber auch winzige Krebse (Krill) und planktische Meeresschnecken zählen dazu. Die höheren Glieder der Nahrungskette wie Krebse, Fische und Wale machen nur einen winzigen Teil der Biomasse aus und sind daher in diesem Zusammenhang völlig unbedeutend. Einen weiteren Beitrag können von Flüssen angelieferte Pflanzenreste und Huminsäuren leisten, wobei Letztere an der Flussmündung ausflocken und sedimentieren.

Abgestorbene Lebewesen sinken auf den Meeresgrund ab. Allerdings wird fast alles davon auf dem Weg durch die Wassersäule oder auf dem Grund wieder abgebaut, zum einen durch Oxidation mit im Wasser gelöstem Sauerstoff zu CO_2 und H_2O, zum anderen durch Mikroorganismen, die sich davon ernähren. Lebewesen, die den Meeresgrund durchwühlen, sorgen indirekt für eine schnellere Oxidation. Damit überhaupt eine nennenswerte Menge organischer Substanz erhalten bleibt, sollte das Wasser möglichst wenig Sauerstoff enthalten.

Kasten 6.4 Die Zusammensetzung lebender Organismen

Die Moleküle, aus denen lebende Organismen aufgebaut sind, lassen sich weitgehend den folgenden vier Gruppen zuordnen. Pflanzen bestehen überwiegend aus Kohlenhydraten (40–70 %), wobei manche, insbesondere Bäume, auch einen hohen Gehalt an Lignin haben. Tiere zeichnen sich durch einen hohen Anteil an Proteinen (55–70 %) aus.

Lipide (Fette, Öle, Wachse) sind ganz oder weitgehend wasserunlöslich. Dazu zählen Fettsäuren, Wachse, Triglyceride, Phospholipide, Sphingolipide und Isoprenoide (zum Beispiel Carotin, Cholesterin). Sie bestehen überwiegend aus Kohlenstoff und Wasserstoff, manche enthalten auch etwas Sauerstoff, Stickstoff, Phosphor (◘ Tab. 6.1).

Proteine (Eiweiße) sind sehr große Moleküle, die aus Aminosäuren zusammengesetzt sind. Sie bestehen überwiegend aus Kohlenstoff und Wasserstoff, enthalten aber auch größere Mengen an Stickstoff und Sauerstoff. Proteine sind in allen Zellen vorhanden, bei Tieren ist der Anteil besonders hoch.

Kohlenhydrate sind Zucker und daraus zusammengesetzte Polymere. Zucker sind Kohlenwasserstoffketten mit Sauerstoff in Hydroxylgruppen, Aldehydgruppen und Ketongruppen. Diese Ketten können zu verzweigten, beispielsweise netzartigen Molekülen zusammengesetzt sein. Zu dieser Gruppe zählen Zucker, Zellulose, Stärke und Chitin. Pflanzen haben einen sehr hohen Gehalt an Kohlenhydraten.

Lignin (Holzstoff) ist ein riesiges, weitverzweigtes Polymer mit vielen aromatischen Ringen. Es ist ein verstärkendes Element in vielen Landpflanzen.

Tab. 6.1 Durchschnittliche Zusammensetzung (in Gewichtsprozent) der wichtigsten Biomoleküle im Vergleich zu Erdöl (Hunt 1995).

	C	H	O	S	N
Lipide	76	12	12	-	-
Proteine	53	7	22	1	17
Kohlenhydrate	44	6	50	-	-
Lignin	63	5	31,6	0,1	0,3
Erdöl	85	13	0,5	1	0,5

Abb. 6.12 Algenblüte vor der Südküste Englands auf einem Satellitenfoto. © NASA.

Die tiefen Meeresbecken im Schwarzen Meer sind ein Beispiel, wo diese Voraussetzung gegeben ist. Das Wasser dieses Meeres wird nicht umgewälzt, sodass sich in der Tiefe eine stagnierende salzreiche (und damit schwere) anoxische Wasserschicht ausgebildet hat. Die meisten Lebewesen können darin nicht überleben, aber anoxische sulfatreduzierende Bakterien und Archaeen fühlen sich hier wohl. Sie verwenden zur Energiegewinnung im Wasser gelöstes Sulfat als Oxidationsmittel, um organische Substanz oder Wasserstoff zu oxidieren. Dabei wird H_2S erzeugt, das für die meisten Lebewesen toxisch ist und auch zur Ausfällung von Sulfiden wie Pyrit und Markasit führt (siehe auch ▶ Abschn. 5.1). Dieses lebensfeindliche anoxische und H_2S-reiche Milieu wird nach dem lateinischen Namen des Schwarzen Meeres euxinisch genannt. Der Faulschlamm (Sapropel), der sich auf dem Grund ansammelt, kann bis zu 35 % organische Substanzen enthalten. Nach der Diagenese wird daraus ein Schwarzschiefer (schwarzer Tonstein, Schwarzpelit), der ein besonders ergiebiges Muttergestein für die Erdölentstehung abgibt. Auch Seen, die nicht regelmäßig umgewälzt werden, können in der Tiefe anoxisch werden, dabei kommt es durch den Dichteunterschied zwischen warmem und kaltem Wasser zur Wasserschichtung.

Nicht nur in manchen tiefen Meeresbecken und Seen, auch im flachen Wasser eines Schelfmeeres kann der Sauerstoffgehalt gering werden, wenn die Wasserzirkulation gering und der Verbrauch an Sauerstoff durch Lebewesen sehr hoch ist. Selbst wenn Sauerstoff im Wasser vorhanden ist, nimmt dessen Gehalt in den Poren des Sediments unter dem Meeresgrund innerhalb einiger Millimeter (in feinkörnigen Sedimenten) oder einiger Zentimeter (in grobkörnigen Sedimenten) rapide ab, weil Mikroorganismen hier Sauerstoff verbrauchen, der nur langsam nachgeliefert wird. Eine entsprechende Überdeckung mit möglichst feinkörnigem Sediment schützt also organische Substanzen vor Oxidation.

Besonders günstige Bedingungen für die Entstehung von geeigneten Muttergesteinen herrschten während der Perioden mit heißem Treibhausklima, beispielsweise im Jura und in der Kreide. Die starke chemische Verwitterung an Land düngte die Meere, was zu einer schnellen Vermehrung von Plankton führte. Zugleich kam es, weil in den Polarregionen die Gletscher fehlten, zu einer Verminderung der Meeresströmungen. Offensichtlich führte das hin und wieder dazu, dass ganze Ozeanbecken anoxisch wurden. Während dieser anoxischen Ereignisse abgelagerte Gesteine bilden die wichtigsten Muttergesteine vieler Erdöllagerstätten. Die während Jura und Kreide abgelagerten Muttergesteine sind immerhin für beinahe zwei Drittel der Ölressourcen verantwortlich (Klemme & Ulmishek 1991).

Ob das abgelagerte Sediment ein gutes **Muttergestein** für Erdöl ist, hängt also ebenso von der biologischen Aktivität ab wie von der Rate, mit der die Substanzen vor der Überdeckung

Kasten 6.5 Abiotische Kohlenwasserstoffe

Heute gehen so gut wie alle Forscher davon aus, dass Erdöl und Erdgas auf Biomasse zurückgehen. Daher klingt es vielleicht absurd, dass in der Sowjetunion die Lehrmeinung herrschte, die Kohlenwasserstoffe entstünden abiotisch (Glasby 2006) durch Fischer-Tropsch-Synthese (► Kasten 6.3). Demnach seien CO_2 und H_2 im Erdmantel das Ausgangsmaterial, aus dem katalytisch von Mineraloberflächen unterstützt Methan und auch höhere Kohlenwasserstoffe entstehen. Diese würden kontinuierlich entlang von Verwerfungen aufsteigen, was Reservoirs ständig nachfülle. Ein Argument war, dass Kohlenwasserstoffe tatsächlich auch in magmatischen und metamorphen Gesteinen zu finden sind, wenn auch nur selten in großer Menge. Man konnte sich nicht vorstellen, dass diese aus Sedimentgesteinen in das Grundgebirge migriert sind. Auch Vorkommen in Grabensystemen und an tiefen Scherzonen wurden als Argument angeführt. Und thermodynamische Überlegungen zeigen, dass diese Reaktion durchaus möglich ist. Im Westen wurde diese Theorie weitgehend ignoriert, man muss allerdings anmerken, dass damals auch die Theorie eines biogenen Ursprungs viele Fragen nicht erklären konnte, zu wenig hatte man die Prozesse verstanden.

Im Westen gab es Jahrzehnte später mit dem Astrophysiker Thomas Gold einen prominenten Verfechter eines abiotischen Ursprungs. Er ging von der Erkenntnis aus, dass Methan im Sonnensystem alles andere als ein seltener Stoff ist. Die großen Gasplaneten enthalten sehr viel Methan und selbst manche Meteorite, die kohligen Chondrite, enthalten etwas Methan und sogar Spuren höherer Kohlenwasserstoffe. Einen biogenen Ursprung kann man hier natürlich ausschließen. Gold meinte daher, dass seit der Entstehung der Erde Methan in großer Menge im Erdmantel vorhanden sei und kontinuierlich entgase. Die größeren Moleküle könnten daraus durch Fischer-Tropsch-Synthese entstehen. Allerdings ist der Erdmantel zwar vergleichsweise reduziert, aber nicht so reduziert, dass Methan stabil wäre. Kohlenstoff kommt im Mantel vor allem als Karbonat (Magnesit) und CO_2, manchmal als Diamant, aber nur in Spuren als Methan vor. Mit einem Bohrprogramm in einem Meteoritenkrater in Schweden hoffte Gold, auf eindeutig aus dem Mantel stammende Kohlenwasserstoffe zu treffen. Dabei kamen tatsächlich winzige Mengen an Öl zutage, aber die Herkunft aus dem Mantel wurde von anderen Forschern bezweifelt. Tatsächlich ist die biogene Entstehung im Fall der ökonomisch interessanten Vorkommen deutlich plausibler (Glasby 2006, Sephton & Hazen 2013), was leider auch der Theorie eines ständigen Wiederauffüllens der Reservoire widerspricht. Die häufige Assoziation mit Scherzonen und Gräben dürfte eher daran liegen, dass dort der hohe geothermische Gradient vorteilhaft für die Ölentstehung sein kann und dass Verwerfungen sowohl Pfade für die Migration als auch Fallen bilden können. Auch sind bei fast allen großen Lagerstätten entsprechende Muttergesteine bekannt, Sedimente mit hohem Gehalt an organischen Substanzen. Das gilt auch für viele Vorkommen in magmatischen Gesteinen (Schutter 2003). Im Fall von Flutbasalten sind das beispielsweise Sedimente von Seen, die durch die Lavaströme aufgestaut worden sind.

Das bedeutet aber nicht, dass nicht auch abiotisch Kohlenwasserstoffe entstehen können. So enthalten die Fluide an manchen submarinen heißen Quellen Methan und andere Kohlenwasserstoffe (Proskurowski etal. 2008, Foustoukos & Seyfried 2004). Offensichtlich spielt hier die Hydratisierung von Peridotit des Erdmantels zu Serpentinit eine wichtige Rolle. Zum einen entsteht dabei H_2, das mit CO_2 in einer Fischer-Tropsch-Synthese reagieren kann, zum anderen sind die chromreichen Minerale des Mantels geeignete Katalysatoren. Auch aus manchen basischen und ultrabasischen Magmatiten sowie aus Agpaiten (► Abschn. 3.11) sind in kleiner Menge abiotische Kohlenwasserstoffe bekannt. Die völlig andere Isotopenzusammensetzung zeigt aber, dass bei den ökonomischen Lagerstätten der abiotische Anteil nicht einmal im Promillebereich liegen kann.

wieder abgebaut werden. Der Gehalt an organischen Substanzen im Sediment wird als »gesamter organischer Kohlenstoff« (*total organic carbon*, TOC) angegeben. In Schwarzschiefer kann dieser mehr als 20 % betragen, in einem normalen Tonstein durchschnittlich 2 %, in Karbonatgesteinen im Mittel 0,3 % (in manchen feinkörnigen Karbonaten aber mehrere Prozent) und in Sandsteinen nur 0,05 %. Ein Gestein mit mehr als 0,5 % ist bereits ein Kandidat für ein Muttergestein. Wichtig sind Schwarzschiefer, Tonsteine und manche feinkörnige Karbonate.

Sobald unser Sediment überlagert wird, beginnt die Diagenese. Für das Sediment selbst bedeutet das Kompaktion, das Auspressen von Wasser und die Zementation durch in den Poren neu gebildete Minerale. In den Poren lebende anoxische Archaeen können organische Moleküle abbauen und dadurch Methan, Wasser und Kohlendioxid freisetzen. In der Regel entweicht das Gas einfach. In seltenen Fällen, beispielsweise im nördlichen Westsibirien, scheint dieses biogene Methan einen wichtigen Beitrag zu großen Erdgasvorkommen geliefert zu haben, wie die sehr leichte Kohlenstoffisotopen-Signatur zeigt. Die organischen Moleküle reagieren während der frühen Diagenese aber auch untereinander. Es bilden sich sehr große Moleküle, die in organischen Lösungsmitteln nicht löslich sind und als **Kerogen** bezeichnet werden (Bitumen ist der Anteil, der in organischen Lösungsmitteln löslich ist). Je nachdem, welche Organismen zur sedimentierten organischen Substanz beigetragen haben, hat das Kerogen unterschiedliche Anteile an Wasserstoff, Stickstoff und Schwefel. Man unterscheidet vier Typen :

Typ-1-Kerogen: Bildet sich in Meeren und Seen vor allem aus Algen und Bakterien. Hat einen vergleichsweise hohen Gehalt an Lipiden und ein sehr hohes Potenzial zur Bildung von Erdöl, bildet wenig Gas. Dieser Typ ist relativ selten, manche Ölschiefer wären zu nennen.

Typ-2-Kerogen: Das typische marine Kerogen bei anoxischer Sedimentation. Überwiegend aus Phytoplankton und Zooplank-

ton gebildet, zusammen mit Sporen, Pollen und in sehr geringer Menge Resten von Pflanzen und Tieren. Es ist die wichtigste Quelle von Erdöl und Erdgas. Eine Variante mit hohem Schwefelgehalt wird Typ 2S genannt.

Typ-3-Kerogen: Bildet sich vor allem aus Landpflanzen und hat einen hohen Gehalt an Lignin und Zellulose. Dieser Typ entspricht der typischen Kohle, aber es geht nicht zwangsläufig um Flöze, wesentlich häufiger sind kleine versprengte Partikel innerhalb des Sediments. Daraus wird Methan freigesetzt – das Kerogen ist damit eine wichtige Quelle von Erdgas. Öl bildet sich keines.

Typ-4-Kerogen: Insbesondere oxidiertes Pflanzenmaterial. Ist zwar reich an Kohlenstoff, enthält aber kaum Wasserstoff und hat daher kein Potenzial zur Bildung von Erdöl oder Erdgas.

Die Zusammensetzungen der Kerogene und ihre weitere Entwicklung werden üblicherweise im sogenannten Van-Krevelen-Diagramm (Abb. 6.13) dargestellt, in dem die Verhältnisse H/C gegen O/C aufgetragen sind. Die diagenetische Abgabe von biogenem Methan, Wasser und Kohlendioxid und später von Öl und Gas verringert im Kerogen die Gehalte an H und O.

Bei zunehmender Temperatur geht bei etwa 50 °C die Diagenese nahtlos in die **Katagenese** über, die Hauptphase der Öl- und Gasbildung, die der späten Diagenese des Sedimentgesteins entspricht. Bei der Katagenese werden Bindungen der Polymere aufgebrochen und kleinere Kohlenwasserstoffmoleküle abgespalten (*cracking*). Das »Ölfenster«, der Temperaturbereich, in dem sich Erdöl bilden kann, ist relativ klein: zwischen 50 und 150°C, wobei fast alles im mittleren Drittel passiert (Abb. 6.14).

Bei Typ-2-Kerogen entsteht bei 50 °C nur wenig »nasses« Gas (Methan mit etwas Propan, Butan usw.) und minimal Öl. Deutlich mehr Öl wird im Intervall zwischen 90 und 120 °C abgegeben. Bei einem normalen geothermischen Gradienten entspricht das einer Tiefe zwischen 3 und 4 km, in heißeren oder kühleren Becken etwa 1 km mehr oder weniger. Nimmt die Temperatur weiter zu, wird immer weniger Öl, aber dafür deutlich mehr Gas abgegeben. Dabei wird selbst Öl zu kleineren Molekülen gecrackt, zu Leichtöl (Abb. 6.15) und »nassem« Gas. Bei mehr als 150 °C wird nur noch Gas abgegeben, wobei der Anteil an Methan immer höher wird, das Gas wird immer »trockener«.

Bei Typ-1-Kerogen ist die Entwicklung ähnlich, aber der Gasanteil ist gering, weil nach dem Durchlaufen des Ölfensters nur wenig Kerogen übrig ist. Bei Typ-3-Kerogen entsteht hingegen kein Öl. Anfangs kann eine kleine Menge »nasses Gas« gebildet werden (das aber eventuell nicht entweichen kann und dann bei höherer Temperatur gecrackt wird), bei höherer Temperatur wird eine große Menge an trockenem Gas freigesetzt.

In einem geschlossenen System endet die Abgabe von Kohlenwasserstoffen, sobald der Wasserstoff der organischen Substanz verbraucht ist. Zurück bleibt Pyrobitumen, eine kohlenstoffreiche Substanz, aus der sich bei einer weiteren Überdeckung bei der Metamorphose das Mineral Grafit bildet. Das Potenzial zur Bildung von Kohlenwasserstoffen ist aber deutlich größer, als der Wasserstoffgehalt der organischen Substanz nahelegt, da auch Wasser als Quelle von Wasserstoff dient (Seewald 2003). Andererseits oxidieren Wasser, Sulfate und eisenhaltige Minerale einen Teil der organischen Substanz zu CO_2. Die Menge der freigesetzten Kohlenwasserstoffe ist eine Frage der Zeit, die das Gestein im Ölfenster verbracht hat. Bleibt das Muttergestein am

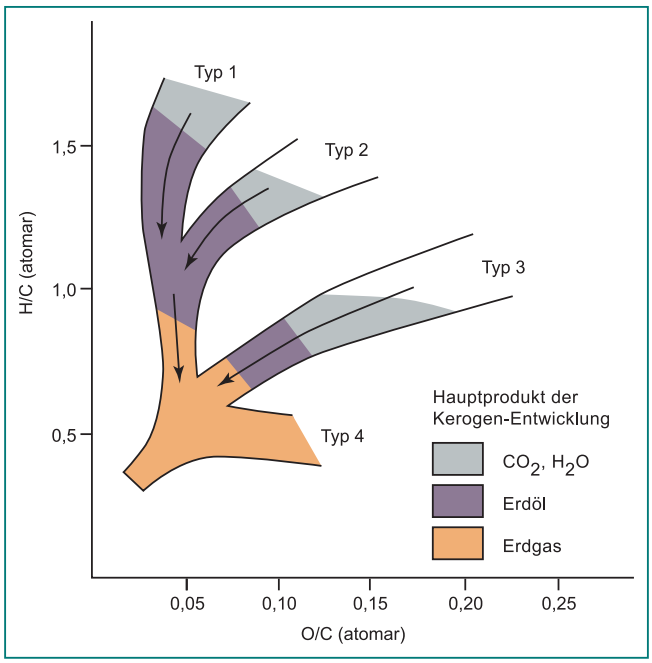


Abb. 6.13 Die vier Kerogen-Typen im sogenannten Van-Krevelen-Diagramm und ihre Veränderung bei zunehmender Reife. Während der Diagenese werden vor allem CO_2 und H_2O abgegeben (auch biogenes Methan). Während der Katagenese ist zunächst Erdöl, später Erdgas das Hauptprodukt. Nicht ablesen lassen sich hier die abgegebenen Mengen an Öl und Gas: Bei Typ 1 ist das vor allem Öl, bei Typ 2 sind es Öl und Gas, bei Typ 3 fast nur Gas und bei Typ 4 fast keines von beiden. Nach North 1985.

oberen (kühlen) Rand des Ölfensters, verläuft die Ölbildung langsam, während bei optimaler Temperatur eine große Lagerstätte innerhalb weniger Millionen Jahre entstehen kann. Bleibt das Gestein über einen sehr langen Zeitraum hinweg am unteren Rand des Ölfensters, zerfällt ein guter Teil des Öls zu Gas.

An diesem Punkt haben wir zwar Erdöl und Erdgas erzeugt, aber, wie wir gleich sehen werden, ist das Ergebnis noch keine gute Lagerstätte. Immerhin können wir bereits abschätzen, ob ein Sedimentbecken überhaupt nennenswerte Mengen an Kohlenwasserstoffen enthalten kann, und wir wissen, dass Erdöl und Erdgas von unterschiedlicher Zusammensetzung (▶ Kasten 6.6) und auch in variablen Verhältnissen gebildet werden. Bei der Exploration ist das Wissen darüber, wo in den Sedimenten eines Beckens Muttergesteine eingeschaltet sind und wie ihre Reife hinsichtlich der Öl- und Gasentstehung ist, von großer Bedeutung.

6.3 Erdöl und Erdgas: Migration in die Falle

In der Tiefe, in der Kerogen zu Öl und Gas gecrackt wird, ist die Diagenese des Sediments so weit fortgeschritten, dass ein kompaktes Gestein entstanden ist. Die Porosität ist deutlich vermindert, wobei Porenwasser bereits ausgepresst wurde, und auch die hauchdünnen Verbindungen zwischen den Poren sind wesentlich enger geworden. Bei feinkörnigen Gesteinen – und wir

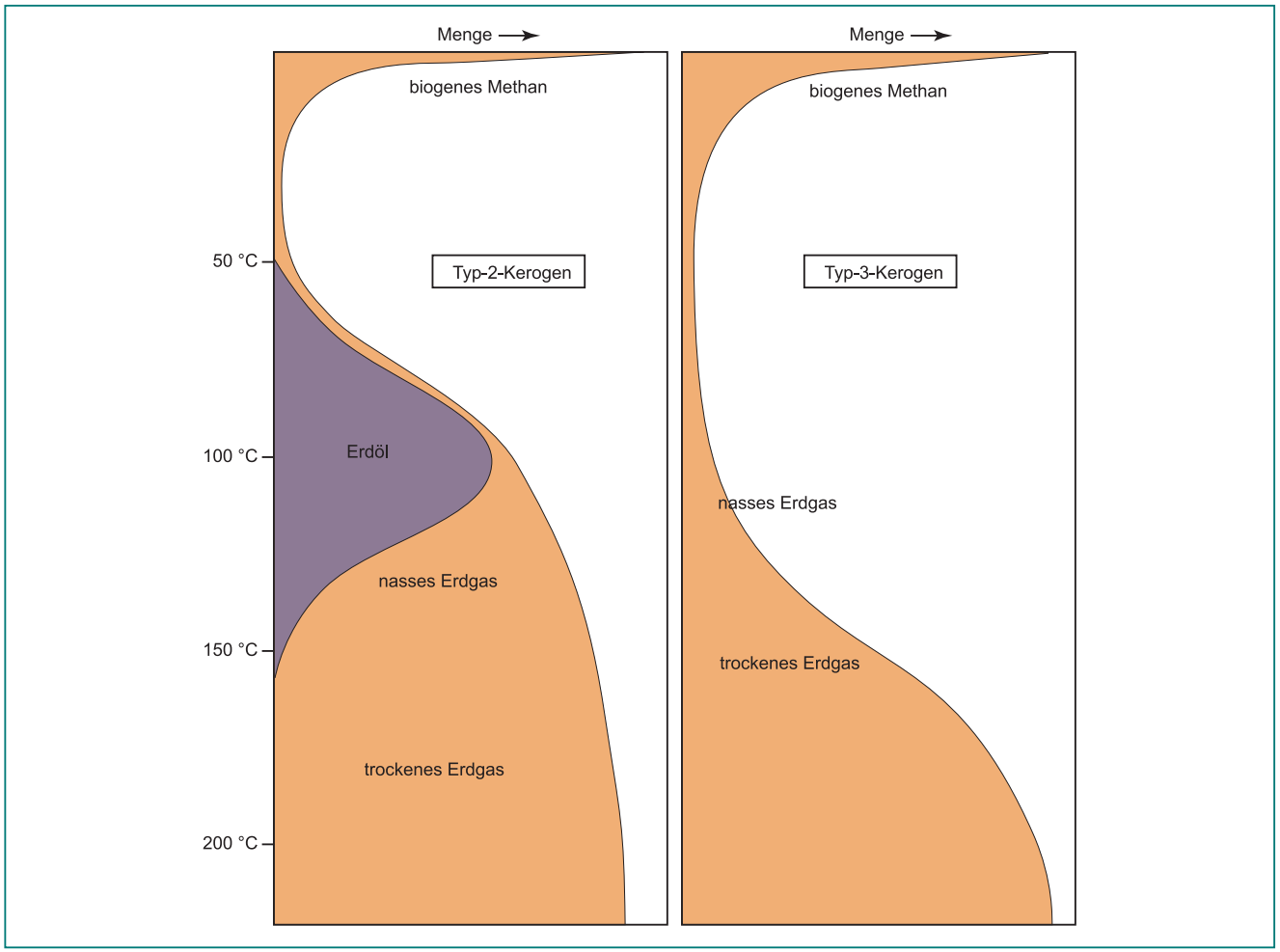


Abb. 6.14 Schematische Darstellung der von Typ-2-Kerogen (links) und Typ-3-Kerogen (rechts) bei zunehmender Überdeckung (zunehmender Temperatur) abgegebenen Menge an Kohlenwasserstoffen. Von frühem biogenem Methan abgesehen bilden sich bei der Diagenese fast nur CO_2 und H_2O. Ab etwa 50 °C beginnt die Katagenese, das Cracken der großen Moleküle. Bei einem normalen geothermischen Gradienten befindet sich der Hauptteil des »Ölfensters« in einer Tiefe von 3–4 km, noch tiefer wird nur Gas freigesetzt. Bei Typ-3-Kerogen bildet sich nur Gas. Nach unten ändert sich auch die Zusammensetzung von freigesetztem Gas und Öl, das Öl wird leichter (Gehalt an großen Molekülen nimmt ab) und das Gas trockener (der Gehalt an Propan und Butan nimmt ab). Im Einzelfall können die Kurven variieren, zum Beispiel wirkt sich auch die Zeit aus, die das Muttergestein bei einer bestimmten Temperatur verbringt.

Abb. 6.15 Leichtes Rohöl aus Wietze bei Celle. © F. Neukirchen / Mineralogische Sammlungen der TU Berlin.

wissen bereits, dass unsere Muttergesteine generell feinkörnig sind – ist durch die Diagenese die Permeabilität so gering geworden, dass unser Öl und Gas fest in den Poren eingeschlossen ist. Das gilt natürlich für Tonsteine noch mehr als für Karbonate. Eine Förderung daraus ist nur mit einer unkonventionellen und umstrittenen Methode möglich, dem Fracking (▶ Abschn. 6.7).

Eine konventionelle Lagerstätte kann nur entstehen, wenn das Öl und Gas einen Weg aus dem undurchlässigen Muttergestein in ein durchlässiges Gestein finden, zum Beispiel in einen Sandstein. Dieser Schritt wird **primäre Migration** genannt, wie sie funktioniert, ist noch nicht ganz verstanden. Am effektivsten ist sicherlich, wenn im Gestein kleine Risse entstehen, weil der Druck in den Poren zu hoch wird. Je geringer die Permeabilität eines Gesteins ist, desto schwieriger wird es bei der Kompaktion, die Fluide, also Wasser und später auch Öl und Gas, aus den immer kleineren Poren auszutreiben. Bei der Katagenese steigt der Fluiddruck durch die Entstehung von Öl und Gas weiter an. Daher ist der Druck in den Poren eines undurchlässigen Gesteins

Kasten 6.6 Zusammensetzung von Erdöl

Erdöl ist eine Mischung aus verschiedenen Kohlenwasserstoffen und anderen Molekülen (Abb. 6.16). Durchschnittlich besteht es aus 85 % C, 13 % H, 1,5 % S und je 0,5 % O und N. Ungesättigte Kohlenwasserstoffe (mit C=C-Doppel- oder Dreifachbindungen) kommen in Erdöl nicht vor, sie sind sehr reaktiv und zerfallen während der Ölbildung. Gesättigte Kohlenwasserstoffe enthalten nur C-C-Einfachbindungen, sie sind der Hauptbestandteil von Erdöl. Aromatische Kohlenwasserstoffe kommen ebenfalls vor, sie haben mindestens einen Ring mit delokalisierten Doppelbindungen (Benzolring). Außerdem gibt es auch komplizierter zusammengesetzte Moleküle. Die Hauptbestandteile gehören zu einer der folgenden Gruppen:

Alkane (Paraffine) sind gesättigte Kohlenwasserstoffe mit der Formel C_nH_{2n+2}. Bei n = 1–4 sind sie gasförmig (Methan, Ethan, Propan, Butan), bei n = 5–15 flüssig (Pentan, Hexan, Heptan, Octan usw.), bei n > 15 fest (Paraffinwachs). Neben unverzweigten Ketten (n-Alkane) gibt es auch verzweigte Moleküle (iso-Alkane), die zwar dieselbe Summenformel, aber etwas andere Eigenschaften haben.

Naphtene (Ring-Alkane) sind gesättigte ringförmige Kohlenwasserstoffe mit der Formel C_nH_{2n}. Insbesondere Cyclopentan (C_5H_{10}) und Cyclohexan (C_6H_{12}) sind wichtige Bestandteile von Erdöl.

Aromaten haben mindestens einen Benzolring: Sie sind nur in sehr geringerer Menge enthalten.

Asphaltene, Wachse und Harze sind große Moleküle mit aromatischen Ringen, Alkanketten und anderen Gruppen. Oft enthalten sie auch Schwefel, Stickstoff oder Sauerstoff (»NSO-Verbindungen«) und Metalle wie insbesondere Vanadium und Nickel. Unter den großen Molekülen gibt es auch Verbindungen, die eine große Ähnlichkeit zu Chlorophyll haben und als eine Art Molekülfossil angesehen werden.

Jede Ölsorte enthält Tausende unterschiedliche Moleküle. Die meisten Rohöle sind eine Mischung aus Alkanen und Naphtenen, die jeweils etwa die Hälfte ausmachen, mit nur geringen Gehalten der anderen Komponenten. Von Alkanen dominiertes Rohöl lässt sich besonders gut verarbeiten, es ist aber sehr selten. Es gibt auch Öle, die von Naphtenen und Asphaltenen dominiert werden.

Der Schwefelgehalt des Rohöls ist sehr variabel. Neben schwefelhaltigen organischen Verbindungen kann auch elementarer Schwefel und im Bereich von einigen Prozent H_2S vorhanden sein. Bei weniger als 0,5 % spricht man von »**süßem Öl**«, bei einem höheren Gehalt von »**saurem Öl**«. Das ist ein wichtiger Faktor, nicht nur, weil beim Verbrennen SO_2 entsteht, das für den sauren Regen verantwortlich ist, sondern auch, weil Schwefel zur Korrosion von Metallen (z. B. in der Pipeline) führt und die Funktion von Katalysatoren behindert. Außerdem ist H_2S giftig. Die Entschwefelung ist technisch kein Problem, aber ein Kostenfaktor.

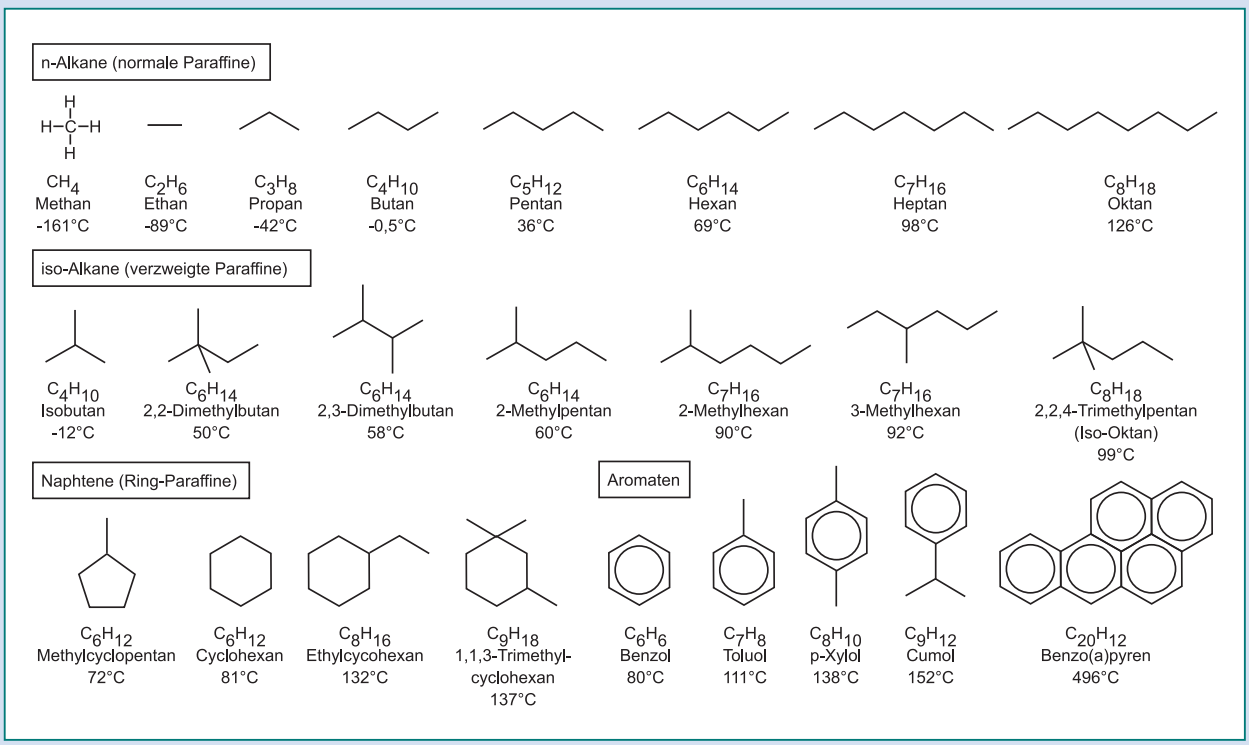


Abb. 6.16 Auswahl von organischen Verbindungen in Rohöl und Erdgas mit dem jeweiligen Siedepunkt. Mit Ausnahme von Methan in der vereinfachten Darstellung: An jeder Ecke befindet sich ein C-Atom, die H-Atome sind nicht gezeigt.

▼

Als Qualitätsmaßstab ist die Dichte des Rohöls gebräuchlich. Leichtöl hat einen hohen Gehalt an kleinen Molekülen und ist dünnflüssig, Schweröl hat einen hohen Gehalt an großen Molekülen, ist zähflüssig und nur schwer zu verarbeiten. Die Dichte wird leider nicht in g/cm^3 angegeben, sondern in der vom American Petroleum Institute erfundenen Einheit **API-Grad**.

API-Grad = (141,5/ρ) – 131,5

Dabei ist ρ die relative Dichte im Bezug auf Wasser bei 15,6 °C (= 60 °F). Die Dichte von Wasser entspricht 10 °API, ein größerer °API bedeutet eine kleinere Dichte. Man unterscheidet leichtes (> 31,1 °API), mittleres (22,3–31,1 °API), schweres (10–22,3 °API) und sehr schweres (< 10 °API) Rohöl. Tendenziell nimmt die Dichte des Öls mit zunehmender Tiefe ab (»Tiefenregel«). Zwei leichte Ölsorten werden im Handel als Referenz verwendet: Brent (aus der Nordsee) und WTI (West Texas Intermediate).

meist deutlich höher als in einem durchlässigen Sandstein. Diese Druckunterschiede haben auch zur Folge, dass die primäre Migration nicht zwangsläufig nach oben erfolgt, sondern auf kürzestem Weg zum nächsten permeablen Gestein, auch wenn dieses tiefer liegt.

Als Problem kommt hinzu, dass auch Wasser in den Poren vorhanden ist, was die Mobilität weiter einschränkt (▶ Kasten 6.7). Bekanntlich ist die Löslichkeit von Öl in Wasser vernachlässigbar, immerhin könnte die Lösung in Wasser bei aromatischen Molekülen und bei hohem Druck auch bei Methan eine Rolle spielen. Ist die Pore überwiegend mit Öl gefüllt, sodass es von Pore zu Pore eine kontinuierliche Ölphase gibt, dann ist die zu überwindende Kapillarkraft deutlich geringer. Das könnte bei manchen Muttergesteinen der Fall sein. Ist das Muttergestein ein Kalkstein, können bei der Ölentstehung freigesetzte organische Säuren und Kohlensäure die Permeabilität erhöhen (Heydari & Wade 2002). Ansonsten bleibt nur die Diffusion als Erklärung, die sicherlich immer entlang des Druckgradienten abläuft, aber sehr langsam ist. Die primäre Migration aus dem Muttergestein kann ein wiederholt in Schüben ablaufender Prozess sein oder langsam über einen langen Zeitraum ablaufen. Auf jeden Fall wird ein großer Teil der organischen Substanz im Gestein zurückbleiben, insbesondere die größeren, hochviskosen Moleküle.

Sobald unsere Kohlenwasserstoffe in einem durchlässigen Gestein sind, bewegen sie sich relativ schnell, und zwar, weil die Dichte geringer als das in den Poren vorhandene Wasser ist, nach oben, soweit das die Lage der Gesteinsschicht zulässt. Dies ist die **sekundäre Migration**. Auch hierbei ist eine durchgehende Ölphase von Pore zu Pore die Voraussetzung für ein effektives Fließen, was in einem Sandstein bei einer größeren Ölmenge leicht gegeben ist. Innerhalb der permeablen Gesteinsschicht kann das Öl einige Kilometer, sogar Hunderte Kilometer zurücklegen. Falls Methan als eigene Gasphase auftritt, kommt es möglicherweise zu einer Trennung beider Phasen. Die Löslichkeit von Methan in Öl ist abhängig vom Druck und nimmt daher während der sekundären Migration ab.

Wenn wir Pech haben, steigt das Öl so lange auf, bis es irgendwo an der Erdoberfläche austritt (◘ Abb. 6.18) und damit verloren geht. Haben wir Glück, landet es in einer **Falle**, die nach oben durch ein undurchlässiges Gestein versiegelt ist. Sobald eine Falle gefüllt ist, fließt weiter aufsteigendes Öl daran vorbei und kann eine höher gelegene Falle auffüllen.

Salz, Anhydrit (▶ Abschn. 5.7) und Tonstein sind die besten **Siegel** für eine Falle. Tonsteine können immerhin durch Verwerfungen undicht werden, aber Salz fließt unter Druck so leicht, dass Poren und Risse sofort geschlossen werden. In der Falle sammeln sich die Kohlenwasserstoffe im höchstmöglichen Teil des permeablen Gesteins (Speichergestein) an, das an dieser Stelle **Reservoir** genannt wird und ein möglichst großes Porenvolumen haben sollte – damit viel Öl und Gas in die Falle passen – und möglichst permeabel sein sollte – damit der Inhalt bei der Förderung zur Bohrung strömen kann. Gute Reservoire sind Sandsteine, Riffkalke, stark geklüftete Kalksteine und auch verkarstete Kalksteine (wobei ölgefüllte Höhlen eher eine seltene Ausnahme sind). Ist eine Gasphase vorhanden, bildet sie eine Gaskappe über dem Öl. Unter dem Öl sind die Poren mit Wasser gefüllt. Natürlich gibt es auch Fallen, die nur Gas enthalten. Genau genommen sind aber auch in den gas- und ölgefüllten Poren kleine Mengen an Wasser vorhanden, was bei der Förderung noch eine Rolle spielt.

Die Fallen werden in strukturelle und stratigrafische Fallen unterteilt (◘ Abb. 6.19). **Strukturelle Fallen** sind durch tektonische Bewegungen entstanden. Der weitaus größte Teil des konventionellen Erdöls ist in Antiklinalen (Faltensättel) gefangen. Viele Antiklinalen mit gefangenem Öl gibt es zum Beispiel im Zagros-Gebirge im Iran. Dieses entstand, als bei der Kollision zwischen der Arabischen Platte und Asien (die Naht verläuft durch den nordöstlichen Teil des Gebirges) der Sedimentstapel auf dem Schelf der Arabischen Platte zusammengeschoben wurde. Es entstand der Faltengürtel des Zagros-Gebirges, in dem die Sedimente in große, sehr regelmäßige Falten gelegt sind. In anderen Teilen der Welt sind die Antiklinen nicht immer morphologisch als Berge auszumachen. Es gibt auch sehr seltene Beispiele von Falten, bei denen sich das Öl in einer nahezu wasserfreien Schicht in der Synklinale (Faltenmulde) angesammelt hat.

Auch an einer Verwerfung kann eine Falle entstehen, wenn permeable und impermeable Schichten gegeneinander versetzt werden. Allerdings sind aktive Verwerfungen oft zu einem gewissen Grad durchlässig und ermöglichen die Migration in höhere Schichten beziehungsweise ein Entweichen, solange die Verwerfung nicht durch Bildung neuer Minerale versiegelt wird. Fallen können sowohl an Abschiebungen als auch an Aufschiebungen entstehen. Große Fallen dieses Typs gibt es in Graben- und Horststrukturen, zum Beispiel in der Nordsee im Vikinggraben zwischen Norwegen und Schottland. Die Lagerstätten im Nigerdelta (Nigeria) sind hingegen Fallen in einem System von Aufschiebungen an der Front einer überschobenen Decke.

Salzdiapire bieten besonders viele Möglichkeiten zur Entstehung von Fallen. Die Sedimentgesteine der Umgebung werden vom aufsteigenden Salz durchbrochen, verbogen und verformt. Über dem Salzdiapir bilden sich Antiklinalen beziehungsweise

Kasten 6.7 Permeabilität mit Wasser und Öl in den Poren

In den Gesteinsporen ist neben Öl (oder Gas) immer auch Wasser vorhanden. Das kann das Fließen des Öls von Pore zu Pore verhindern, ein Problem, das bei der primären und sekundären Migration genauso auftritt wie bei der Förderung. Dieser Effekt ist der Hauptgrund, warum nur ein Teil des Öls, das in einer Lagerstätte vorhanden ist, auch gefördert werden kann. Im Normalfall benetzt Wasser die Oberflächen der Minerale (»*water wet*«), während das Öl ein Tröpfchen im Zentrum der Pore ist (■ Abb. 6.17). Wenn der Anteil an Wasser groß ist, dann ist auch die Kapillarkraft groß, die das Öl überwinden muss, um zur nächsten Pore zu fließen. Es ist in der Pore gefangen, während Wasser relativ mobil ist. Ist die Pore überwiegend mit Öl gefüllt, sodass es von Pore zu Poren eine kontinuierliche Ölphase gibt, dann ist die zu überwindende Kapillarkraft deutlich geringer und das Öl kann fließen.

Manchmal benetzt stattdessen das Öl die Mineraloberflächen (»*oil wet*«), während sich das Wasser im Zentrum befindet. Ob das der Fall ist, hängt vom Kontaktwinkel zwischen den Phasen ab, der wieder von der Zusammensetzung von Öl und Wasser und von den Oberflächeneigenschaften des Minerals abhängig ist. In diesem Fall sind in der Abbildung Öl und Wasser vertauscht. Das passiert vor allem bei sehr schwerem Öl, manchmal auch bei normalem Öl in Karbonatgesteinen. Wenn in diesem Fall der Anteil an Öl zu gering wird, bildet es ebenfalls keine kontinuierliche Phase, sondern nur einen dünnen Film auf den Mineraloberflächen. Auch dabei wird das Fließen des Öls verhindert.

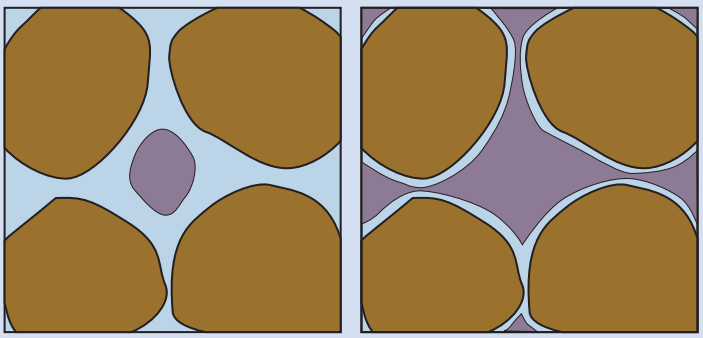


Abb. 6.17 Im Normalfall benetzt Wasser die Mineraloberflächen. Ist in den Gesteinsporen viel Wasser (blau) und wenig Öl (violett) enthalten (links), kann das Öl die Kapillarkräfte nicht überwinden, selbst wenn das Wasser von Pore zu Pore fließt. Ist der Anteil an Wasser klein (rechts), benetzt dieses zwar noch immer die Oberflächen, aber das Öl kann trotzdem eine kontinuierliche Phase bilden und dadurch leicht fließen.

Abb. 6.18 Natürlicher Ölaustritt (*oil seepage*) in Aserbaidschan. © F. Neukirchen.

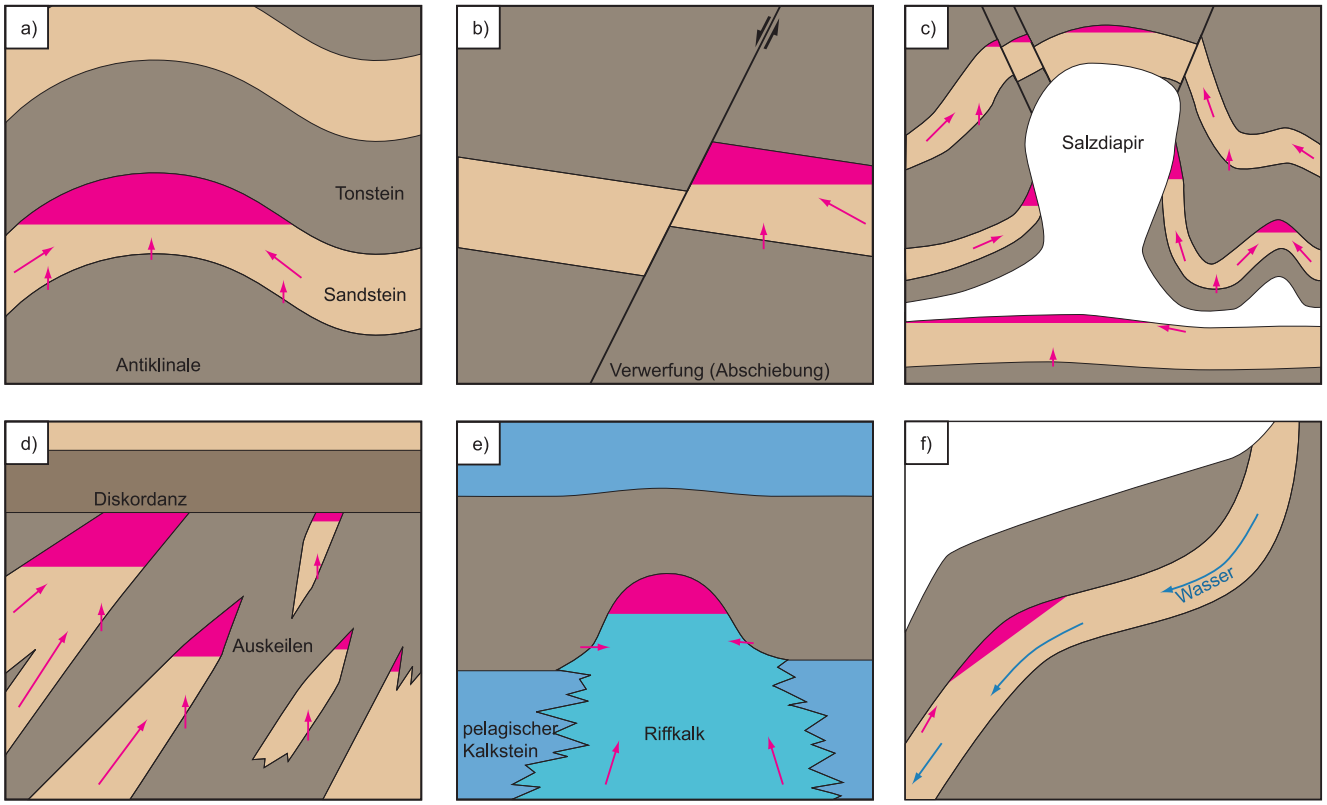


Abb. 6.19 Öl- und Gasfallen werden in strukturelle Fallen (a–c), stratigrafische Fallen (d, e) und hydrodynamische Fallen (f) eingeteilt. Bei allen geht es um Wechsel von permeablen und impermeablen Schichten. a) Mit Abstand am wichtigsten sind Antiklinalen (Faltensättel). b) Abschiebungen sind in Sedimentbecken häufig. Besonders große Fallen können in Graben- und Horststrukturen entstehen. c) Beim Aufstieg eines Salzdiapirs werden überlagernde Sedimente verformt, was eine Vielzahl von Fallen erzeugen kann. Auch unter einem Salzhorizont (»Prä-Salz«) können sich Kohlenwasserstoffe ansammeln. d) Klastische Sedimente mit auskeilenden Schichten und einer Diskordanz. e) Ein fossiles Riff, mit Tonstein bedeckt. f) Hydrodynamische Fallen sind relativ selten, der weitere Aufstieg der Kohlenwasserstoffe wird durch einen Wasserstrom blockiert. Die Grenzfläche zwischen Wasser und Kohlenwasserstoffen ist in diesem Fall geneigt.

kuppelförmige Dome und auch Verwerfungen. Eine weitere Falle ist der Kontakt zwischen dem hochgebogenen Sediment und dem Salz. Manchmal bildet der Gipshut des Salzdiapirs, in dem Lösungshohlräume entstehen können, ein zusätzliches Reservoir. Natürlich können sich auch unter dem Salz Kohlenwasserstoffe ansammeln (»Prä-Salz«), insbesondere wenn dieses leicht gefaltet ist.

Stratigrafische Fallen sind durch eine entsprechende Ablagerung der Sedimente entstanden. Beispielsweise kann die permeable Schicht auskeilen, denn schließlich werden verschiedene Gesteine in unterschiedlichen Teilen des Beckens abgelagert. Und da sich die Sedimentation mit der Zeit ändert, etwa wegen Schwankungen des Meeresspiegels, sind diese unterschiedlichen Gesteine im Profil miteinander verzahnt. Manche dieser Fallen entsprechen ehemaligen Küstenlinien oder einer Sandbank, andere einem ehemaligen Flusslauf, wieder andere sind einfach nur durch schwankende Mächtigkeiten der Schichten entstanden. In der Tiefsee bilden die Ablagerungen von Trübeströmen (Turbidite) und anderen Massenströmen sandreiche Rinnen, auf die später langsam die feine Tonfraktion abregnet, ebenfalls eine potenzielle Falle (Janocko et al. 2013, Liu et al. 2013). Zu einem ähnlichen Ergebnis führt es, wenn ganze Hänge abrutschen (Bull et al. 2009). Fossile Korallenriffe, die später mit Tonsteinen überdeckt wurden, bilden besonders gute Fallen, denn einerseits ist der Riffkalk ein gutes Reservoir, andererseits ist das Riff natürlich höher als die gleichzeitig in tiefen Becken oder in Lagunen abgelagerten Kalksteine. Ein Beispiel ist das Ölfeld Golden Lane in Mexiko (Wilson 1987), wo die Riffkalke eines kompletten fossilen Atolls der Kreidezeit als Ölfalle dienen. Wichtig sind auch Diskordanzen, also die flache Überlagerung von verkippten und teilweise erodierten Sedimenten mit jüngeren Sedimenten. Selbstverständlich sind in einem Becken die unterschiedlichsten Kombinationen von Fallen möglich. Da während der Sedimentation gleichzeitig eine Verformung ablaufen kann, gibt es auch Kombinationen von stratigrafischen und strukturellen Fallen.

Als exotisches Beispiel einer Falle könnte man noch das Cantarell-Feld (Mexiko) nennen, das zu den größten der Welt gehört. Die Falle ist durch den Chicxulub-Impakt entstanden (Grajales-Nishimura et al. 2000), also den Meteoriteneinschlag an der Grenze zwischen Kreide und Tertiär, der höchstwahrscheinlich für das Aussterben der Dinosaurier verantwortlich ist. Das Feld befindet sich offshore vor der Halbinsel Yucatán im Golf von Mexiko. Es ist ein paar Hundert Kilometer vom Einschlag entfernt, aber der Impakt sorgte dafür, dass gewaltige Gesteinsmassen von den Plattformkarbonaten des Schelfs abrutschten und eine grobkörnige Brekzie ablagerten, das Reservoir. Anschließend regnete die feinkörnige Auswurfmasse ab, die bei der Diagenese mit Dolomit zementiert wurde, das Siegel.

Ganz dicht ist diese Falle nicht, das Ölfeld wurde 1976 entdeckt, weil sich ein Fischer darüber beschwerte, dass das ausleckende Öl seine Netze ruiniere.

Sehr selten kommen noch andere Fallentypen vor. Bei **hydrodynamischen Fallen** wird der weitere Aufstieg des Öls durch einen Wasserstrom blockiert, in diesem Fall ist die Grenzfläche zwischen Öl und Wasser nicht horizontal. Hin und wieder hat sich Öl nach oben hin sogar selbst mit einer dichten **Asphaltschicht** abgedichtet.

Damit sind wir bereits beim nächsten Thema, denn die Asphaltschicht entsteht durch **Degradation**, eine nachträgliche Veränderung der Zusammensetzung des Öls. Und diese Veränderung ist leider eine Verschlechterung, denn es kommt bevorzugt zum Abbau der Alkane und der kleineren Moleküle und damit zu einer passiven Anreicherung der großen Moleküle. Das Öl wird damit immer schwerer und zäher, wir erhalten erst Schweröl, dann sehr schweres Öl (schwerer als Wasser) und schließlich Asphalt (siehe auch ▶ Abschn. 6.9). Schuld sind vor allem Mikroorganismen, die sich von Rohöl ernähren, was als Biodegradation bezeichnet wird. Wenn Öl an der Erdoberfläche austritt, ist das vor allem eine Oxidation durch Mikroorganismen, wobei hinzukommt, dass die leichtesten Komponenten einfach verdampfen und manche von Wasser ausgewaschen werden. So können richtige Asphaltseen entstehen. Am bekanntesten sind die La Brea Tar Pits mitten in Los Angeles, in denen im Pleistozän Unmengen an Tieren verendet sind, einschließlich Mammuts und Säbelzahnkatzen. Weltweit gibt es viele weitere Asphaltseen. Mit einer Fläche von 40 ha ist der Pitch Lake auf der karibischen Insel Trinidad am größten.

Aber auch Öl in tieferen Reservoiren wird zersetzt. Die Entdeckung, dass anaerobe Mikroorganismen selbst in 3 km Tiefe Gesteinsporen besiedeln, ist relativ neu. Diese »*deep hot biosphere*« fand man aber immer wieder bei wissenschaftlichen Tiefbohrungen in Ozeanen und auf Kontinenten, im Formationswasser von Erdölreservoiren und in den tiefsten Goldminen in Südafrika. Die Dichte an Zellen ist zwar gering und der Stoffwechsel und die Zellteilung laufen extrem langsam ab, trotzdem hat die gesamte Biomasse in tiefen Gesteinen eine ähnliche Größenordnung wie die der Ozeane. In Erdölreservoiren finden diese Lebewesen besonders viel Nahrung, gebremst werden sie höchstens durch die hohe Temperatur und einen Mangel an anderen Nährstoffen wie Phosphor. Sie leben vor allem an der unteren Grenzfläche des Ölreservoirs, wo sie sowohl vom Öl als auch vom Wasser die jeweiligen Nährstoffe erhalten. Dabei gibt es unzählige verschiedene Bakterien und Archaeen, die unterschiedliche Stoffwechselwege beschreiten (Head et al. 2003, Aitken et al. 2004, Jones et al. 2008, Dolfing et al. 2008, Hallmann et al. 2008, Ross et al. 2010). Dabei werden unterschiedliche Substanzen unterschiedlich schnell abgebaut, die unverzweigten n-Alkane verschwinden als Erstes, etwas langsamer die iso-Alkane, noch langsamer aromatische Substanzen, während Asphaltene bleiben. Bei einem sehr schweren Öl sind bereits rund 50 % der ursprünglichen Ölmenge abgebaut worden. In sulfatreichen Reservoiren sind sulfatreduzierende Bakterien am stärksten verbreitet. Sie oxidieren die organischen Substanzen mithilfe von Sulfat und setzen dabei H_2S frei, zusammen mit Acetat oder Hydrogenkarbonat. In sulfatarmen Reservoiren wird das Öl in mehreren Schritten vor allem zu Methan umgesetzt. Im ersten Schritt oxidieren syntrophe Bakterien Alkane zu Acetat und H_2. Archaeen, die acetoklastische Methanogenese betreiben, kombinieren diese zu CO_2 und CH_4. Der größere Teil des Acetats wird jedoch durch syntrophe Bakterien zu CO_2 und H_2 oxidiert. Andere Archaeen wiederum, die hydrogenotrophe Methanogenese betreiben, verbrauchen H_2 und CO_2 und setzten CH_4, CO_2 und H_2O frei. Zusätzlicher Wasserstoff, der durch Hydrolyse von Mineralen oder durch eine Aromatisierung von Kohlenwasserstoffen hinzukommt, ermöglicht, dass fast alles CO_2 zu CH_4 umgesetzt wird. Sobald die Alkane verschwunden sind, werden fermentierende Bakterien wichtiger, die auch resistentere Substanzen abbauen. Außer Methan und H_2S werden bei der Biodegeneration auch organische Säuren und Verbindungen wie 25-Norpopane (Bennett et al. 2006) produziert.

Die Biodegeneration verläuft umso schneller, je geringer die Temperatur ist, bei 80 °C hört sie auf, weil die Mikroorganismen nicht mehr überleben können. Die meisten Erdölvorkommen sind mehr oder weniger degradiert. Wo dies nicht der Fall ist, ist das Öl entweder gerade erst im Reservoir angekommen oder das Reservoir hat eine tektonische Geschichte hinter sich, in der es zur Sterilisierung bei mehr als 80 °C in entsprechender Tiefe kam (Wilhelms et al. 2001). Da Degradation bei der Migration beginnt und sich im Reservoir fortsetzt, ist der Zeitpunkt der Migration von entscheidender Bedeutung für die Qualität einer Lagerstätte. Und nebenbei sollte die Migration nach Möglichkeit erst stattfinden, nachdem die besten Fallen entstanden sind. Bevor wir uns an das Thema der Ölförderung machen, lohnt sich der Blick auf ein Beispiel.

6.4 Das Öl vom Persischen Golf

Die Region rund um den Persischen Golf ist mit Abstand die ölreichste Region (◘ Abb. 6.20). Das ist natürlich kein Zufall, sondern hat etwas mit der geologischen Geschichte zu tun, die mit außerordentlich gutem Timing eine perfekte Kombination von Muttergesteinen, Reservoirgesteinen und dicht versiegelten Fallen geschaffen hat. Und das passierte in der gesamten Region gleich drei Mal nacheinander, sodass drei äußerst produktive Systeme übereinandergestapelt sind (Ahlbrandt et al. 2000, Fox & Ahlbrandt 2002, Pollastro 2003). Bei allen dominiert Typ-2-Kerogen, das sowohl Öl als auch Gas produziert hat. Zusätzlich gibt es noch weitere Ölsysteme, die lokal von Bedeutung sind.

Die heutige Arabische Platte umfasst neben der Arabischen Halbinsel auch den Persischen Golf und einen Teil des Irans, die Naht zu Eurasien verläuft durch den nordöstlichen Bereich des Zagros-Gebirges. Durch das gesamte Paläozoikum und Mesozoikum hinweg war sie ein Teil von Gondwana, an der Küste zur Tethys. Ein mehr oder weniger großer Teil davon war über diesen langen Zeitraum hinweg vom Meer überflutet und bildete ein Schelfmeer. Mit nur wenigen Unterbrechungen wurden auf der Plattform bei schwankender Uferlinie kontinentale und flache marine Sedimente abgelagert. Die Sedimentation begann am Ende des Präkambriums, als es nach der langen Phase von Gebirgsbildungen zu einer weiträumigen Dehnung kam. In den

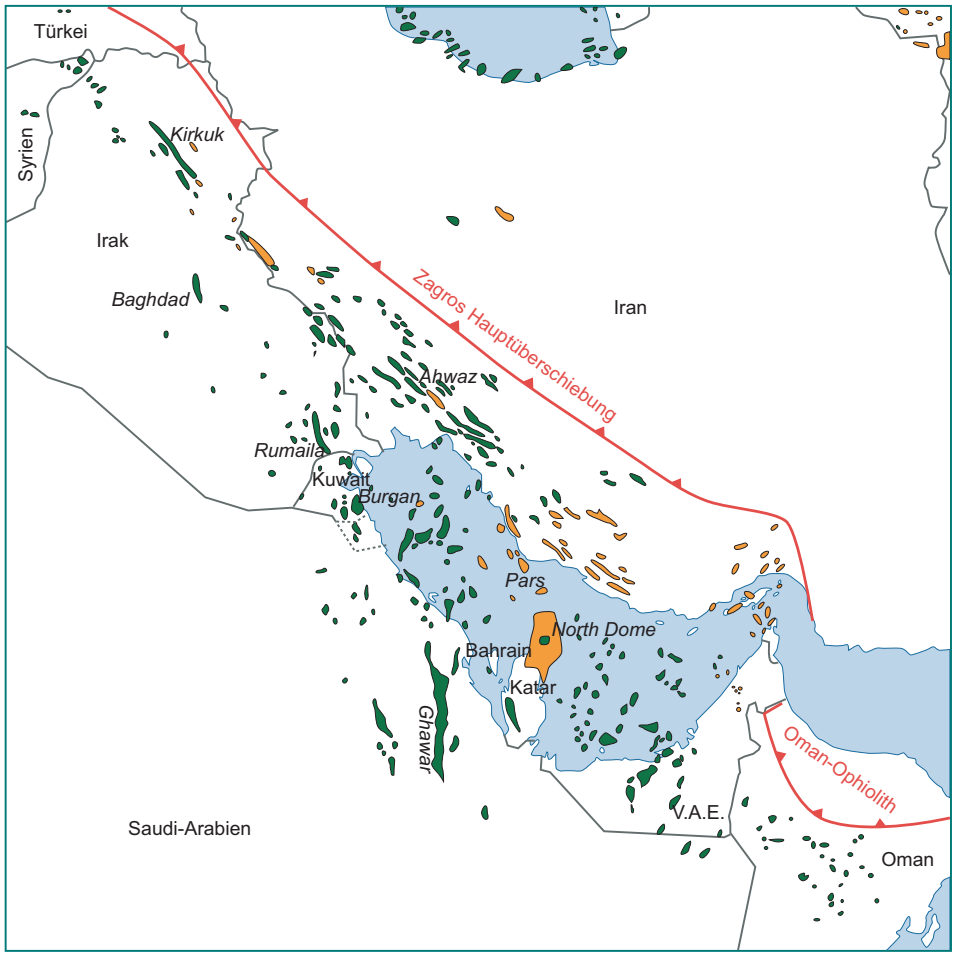


Abb. 6.20 Die wichtigsten Öl- (grün) und Gasfelder (orange) in der Golfregion.

Becken wurden mehrere Kilometer dicke Salzhorizonte abgelagert, am bekanntesten ist das Hormuz-Salz. Später werden von diesem Horizont aufsteigende Salzkissen und Salzdiapire wichtige Fallen bilden. Diese frühen Grabensysteme enthalten bereits die ersten Muttergesteine, wichtige Ölfelder entstanden daraus im Oman.

Im Phanerozoikum und in der Trias dominierten Sandsteine, hin und wieder durch Karbonate, Tonsteine oder Evaporite unterbrochen. Relativ weit unten in diesem Sedimentstapel befindet sich der Qusaiba-Tonstein (weitere Lokalnamen: Akkas, Abba, Mudawarra, Tanf), der im frühen Silur abgelagert wurde, als nach dem Ende der Eiszeit des Ordoviziums der Meeresspiegel stieg. Die Basis dieser Einheit, der »*hot shale*«, ist ein unter euxinischen Bedingungen abgelagerter Schwarzschiefer, 10–65 m mächtig, der mehrere Prozent organischen Kohlenstoff enthält (maximal bis zu 20 %). Ein erstklassiges Muttergestein.

Die folgende Ablagerung von Sandsteinen, die natürlich ein gutes Reservoir sind, wurde einmal durch eine Phase mit Kompression, Hebung und Erosion unterbrochen. Der Grund war, dass am Kontinentalrand eine Subduktionszone entstanden war. Einzelne Blöcke des Grundgebirges wurden angehoben und der Sedimentstapel darüber zu riesigen Falten mit flach einfallenden Schenkeln aufgewölbt. Die wichtigste gehobene Struktur war Ghawar (Saudi-Arabien), ein Name, der uns noch mehrfach begegnen wird. Über der Diskordanz folgten im frühen Perm von Flüssen und zum Teil durch Wind abgelagerte kontinentale Sandsteine, das wichtigste Reservoir dieses Systems. Im späten Perm stieg der Meeresspiegel und die gesamte Plattform wurde zu einem System von Lagunen, in denen in mehreren Zyklen mit schwankendem Wasserstand abwechselnd Karbonate und Anhydrit abgelagert wurden. Dies ist die Khuff-Formation, die unser System versiegelt.

In der Trias führte die noch immer aktive Subduktionszone dazu, dass sich durch die Dehnung im Backarc der äußerste Rand des Kontinents löste. Einige kleine Kontinentbruchstücke wanderten nun durch die Tethys, sie sind heute Teile Anatoliens und des Irans. Damit hatte unsere Plattform wieder einen passiven Kontinentalrand, die Dehnung hatte aber auch die Plattform selbst betroffen, erneut Verwerfungen im Grundgebirge aktiviert, die großen Falten im Sedimentstapel verstärkt und damit auch die Khuff-Formation verbogen. Damit waren gerade rechtzeitig die Fallen fertig, denn wenig später erreichte unser Muttergestein in den tiefsten Becken das Ölfenster. Das freigesetzte Öl ist von besonders hoher Qualität, sehr leicht und schwefelarm. Fast überall folgte es dem Khuff-Anhydrit in die höchsten Zonen und migrierte dabei über riesige Distanzen, in die Gharwar-Antikline und andere Hochzonen. Etwas Öl landete auch im Sandstein unter dem Muttergestein und weiteres Öl blieb unter

Tonsteinhorizonten innerhalb der Sandsteine gefangen. Weitere Fallen bildeten sich erst später durch Salzdiapire. Dazu zählt auch das größte Gasfeld der Welt, North Dome, das offshore vor Katar liegt und in dem Gas unter den von einem tieferen Diapir domförmig aufgewölbten Khuff-Anhydriten gefangen ist. Die Struktur entstand vermutlich erst während der alpidischen Gebirgsbildung, als das Muttergestein bereits so tief war, dass sein Öl zu Gas gecrackt wurde.

Im Jura war die gesamte Plattform ein sehr flaches Schelfmeer in tropischem Klima und es wurden mächtige Karbonate abgelagert. Im mittleren Jura war das flache Wasser in drei Teilbecken durch die geringe Umwälzung zeitweise euxinisch und es entstanden feinkörnige Kalksteine mit sehr hohem Gehalt an organischem Kohlenstoff, unsere nächsten Muttergesteine: Tuwaiq- und Hanifa-Formation (Arabisches Becken und Südarabisches Golfbecken) beziehungsweise Sargelu-Formation (Gotniabecken, also Irak und Kuwait). Im späten Jura entwickelte sich wieder ein System von Lagunen mit wechselnder Sedimentation von Karbonaten und Anhydrit, wobei die Karbonate eine Porosität von 5–30 % aufweisen. Somit entstand ein Wechsel aus sehr guten Reservoiren und sehr guten Siegeln (Arab-Formation beziehungsweise Gotnia-Formation). Über alles legte sich noch der 150 m mächtige Hith-Anhydrit, der in der ganzen Region alles nach oben hin abdichtete. Dies ist das wichtigste System und für einige sehr große Ölfelder verantwortlich. Die Ölbildung begann in den tiefsten Becken in der Kreide, das meiste passierte aber erst im Tertiär und hält weiter an. Dieses Öl ist leicht bis mittelschwer und hat einen höheren Schwefelgehalt.

In der Kreidezeit verlief die Küste mit wechselndem Verlauf quer über die Plattform und es wurden in den Küstenebenen Sandsteine abgelagert, auf dem Schelf Sandsteine, Tonsteine und Karbonate. Das Treibhausklima sorgte hin und wieder ebenfalls für euxinische Bedingungen, sodass weitere Muttergesteine (Tonsteine, Karbonate) entstanden, zum Teil sind die Tonsteine passende Siegel. Im frühen Tertiär folgte ein weiterer Anhydrit-Horizont (Rus-Anhydrit), der auch dieses System weiträumig versiegelte. Die Muttergesteine der Kreide haben nur in Teilen der Arabischen Platte ihr Reifestadium erreicht, wichtig ist dieses System im Zagros-Gebirge und dessen Molassebecken (Iran, Irak, Kuwait), wo Öl durch die Überschiebung und Überlagerung während der Gebirgsbildung entstand, und in den Vereinigten Arabischen Emiraten. Auch dieses System hat einige sehr große Ölfelder generiert, darunter das zweitgrößte der Welt, Burgan in Kuwait.

Die alpidische Gebirgsbildung zum Ende der Kreide und im Tertiär ist für die Fallen der jurassischen und kreidezeitlichen Ölsysteme verantwortlich. Als Erstes wurde im Osten der Oman-Ophiolith überschoben, dann begann im Norden die Kollision mit Eurasien, bei der das Zagros-Gebirge entstand. Dort wurden Decken des europäischen Kontinents über den Rand der Arabischen Platte überschoben. Das führte dazu, dass sich der gesamte Sedimentstapel in Bewegung setzte, weil das Hormuz-Salz an der Basis einen perfekten Abscherhorizont bildete. Der gestauchte Sedimentstapel wurde durch Überschiebungen zerlegt und in große und sehr regelmäßige Falten gelegt: Der Falten- und Überschiebungsgürtel des Zagros. Diese Falten sind wesentlich schmaler als Gharwar und sie haben steile Schenkel, aber in den Antiklinen ist trotzdem Platz für Weltklasse-Ölfelder. Hierzu gehören die meisten großen Felder im Iran und im nördlichen Irak. Die meisten Fallen der Vereinigten Arabischen Emirate (Alsharhan 1989) sind sanft gewellte Falten im Zusammenhang mit der Überschiebung des Oman-Ophioliths.

Die alten Strukturen wie Ghawar wurden bei diesen Kollisionen erneut verstärkt. Ghawar ist mit Abstand das größte Ölfeld der Welt. Es ist 180 km lang, 30 km breit und soll nach der aktuellen Schätzung ursprünglich etwa 100 Milliarden Barrel förderbares Öl enthalten haben. Weniger als die Hälfte ist noch übrig, derzeit werden fünf Millionen Barrel pro Tag produziert, zusammen mit täglich 57 Millionen Kubikmetern Gas. Die Sedimente sind durch die in mehreren Phasen gehobenen Grundgebirgsblöcke zu einer riesigen Antikline aufgewölbt, deren Schenkel nur flach nach beiden Seiten einfallen. Auf diese Weise hat sich hier das Öl gesammelt, das in einem riesigen Gebiet freigesetzt wurde, und zwar sowohl im tiefen paläozoischen System als auch im jurassischen System. In Saudi Arabien und im Irak gibt es weitere ähnliche Antiklinalen über gehobenem Grundgebirge.

Fallen im Zusammenhang mit Salzdiapiren und Salzkissen entstanden überall dort, wo an der Basis der Sedimente mächtige Evaporite liegen: im Zagros-Gebirge, im Persischen Golf und im Oman. Schließlich löste sich die Arabische Platte von Afrika und das Rote Meer entstand – und damit weitere Ölfelder. Die Wichtigsten liegen im Golf von Suez (Ägypten), die Muttergesteine sind älter als das Grabensystem, als Siegel dient das Salz, das während der Entstehung des Meeres abgelagert wurde. Unmittelbar nördlich der beschriebenen Region befindet sich mit dem Kaspischen Meer eine weitere ölreiche Region. Dieses Becken wird erst seit dem Tertiär gefüllt, aber so schnell, dass die Sedimente bis zu 20 km dick sind. Und noch weiter nördlich liegen die reichen Felder Wolga-Ural und Westsibirien. Die Großregion von der Arabischen Halbinsel bis zur Nordküste Russlands wird manchmal als »strategische Ellipse« bezeichnet, sie enthält etwa zwei Drittel der konventionellen Erdöl- und Erdgasvorkommen.

6.5 Förderung von Erdöl und Erdgas

Zu Beginn des »Ölzeitalters« hat man ein Ölfeld ganz anders erschlossen als heute. Damals ging es nur darum, möglichst einfach an das Öl zu kommen. Häufig waren die Ölfelder in unzählige Claims aufgeteilt und ein regelrechter Wald von Bohrtürmen machte kurzfristig die Förderung großer Mengen möglich. Allerdings hatte das auch zur Folge, dass der Druck im Reservoir schnell abnahm und daher der weitaus größte Teil des Öls darin verblieb und nicht mehr förderbar war. Heute wird dagegen mit großem Aufwand für jedes Feld eine Strategie entwickelt, die einen möglichst großen Anteil des Öls wirtschaftlich gewinnbar macht. Tatsächlich sind die bekannten Ölreserven (Abb. 6.21) in den letzten Jahrzehnten nur wenig durch Neufunde, aber deutlich durch die Steigerung des Ausbeutefaktors gestiegen. Dazu muss die Lagerstätte natürlich vor der Förderung sehr detailliert erkundet werden. Eine kontinuierliche Überwachung

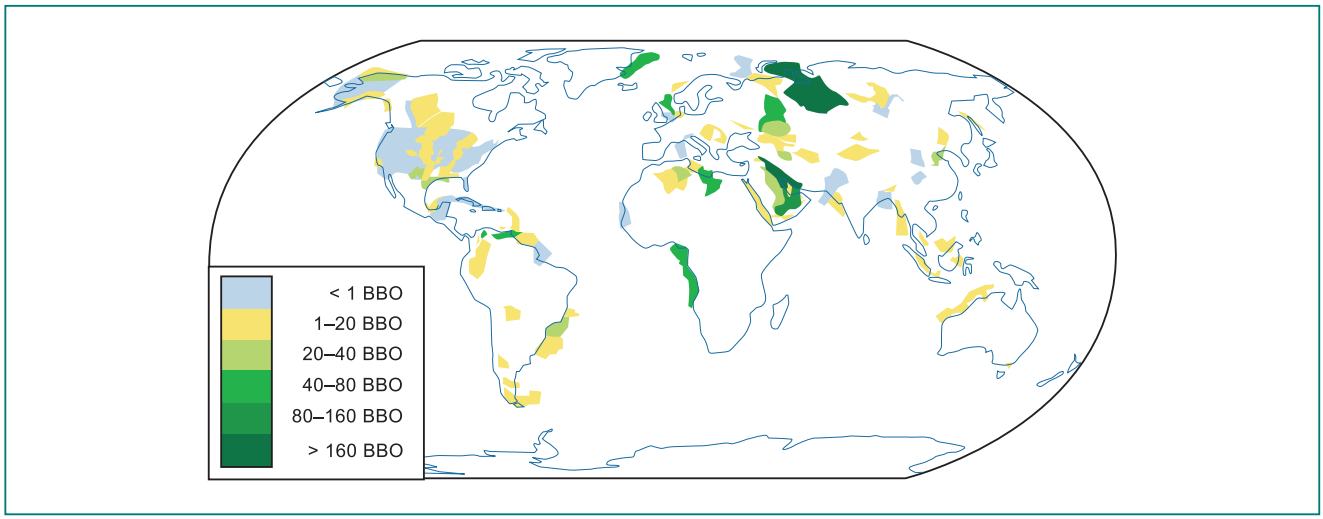


Abb. 6.21 Konventionelle Ölvorkommen, nach dem USGS World Petroleum Assessment 2000. Ölmenge der jeweiligen Becken in Milliarden Barrel (BBO).

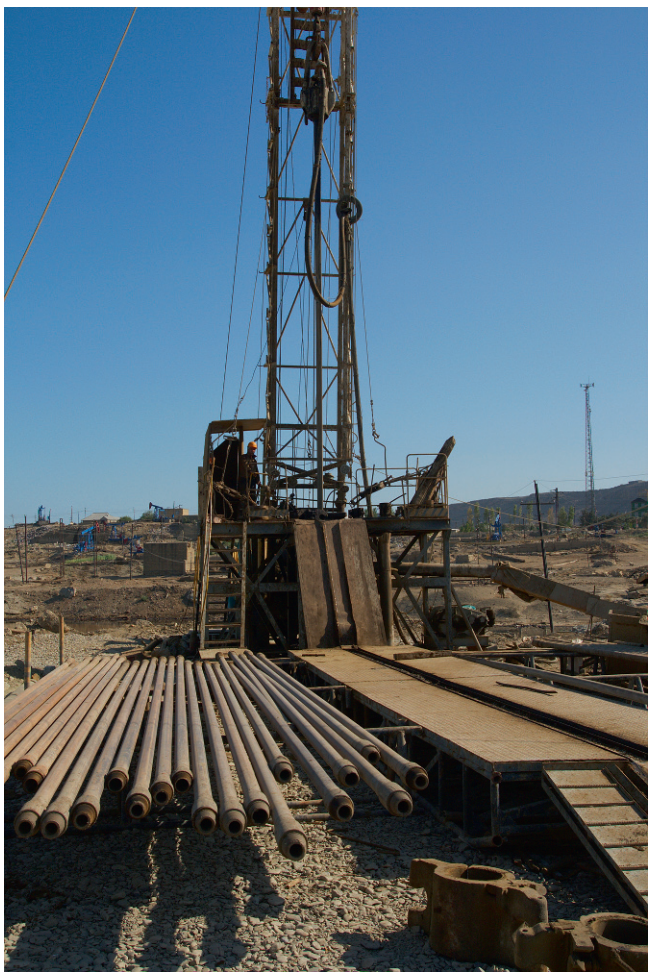


Abb. 6.22 Ein kleiner Bohrturm bei Baku (Aserbaidschan). Links liegt das Bohrgestänge bereit. © F. Neukirchen.

der Lagerstätte mit seismischen Methoden (4-D-Seismik, ▶ Abschn. 1.7) ermöglicht es, während der Förderung die Strategie den wechselnden Gegebenheiten anzupassen.

Wie man am besten vorgeht, hängt von der Größe und Form der Falle, der Tiefe, der Lage an Land (onshore) oder auf See (offshore), der Viskosität des Öls und so weiter genauso ab wie von der Permeabilität und Heterogenität des Reservoirs. Ist die Permeabilität sehr hoch und die Viskosität gering, ist es oft besser, selbst ein großes Feld nur durch wenige Förderbohrungen zu erschließen. In anderen Fällen sind viele Bohrungen in kleinen Abständen notwendig (◘ Abb. 6.22). Häufig wird die Falle nicht senkrecht angebohrt, sondern waagrecht, damit das Öl aus einem ganz bestimmten Niveau in das Bohrloch strömt. Wenn über dem Öl eine Gasphase vorhanden ist, sollte diese nach Möglichkeit erst als Letztes gefördert werden, weil sonst der Fluiddruck im Reservoir abfällt und ein entsprechend größerer Anteil des Öls ungewinnbar in der Tiefe verbleibt. Da es heute möglich ist, auch einmal mehrere Kilometer horizontal zu bohren, kann man manche Offshorefelder durch eine einzige Bohrplattform (◘ Abb. 6.23) erschließen, von der aus eine Vielzahl an Bohrungen mehrere Punkte des Feldes anfahren. Das Bohren selbst wurde bereits in ▶ Abschn. 1.9 beschrieben.

Wenn ein Reservoir unter Überdruck steht, schießt das Öl beim Anbohren von selbst aus dem Bohrloch. Früher waren das hin und wieder heftige Fontänen (Blowout), die sogar den Förderturm zerstören konnten (◘ Abb. 6.24). Das wird heute durch ein Ventilsystem verhindert, das während der Bohrung über dem Bohrloch angebracht ist (Blowout-Preventer). Für die Förderung wird dann ein anderes Ventilsystem montiert (»*christmas tree*«), aus dem das Öl direkt in eine Pipeline strömt. Hier kann man wirklich einfach »den Ölhahn aufdrehen«, außerdem gibt es zusätzliche Öffnungen, um Flüssigkeiten zu injizieren oder Sonden in das Bohrloch einzuführen. Sobald der Druck nachgelassen hat beziehungsweise wenn er von Anfang an gering war, wird eine Pumpe montiert. Das sind die »Pferdeköpfe« (◘ Abb. 6.25), die ihren Kopf hoch und runter bewegen, wobei der Hauptteil der Pumpe im Bohrloch eingebaut ist.

Abb. 6.23 Eine Bohrplattform (»Bohrinsel«) auf dem Weg zum Tiefsee-Ölfeld Marlim Sul (Campos-Becken vor Brasilien). © Agência Brasil / Wikimedia.

Abb. 6.24 Eine Ölfontäne (Blowout) gab es, wenn ein unter Überdruck stehendes Reservoir angebohrt wurde. Heute wird dies durch ein Ventilsystem verhindert. Das Bild von 1916 zeigt einen neu angebohrten Brunnen im Sunset Oil Field, Kalifornien. © I. D. Pack, USGS.

Ein wichtiger Faktor ist das Verhältnis von Wasser und Öl innerhalb der Poren. Wie bereits beschrieben (▶ Kasten 6.7) verhindert ein hoher Wasseranteil das Fließen von Öl oder Gas von Pore zu Pore. Das ist der Grund, warum bei manchen neu erschlossenen Öl- und Gasfeldern anfangs sehr viel Wasser gefördert wird, da Öl und Gas erst dann wirklich mobil sind, wenn sie eine kontinuierliche Phase bilden. Das ist aber auch der Grund, warum die Förderung bereits zurückgeht, wenn sich noch der Großteil des Öls in den Poren befindet. Dieses Problem ist umso größer, wenn die Permeabilität des Reservoirgesteins sehr heterogen ist.

Weil der Druck in der Lagerstätte abnimmt und damit auch die Kraft, die das Öl zum Bohrloch treibt, kann man bei dieser sogenannten Primärförderung nur einen kleinen Teil des vorhandenen Öls gewinnen, oft nur 5–10 %, manchmal auch mehr. Wie viel, hängt von mehreren Faktoren ab. Auf der einen Seite sind die Viskosität des Öls und die Permeabilität des Reservoirs wichtig. Andererseits wird der Druckabfall teilweise ausgeglichen, wenn Wasser aus dem Aquifer nachströmen kann und das Öl vor sich hertreibt (Wassertrieb) oder wenn über dem Öl eine Gasblase vorhanden ist, wobei sich das Gas beim Druckabfall ausdehnt (Gastrieb).

Üblicherweise beginnt man schon relativ früh, dem Druckabfall durch Injizieren von Wasser und/oder Gas (N_2 oder CO_2) entgegenzuwirken, was Sekundärförderung genannt wird. Dazu sind spezielle Injektionsbohrungen notwendig, damit Wasser das Öl von den Seiten, Gas das Öl von oben zur Förderbohrung treibt. Praktischerweise kann dabei das salzige Formationswasser, das gemeinsam mit Öl aus dem Brunnen kommt, entsorgt werden. Das reicht natürlich bei Weitem nicht aus. Meist wird

Abb. 6.25 Eine Ölpumpe (»Pferdekopf«) in Baku (Aserbaidschan). © F. Neukirchen.

mit Meerwasser geflutet. Durch Injizieren von Säuren lässt sich zudem die Permeabilität verbessern, weil Karbonate gelöst werden. Allerdings fließt das Wasser bevorzugt entlang bestimmter besonders permeabler Wege und davon abgelegene Poren werden kaum beeinflusst. Irgendwann wird mehr Wasser als Öl an die Oberfläche gepumpt. Das Fluten mit Meerwasser hat zugleich den Nachteil, dass Mikroorganismen in die Lagerstätte gelangen. Diese führen zu einer verstärkten Biodegradation des Öls und erhöhen durch die Reduktion des im Meerwasser gelösten Sulfats zu H_2S den Schwefelgehalt im Öl. Außerdem kann es passieren, dass durch das Sulfat des Meerwassers in den Poren Baryt ($BaSO_4$) ausgefällt wird, was die Permeabilität des Reservoirgesteins verringert. Daher wird dem Meerwasser oft vor dem Injizieren das Sulfat entzogen, zusätzlich werden Biozide zugegeben. Selbst mithilfe der sekundären Fördermethoden lassen sich durchschnittlich nur etwas mehr als ein Drittel des ursprünglich in der Lagerstätte vorhandenen Öls gewinnen, wobei dieser Anteil je nach den Gegebenheiten deutlich höher oder geringer sein kann.

Ist eine Lagerstätte mit diesen konventionellen Methoden erschöpft, so kann man die Lebensdauer des Feldes mit den sogenannten tertiären Fördermethoden (Enhanced Oil Recovery, EOR) verlängern (Thomas 2008). Wie weit die technischen Möglichkeiten ausgeschöpft werden, ist vor allem eine Frage des Ölpreises, möglich ist derzeit je nach den Gegebenheiten eine zusätzliche Ausbeute von 5–30 % des ursprünglich vorhandenen Öls – der weltweite Schnitt erhöht sich damit auf rund 50 % des ursprünglichen Öls. Streng genommen handelt es sich dabei nicht mehr um konventionelle Förderung.

Eine Möglichkeit ist, Gas (N_2, CO_2, Erdgas) oder gar Benzin zu injizieren, damit diese sich im Rohöl lösen und die Viskosität verringern beziehungsweise auch die schweren Bestandteile mobilisiert werden. Gleichzeitig erhöht dies den Druck. Das funktioniert in homogenen Reservoiren mit leichtem bis mittlerem Öl ganz gut und wird in den USA sehr häufig angewandt. Welches Gas injiziert wird, hängt auch von den Eigenschaften des Reservoirs, der Tiefe und der Temperatur ab.

Bei schweren Ölen weit verbreitet ist die Injektion von überhitztem Dampf (Dampffluten, »*huff and puff*«) wobei die Wärme die Viskosität des Öls verringert und so das Öl leichter zur Förderbohrung fließt. Eine Zeit lang hat man sogar versucht, die Wärme durch Entzünden des Reservoirs zu erzeugen, was sich aber nicht so gut kontrollieren lässt.

Beim Polymer-Fluten geht es hingegen um eine Erhöhung der Viskosität des injizierten Wassers (Han et al. 1999, Abidin et al. 2012). Das Wasser wird mit Polymeren wie Polyacrylamid (das natürlich selbst aus Kohlenwasserstoffen hergestellt wird) oder Xanthan (ein durch Fermentation von Kohlenhydraten erzeugter Zucker, der auch in Lebensmitteln als Geliermittel verwendet wird) vermischt, manchmal auch mit einer Mischung aus Polymeren und Ton. Damit wird über Jahre hinweg geflutet, bis im Reservoir etwa ein Drittel oder die Hälfte des Porenvolumens damit gefüllt ist. Die zähflüssige Masse treibt das Öl effektiver vor sich her, da sie nicht einfach an den Öltropfen vorbeifließen kann. Anschließend kann das normale Wasserfluten fortgesetzt werden. Die Zonen, die vorher am durchlässigsten waren und durch die das Wasser bevorzugt geströmt ist, sind jetzt weniger durchlässig, somit werden nun auch andere Poren erreicht. Im großen Stil wird das schon länger in China praktiziert. Im Feld von Daqing wurde extra eine Fabrik gebaut, die jährlich 30 000 t Polyacrylamid produziert. Das Gewichtsverhältnis von injiziertem Polymer zu zusätzlich gefördertem Öl beträgt hier im Optimalfall 1:200. Seit der Jahrtausendwende findet diese Methode weltweit immer weitere Verbreitung. Sie funktioniert aber nicht immer, es gab Pilotprojekte, bei denen mehr Polymer versenkt als zusätzliches Öl gefördert wurde. Häufig wird das Polymer-Fluten mit der Injektion anderer Chemikalien kombiniert. Tenside sorgen dafür, dass Öl im Wasser in Emulsion geht. Einen ähnlichen Effekt hat die Zugabe alkalischer Laugen, die mit Öl reagieren, indem sich Seife an der Grenze zwischen Wasser und Öl bildet.

Kasten 6.8 Flüssiggas

Gaspipelines funktionieren sehr gut, aber ansonsten ist beim Transport das große Volumen von Gas natürlich ein Nachteil. Selbst wenn das Gas unter Druck komprimiert wird (*compressed natural gas*, CNG), ist der Brennwert pro Volumen nicht mit Öl vergleichbar. Praktischerweise lassen sich aber Propan und Butan sehr leicht verflüssigen – entweder durch Kühlen oder bei normaler Temperatur unter Druck. Das Flüssiggas (*liquefied petroleum gas*, LPG) bleibt flüssig, solange es in einem Druckbehälter eingeschlossen ist, und kann daher leicht in Tankern transportiert werden. Sehr hoch muss der Druck nicht einmal sein. Ein Beispiel von Flüssiggas ist die Flüssigkeit in Feuerzeugen. Methan, der Hauptbestandteil von Erdgas, lässt sich hingegen nicht so leicht verflüssigen. Es muss dazu auf –162 °C abgekühlt werden und beim Transport beinahe so kalt bleiben. Immerhin sinkt dabei das Volumen auf ein Sechshundertstel. Das Verflüssigen von Methan zu Flüssigerdgas (*liquefied natural gas*, LNG) verbraucht einen nicht geringen Teil des Energiegehalts. Wenn aber der Gaspreis hoch ist und eine direkte Anbindung der Verbraucher über Pipelines fehlt, lohnt es sich trotzdem, daher ist der Anteil an LNG an der Gasversorgung in den letzten Jahrzehnten deutlich gestiegen. Dafür benötigt man natürlich eine sehr spezielle Infrastruktur mit Verflüssigungsanlagen, Verladeterminals, Spezialschiffen und einem entsprechenden Terminal im Zielhafen, in dem LNG wieder vergast und in das Pipelinenetz eingespeist wird. Für einige Länder mit enormen Gasvorkommen wie zum Beispiel Katar wäre es ohne diese Technologie nicht möglich, die Ressourcen zu nutzen. Die Staaten der EU erhoffen sich hingegen eine größere Unabhängigkeit in der Gasversorgung gegenüber Russland.
Es ist auch möglich, aus Methan höhere Kohlenwasserstoffe zu produzieren (*gas to liquids*, GtL), die flüssig sind und sich als Treibstoff eignen, synthetisches Benzin, Diesel und Kerosin. In einem ersten Schritt reagiert Methan mit Wasserdampf und Sauerstoff zu Synthesegas (CO und H_2), aus dem dann im Fischer-Tropsch-Verfahren mithilfe von Katalysatoren flüssige Kohlenwasserstoffe synthetisiert werden. Das Verfahren kann neuerdings mit kleinen Anlagen sogar auf abgelegenen Offshoreplattformen eingesetzt werden, die bisher mangels Gaspipeline das Erdgas verbrennen mussten.

Auch Biotechnologie wird in der Tertiärförderung eingesetzt (*microbial enhanced oil recovery*, MEOR). Die Anwendung beschränkt sich bisher weitgehend auf Pilotprojekte, in diesem Bereich könnte es noch ein großes Potenzial für eine noch höhere Ausbeute geben. Normalerweise sind Mikroorganismen im Ölfeld nicht gern gesehen, problematisch sind insbesondere sulfatreduzierende Bakterien, deren H_2S den Schwefelgehalt erhöht. Manchmal werden die Bewohner des Reservoirs aber extra mit Nahrungsmitteln wie Stickstoff und Melasse gefüttert, eventuell werden gezielt spezielle Organismen eingebracht (Sen 2008). Das Ziel ist derselbe Effekt wie beim chemischen Fluten, was sich mit Mikroorganismen eventuell kostengünstiger erreichen lässt. Biofilme können die durchlässigsten Zonen eines heterogenen Reservoirs verstopfen und damit beim Wasserfluten ein Strömen durch Poren in anderen Bereichen erzwingen. Manche Bakterien produzieren Biotenside, die entweder im Labor produziert und dann injiziert oder *in situ* von ins Reservoir eingebrachten Bakterien produziert werden. Auch Biopolymere können von Bakterien im Reservoir synthetisiert werden. Mikroorganismen, die Öl zu Methan abbauen, erhöhen den Druck im Reservoir und führen durch Lösung des Gases im Öl zu einer geringeren Viskosität. Auch mit Enzymen und genetisch veränderten Organismen wird experimentiert.

Erdgas wird, wenn keine Pipeline vorhanden ist, als Flüssiggas (► Kasten 6.8) transportiert. Rohöl wird in einer Raffinerie (► Kasten 6.9) weiterverarbeitet.

6.6 Peak Oil

Rohstoffe sind endlich, das ist uns bei keinem anderen so bewusst wie bei Erdöl. Bisher wurden 167 Milliarden Tonnen verbraucht (weltweite kumulative Förderung, Andruleit et al. 2012), was etwa 1,2 Billionen Barrel entspricht. Die Jahresförderung beträgt derzeit etwas mehr als vier Milliarden Tonnen (viermal so viel wie 1960). Mit dem Wirtschaftswachstum der »BRIC-Staaten« (Brasilien, Russland, Indien, China) ist von einem weiter wachsenden Bedarf auszugehen. Die bekannten Reserven an konventionellem Öl sind ziemlich genau so hoch wie die bisherige kumulative Förderung: 168 Milliarden Tonnen – das reicht beim derzeitigen Verbrauch nur 42 Jahre. Wie weit das Öl tatsächlich reicht, lässt sich nicht mit Sicherheit vorhersagen. Sicher ist aber, dass Öl nicht plötzlich ausgehen wird, sondern irgendwann ein globales Fördermaximum erreicht ist und dann die Förderung zurückgehen wird. Das Konzept eines Peak Oil wurde in den 1950er-Jahren von Hubbert, einem amerikanischen Ölgeologen, entwickelt. Sein Ausgangspunkt war die Fördermenge einzelner Ölquellen, die ab dem Fund schnell ansteigt, nach einiger Zeit auf hohem Niveau ein Maximum erreicht und dann relativ schnell abfällt. Daraus leitete er die sogenannte Hubbert-Kurve ab, die für ganze Regionen mit vielen Quellen beziehungsweise weltweit die Entwicklung der Fördermenge mit der Zeit beschreiben soll. Sie sieht so ähnlich aus wie die Gauß'sche Normalverteilung. Interessanterweise beschreibt die Kurve für manche, aber längst nicht alle Regionen ganz gut die Entwicklung der konventionellen Förderung. Ganz passend war auch der exponentielle Anstieg der globalen Produktion vom Zweiten Weltkrieg bis zur ersten Ölkrise 1973, seither ist die reale Kurve aber nicht mehr so regelmäßig. Allerdings gibt es kein zwingendes Argument dafür, dass die reale Entwicklung symmetrisch sein muss und der Abfall nach dem Peak Oil genauso rapide sein wird wie die Steigerung davor. Um die Theorie des Peak Oil ranken sich zahlreiche Untergangsszenarien, die von Weltkriegen und Hungersnöten bis hin zum vollständigen

Kasten 6.9 Erdölraffinerie

Der wichtigste Prozess bei der Rohölverarbeitung ist die Destillation (Abb. 6.26). Dabei wird das zuvor gereinigte Rohöl in einzelne Komponenten mit unterschiedlichem Siedepunkt getrennt. Auf etwa 400 °C erhitzt tritt es unten in die Destillationssäule (Kolonne) ein, ein großer Anteil ist dabei gasförmig und steigt in dieser auf. Nach oben nimmt die Temperatur ab und immer kleinere Moleküle kondensieren, die an Zwischenböden abgezogen werden. Im unteren Teil der Säule flüssige Bestandteile sind Schmieröle (C_{26}–C_{40}) und Schwergasöle (C_{19}–C_{25}) sowie Substanzen, die beim Abkühlen fest werden (Moleküle mit > C_{40}), Harze, Asphaltene und sehr schweres Öl, woraus insbesondere Straßenbelag, Isoliermittel, Füller und Kleber hergestellt werden. Zwischen 260 und 360 °C kondensiert leichtes Gasöl (C_{19}–C_{25}), bei 190–260 °C Kerosin (C_{11}–C_{13}), bei 25–190 °C Benzin (C_5–C_{10}), kleinere Moleküle bleiben gasförmig (C_1–C_4). Aus den Zwischenprodukten werden anschließend noch Schwefel-, Sauerstoff- und Stickstoffgruppen abgespalten. Diesel und Heizöl sind unterschiedliche Mischungen aus Kerosin, leichtem und schwerem Gasöl und diversen Zusatzstoffen. Als Cracken werden Verfahren bezeichnet, bei denen langkettige Polymere zu kleineren Molekülen aufgespalten werden. Das Verhältnis C/H wird dabei verringert, daher bleibt eine feste Substanz übrig, die fast nur aus Kohlenstoff besteht und Petrolkoks genannt wird. Isomerisierung ist die Umwandlung von n-Alkanen zu iso-Alkanen mithilfe eines Katalysators. Die organischen Verbindungen können auch zu vielen anderen Verbindungen zusammengesetzt werden.
Iso-Alkane sind verzweigte Alkane, deren Vorteil eine höhere Klopffestigkeit ist. Das »Klopfen« bezeichnet eine Selbstzündung des Treibstoffs im Zylinder des Motors, die bei der Verdichtung durch die vorhandene Hitze verursacht wird, was auf Dauer den Motor kaputt macht. Ein klopffester Treibstoff entzündet sich nicht selbst. Die Klopffestigkeit wird mit einem Prüfmotor bestimmt und als sogenannte Oktanzahl relativ zu reinem Isooktan (Oktanzahl 100) und reinem n-Heptan (Oktanzahl 0) angegeben. Das sind die Zahlen, die auf den Zapfsäulen stehen, wobei es drei verschiedene Normen gibt. Früher hat man dem Benzin zur Erhöhung der Klopffestigkeit einfach Tetraethylblei zugegeben.

Abb. 6.26 Ölraffinerie. © Getty Images/iStockphoto

Kollaps der menschlichen Zivilisation reichen, sobald die Förderung zurückgeht. Das kann man getrost als übertriebene Panikmache abtun. Handlungsbedarf besteht trotzdem, und je früher eine Umstellung auf alternative Technologien erfolgt, desto besser.

Äußerst umstritten ist der Zeitpunkt des globalen Fördermaximums. Bereits 1989 wurde ausgerufen, dass der Peak erreicht sei (Campbell 1989), was bekanntlich nicht eingetreten ist. Auch heute reichen die Interpretationen der Daten unter Experten weit auseinander, nach Meinung der Pessimisten ist der Punkt schon längst überschritten, andere geben uns noch einige Jahrzehnte (2009 sprach die BGR von 2035, die Folgestudie ist deutlich optimistischer; Cramer & Andruleit 2009, Andruleit et al. 2012) und die größten Optimisten (Maugeri 2004) meinen, der Gipfel sei noch lange nicht in Sicht. Vielleicht endet das »Ölzeitalter« bereits, wenn noch längst nicht alles verbraucht ist, wie das »Kohlezeitalter« des 19. Jahrhunderts vorbei war, bevor die Kohle ausging.

Aus mehreren Gründen muss man bei dieser Diskussion sehr vorsichtig sein. Zum einen haben in den letzten Jahrzehnten Verbesserungen wie die Überwachung mit 4-D-Seismik und die sogenannten tertiären Fördermethoden dazu geführt, dass bei konventionellen Ölfeldern der förderbare Anteil deutlich gesteigert wurde. Die damit einhergehende Erweiterung der Res-

sourcen war deutlich größer als die Funde neuer Ölfelder. Dieser Entwicklung sind natürlich Grenzen gesetzt, sicherlich wird nie ein Ausbringen von 100 % möglich sein, aber selbst eine kleine Verbesserung kann eine signifikante Ölmenge erreichbar machen. Hinzu kommt, dass häufig die frühe Abschätzung der Ölmenge eines Feldes zu niedrig ist und die Felder dann mit weiterer Exploration »wachsen«. Zum anderen wurde ursprünglich nur konventionelles Öl berücksichtigt. Doch schon heute machen unkonventionelle Quellen wie die Teersande in Kanada und Schieferöl in den USA einen beachtlichen Teil der Förderung aus, mit steigender Tendenz. Hier kommen gewaltige zusätzliche Ressourcen ins Spiel, die das konventionelle Öl in den Schatten stellen. Neuere Prognosen berücksichtigen bereits unkonventionelles Öl, obwohl die Schätzungen der förderbaren Menge extrem weit auseinanderliegen.

Ein weiteres Argument mancher Pessimisten ist, dass die Neufunde in den 1960er-Jahren einen Peak erreicht haben und danach weniger wurden. Nun wird argumentiert, das läge daran, dass fast alle großen Felder schon bekannt seien. Hier kommt eine weitere falsche Annahme zum Tragen, nämlich dass grundsätzlich große Ölfelder als Erstes gefunden werden. Ein kleines, oberflächennahes Feld ist aber oft leichter zu finden und günstiger zu erschließen, während manche große Felder schwer zu finden und auch teuer zu entwickeln sind. Die Flaute an Neufunden lag allerdings auch daran, dass der Ölpreis in den 1990er-Jahren relativ niedrig war und entsprechend wenig in die Exploration investiert wurde. Da der Preis seit der Jahrtausendwende deutlich gestiegen ist, wurde verstärkt exploriert, was zur Entdeckung mehrerer großer Felder geführt hat. Noch immer gibt es Sedimentbecken, die noch nicht ausreichend untersucht wurden – auch wenn es immer weniger werden. Von den Polarregionen ganz abgesehen. Nach Meinung des USGS hat ausgerechnet der Irak das weltweit größte Potenzial für noch nicht entdeckte konventionelle Ölfelder, weil wegen der bekannten kaum in die weitere Exploration investiert wurde.

Allerdings liegen viele der im letzten Jahrzehnt neu entdeckten Felder in der Tiefsee, was nicht nur einen enormen technologischen Mehraufwand bedeutet, sondern auch sehr hohe Erschließungskosten. Ein Reichtum, wie ihn die arabischen Länder kennen, ist von solchen Feldern eher nicht zu erwarten. Das 2006 vor Brasilien entdeckte Lula-Feld zum Beispiel, das zu den wichtigsten Neufunden zählt und immerhin den Weltbedarf für drei Monate decken könnte, befindet sich unter 2000 m Wasser und unter 5000 m Gestein, in einer Falle unter einem mächtigen Salzhorizont. Zum Zeitpunkt der Entdeckung gab es weltweit nur eine einzige Plattform, die in ähnlicher Wassertiefe förderte, ein Jahrzehnt zuvor lag der Rekord noch bei der Hälfte. Und Salz unter entsprechend hohem Druck zu durchbohren ist auch nicht trivial und erst durch die neue Technologie mit »*measurement while drilling*« von geringem Risiko. Die neuen Plattformen, die hier arbeiten können, kosten ein Vielfaches mehr als die Plattformen für flacheres Wasser, auch die laufenden Kosten sind höher. Die Förderung aus dem Lula-Feld begann 2013. Rekordhalter ist aber seit 2010 die in 2438 m Wassertiefe operierende Perdido Spar im Golf von Mexiko. Damit hat man bereits fast den äußeren Rand des Kontinentalhangs erreicht, die eigentlichen Tiefseebecken sind kaum mit Sedimenten überdeckt, dort ist also auch kein Öl zu erwarten. In der Tiefsee arbeitet man durchaus am technischen Limit, die Havarie der *Deepwater Horizon* (▶ Kasten 6.10) war nicht der einzige Unfall. Die enormen Kosten bei der Erschließung solcher Felder lässt die Grenze zwischen konventionellen und unkonventionellen Ölquellen verschwimmen. Wir können davon ausgehen, dass in den nächsten Jahrzehnten in ähnlicher Wassertiefe weitere große Funde gemacht werden, vielleicht folgt auch einmal der Run auf die Polarregionen – aber irgendwann wird es mit dem konventionellen Öl wirklich knapp.

Ein globales Fördermaximum wird es sicher irgendwann geben, ansonsten wird die Kurve deutlich unregelmäßiger verlaufen, als von den frühen Peak-Oil-Theoretikern vorhergesagt. Der Peak von billigem Öl hingegen, bei dem man sozusagen nur einen Strohhalm ins Reservoir stecken muss, ist vermutlich tatsächlich schon längst überschritten. Vielleicht führt das dazu, dass regenerative Energiequellen konkurrenzfähiger werden, was dem Klima zu wünschen wäre. Die Anzahl der leicht ausbeutbaren Felder, die noch auf ihre Entdeckung warten, dürfte gering sein. Für Länder, die noch Reserven an billigem Öl haben, wird die Gewinnspanne weiter steigen. Immerhin haben Saudi-Arabien und Irak noch große Ölfelder in der Hinterhand, die bisher überhaupt nicht erschlossen wurden, weil die produzierenden Felder die gewünschten Förderquoten schon decken.

Egal, ob es sich um ausgefeilte Tertiärförderung, um neue »normale« Felder in der Tiefsee, in Polarregionen oder im abgelegensten Teil Sibiriens handelt oder um unkonventionelle Quellen wie Teersand oder Schieferöl – je weiter der Anteil des Öls steigt, das nur mit hohen Kosten gefördert werden kann, desto mehr ist zu erwarten, dass der Ölpreis anziehen wird, selbst wenn noch enorme Ressourcen vorhanden sind. Das heißt nicht, dass der Ölpreis nicht auch mal fallen kann. Wenn die Kapazitäten zu schnell ausgebaut werden, sinkt er unter die Produktionskosten von unkonventionellem Öl, mit entsprechenden Folgen für die involvierten Firmen. Die globale Fördermenge ist nicht nur von den vorhandenen Ressourcen abhängig, sondern auch vom Verbrauch – und vom Preis, den die Produzenten erzielen können.

6.7 Fracking: Schiefergas und *tight oil*

Schiefergas und **Schieferöl** sind in den Poren von Tonsteinen fest eingeschlossene Kohlenwasserstoffe, die das Muttergestein nicht verlassen konnten. Sie können durch Fracking gewonnen werden. Verwirrenderweise wird »Schieferöl« manchmal auch als Synonym für synthetisches Öl aus Ölschiefer verwendet. ***Tight gas*** und ***tight oil*** sind in Reservoirgesteinen mit sehr geringer Permeabilität gefangene Kohlenwasserstoffe, die ebenfalls durch Fracking gewonnen werden können.

Eine der vermutlich kontroversesten Methoden der Förderung von Kohlenwasserstoffen ist das sogenannte »Fracking«. Dieses Wort ist eigentlich die Kurzform von »Hydraulic Fracturing«.

Kasten 6.10 *Deepwater Horizon*

Die Havarie der Bohrplattform *Deepwater Horizon* (◘ Abb. 6.27) im Golf von Mexiko, 66 km vor der Küste von Louisiana, war die schwerste Ölkatastrophe der Geschichte. Am Abend des 20. April 2010 kam es zu einem Methan-Blowout, unter hohem Druck stehendes Erdgas strömte aus und entzündete sich auf der Plattform explosionsartig. Etwas mehr als einen Tag lang stand die Plattform in Flammen, bevor sie sank. Elf Arbeiter kamen ums Leben. Man war gerade dabei, den Brunnen fertigzustellen, wobei beim Betonieren des Casings im tiefsten Teil des Brunnens erhebliche Probleme auftraten, unter anderem, weil man einen ungeeigneten Zement verwendete. Auch wurden Druckanzeigen falsch interpretiert und notwendige Tests unterlassen. Schließlich versagte der auf dem Meeresgrund installierte Blowout-Preventer. Die Motoren der Plattform erstickten in der Gaswolke, sodass sie abtrieb. Mängel im Sicherheitssystem taten ihr Übriges.

Mit dem Sinken war die Angelegenheit noch längst nicht vorbei, denn nun traten am Meeresgrund in 1400 m Wassertiefe aus mehreren Lecks Öl und Gas mit hohem Druck aus; späteren Schätzungen zufolge waren es am Anfang 62 000 Barrel pro Tag. Zunächst versuchte man, mit Tauchrobotern den Blowout-Preventer zu schließen, was nicht gelang. Dann versuchte man, über das Leck eine Stahlkuppel zu setzen, um das Öl durch ein Rohr zu leiten. Diese Methode funktioniert im flachen Wasser, aber nicht in der Tiefsee, denn es bildeten sich Methanhydrate (► Abschn. 6.10), die das Rohr verstopften. Der Ölaustritt war so stark, dass es auch nicht gelang, schwere Bohrspülung durch den Blowout-Preventer einzuspeisen (»*top kill*«). Vorläufig steckte man einfach ein Rohr in das Leck, das wenigstens einen Teil abfangen konnte. Während man versuchte, das Leck durch Absägen von Rohren und Austauschen von Kappen in den Griff zu bekommen, begannen zwei Bohrschiffe damit, sogenannte Entlastungsbohrungen abzuteufen. Diese sollten im tiefen Abschnitt, 5500 m unter dem Meeresgrund, den Brunnen treffen, um diesen mit Bentonit und Zement zu schließen (»*bottom kill*«). Am 85. Tag schaffte man es endlich, eine 75 t schwere Kappe auf das Leck zu setzen und es temporär zu schließen. Inzwischen waren bereits 4,9 Millionen Barrel Öl ausgeflossen, den eingefangenen Teil nicht eingerechnet. Zu allem Überfluss mussten wenige Tage später die Schiffe die Unglückszone wegen eines Sturms verlassen. Erst danach konnte der Brunnen endgültig verstopft werden, zunächst von oben durch Einpumpen von Zement und Bentonit, was möglich war, da der Öldruck nachgelassen hatte, anschließend auch von unten über die Entlastungsbohrungen.

Ein Teil des ausgeflossenen Öls wurde abgefackelt, ein weiterer von Spezialschiffen eingesammelt. Der enorme Ölteppich erreichte auf beiden Seiten des Mississippideltas die Küstenregion, aber zum Glück nicht so großflächig, wie man befürchtet hatte. Zu den Opfern gehörten 151 Delfine, Hunderte Schildkröten und viele Vögel, außerdem nahm unter dem Öl der Sauerstoffgehalt des Wassers ab. Noch größer scheint aber der Schaden in der Tiefsee zu sein. Ein großer Teil sedimentierte auf dem Meeresgrund und tötete dort und im tiefen Wasser lebende Organismen (Schrope 2011). Der Grund für die Sedimentation dürfte die Wassertiefe sein, selbst große Öltropfen brauchten vier Stunden, um durch die Wassersäule aufzusteigen, kleine noch deutlich länger. Offensichtlich reichte die Zeit, dass Mikroorganismen die leichten Bestandteile des Öls konsumieren konnten, wodurch das Öl schwerer wurde und wieder absank.

Abb. 6.27 Die brennende Plattform *Deepwater Horizon* am 21. April 2010. © US Coast Guard / USGS.

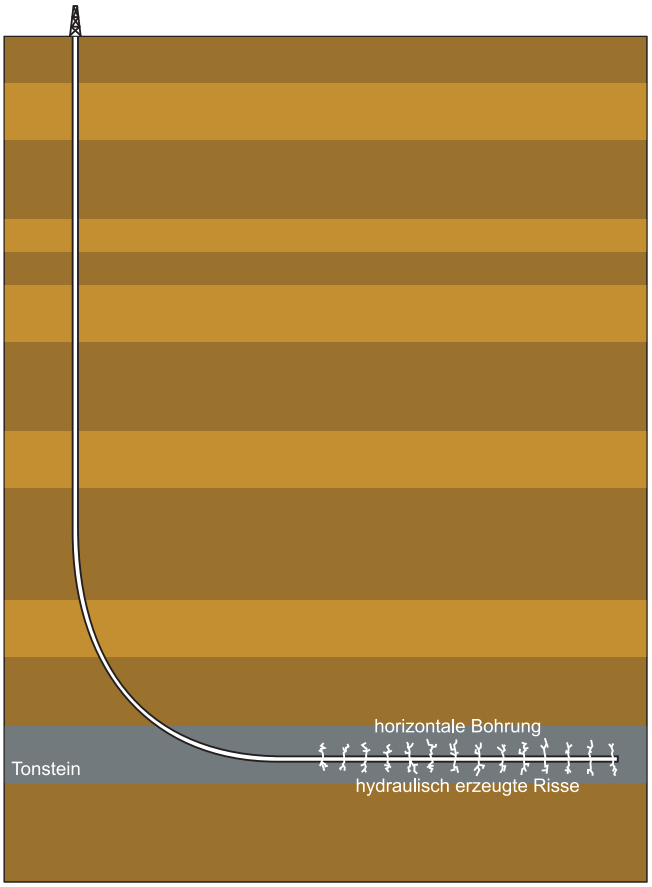


Abb. 6.28 Vor dem Fracken wird etwa 1000–1500 m horizontal beziehungsweise schichtparallel in die entsprechende Schicht gebohrt und das Bohrloch mit einem Casing ausgekleidet. Kleine Sprengladungen erzeugen Löcher, von denen aus durch hydraulischen Druckaufbau Risse aufreißen. Durch diese kann das in den Gesteinsporen gefangene Gas in das Bohrloch strömen. Sand verhindert, dass die Risse sich wieder schließen. Das zum Fracken verwendete Fluid enthält viele Chemikalien, die nicht in das Trinkwasser gelangen dürfen.

Hierbei wird, stark vereinfacht gesagt, Flüssigkeit mit sehr hohem Druck in ein Bohrloch gepresst, um kleine Risse im Gestein zu öffnen und dadurch im Gestein eingeschlossene kleine Kohlenwasserstoffblasen miteinander und dem Bohrloch zu verbinden. Damit können dann auch Vorräte erschlossen werden, die im herkömmlichen Verfahren nicht förderbar sind, weil die Permeabilität in den betreffenden Gesteinen wie Schiefer beziehungsweise Tonsteinen sehr gering ist. Reicht bei konventionellen Vorkommen im günstigsten Fall eine Bohrung in das Speichergestein und der erhoffte Stoff gelangt (eventuell mit ein wenig Nachhilfe) von selbst nach oben, muss bei unkonventionellen Vorkommen ein möglichst großer Bereich des interessanten Gesteins von der Bohrung betroffen werden. Das erreicht man zum einen dadurch, dass man in der entsprechenden Schicht horizontal beziehungsweise schichtparallel bohrt (◘ Abb. 6.28, ◘ Abb. 6.29). Das bedeutet, dass die Ansprüche für die Bohrtechnik bei den unkonventionellen Vorkommen deutlich steigen. Man muss nicht nur den Bohrkopf entsprechend lenken, man muss sich auch noch unter Tage gut orientieren können. Dabei trifft man auf ein altes Bergmannsproblem: Vor der Schaufel, in diesem Fall dem Bohrkopf, ist es düster. Klar kann man mithilfe von Seismik die Schichten orten, nur hat diese eine Genauigkeit von rund 0,1 %, was bei einer Tiefe von 1–5 Kilometern zu einer Ungenauigkeit im Meterbereich führen kann. Abhilfe schaffen verschiedene Methoden, zum Beispiel die Messung der Gesteinsdichte am Bohrkopf mithilfe von Gamma-Quanten einer Cäsium-137-Quelle. Man kann sich auch den Umstand zunutze machen, dass (Salz-)Wasser führende Schichten bessere elektrische Leiter sind als Kohlenwasserstoff führende. Der spezifische Widerstand des Felsens, kombiniert mit der bereits gemessenen Porosität, bestimmt das Vorkommen von Öl oder Gas und die Dicke der Lagerschicht. Messungen der Polarisation elektromagnetischer Wellen ergeben die mögliche elektrische Anisotropie des Felsens und daraus eine Schätzung, in welche Richtung die Flüssigkeiten sich bevorzugt bewegen

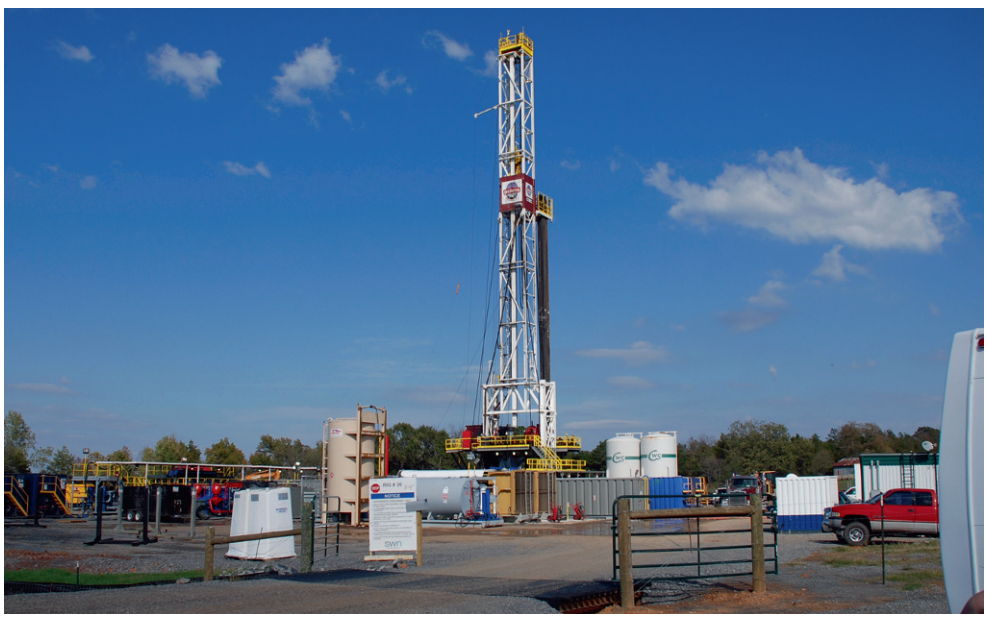


Abb. 6.29 Bohrturm für eine Schiefergasbohrung im Fayetteville-Schiefer. © Bill Cunningham, USGS.

Abb. 6.30 Verbrauchte »*perforating gun*«. Damit werden durch Sprengsätze kleine Löcher in das Casing geschossen, an denen anschließend mit der Fracking-Flüssigkeit Druck aufgebaut wird. © Bill Cunningham, USGS.

werden. Weitere Methoden bei der Suche nach Öl und Gas sind Kernspinresonanz und direkte hydraulische Messungen sowie die Entnahme von Gesteinsproben.

Bleibt als nächstes Problem die geringe Permeabilität des Gesteins. Wenn man ein Loch hineinbohren würde, dann könnte nur das direkt beim Bohren betroffene Gestein seine eingeschlossene Fracht freisetzen, anders als in permeablen Speichergesteinen. Wird das Gestein aber mit feinen Rissen durchsetzt, kann eine sehr viel größere Menge der vorher eingeschlossenen Stoffe gefördert werden. Dafür muss der Druck der in das Bohrloch gepressten Flüssigkeit die Spannung, die im zu frackenden Bereich anliegt, überschreiten (Abb. 6.30). Im Normalfall wird als Frackingflüssigeit Wasser verwendet. Allerdings reicht Wasser alleine nicht aus, denn es genügt nicht, einfach Risse im Gestein zu erzeugen, diese müssen auch lange genug offen gehalten werden, um die eingeschlossenen Stoffe fördern zu können. Das Gewicht des überlagernden Gesteinspakets von gut 1000 m sorgt schnell dafür, dass sich die gerade entstandenen Risse schnell wieder schließen.

Aus diesem Grund werden dem Wasser diverse chemische Zusätze beigemischt, die alle als mehr oder weniger umweltschädlich gelten und deren genaue Zusammensetzung die entsprechenden Firmen meist als Betriebsgeheimnis ansehen. Der unproblematischste Zusatz ist Sand, der dazu dient, die einmal erzeugten Risse offen zu halten. Andere Stoffe wie zum Beispiel Butyldiglykol sollen die Tragkraft von Wasser für Sand erhöhen. Säuren sollen das angetroffene Gestein lösen und so Risse erzeugen helfen, Polyacrylamide reduzieren die Reibung zwischen dem Gestein und dem Fördergut. Wieder andere wie Isopropanol erhöhen die Viskosität der Fluide, noch andere sollen Korrosion oder Ablagerungen verhindern. Unter anderem finden sich auch Biozide in den Fracfluiden. Mit vielen der eingesetzten Stoffe sollten Menschen nicht ungeschützt in Kontakt kommen und eine Freisetzung der Stoffe in der Umwelt verbietet sich von alleine. Es sind unter anderem diese Stoffe und die aus ihnen hervorgehenden Umweltgefahren, welche das Fracking als Fördermethode zu einem Gegenstand sehr intensiver und vor allem sehr emotional geführter Debatten machen.

Wenn die Methode so aufwendig ist und dazu auch noch Risiken birgt, warum sollte man sie also anwenden? Zum einen leben wir in einer Welt, die in höchstem Maße von der Verfügbarkeit fossiler Energiequellen abhängig ist. Der Energiehunger der Welt hat schlicht dazu geführt, dass die bekannten und leicht erreichbaren fossilen Kohlenwasserstoffquellen der Erde mehr oder weniger ausgebeutet sind. Um den immer noch wachsenden Bedarf an günstiger Energie zu decken, müssen sich die Förderfirmen nicht nur in immer weiter abgelegene Regionen begeben, sondern auch zunehmend aufwendigere Fördertechniken entwickeln, um immer schwieriger zu fördernde Quellen zu erschließen. Und hier kommen die neuen, als unkonventionell bezeichneten Quellen ins Spiel, wie zum Beispiel Schiefergas und Schieferöl. Da es immer schwieriger wird, herkömmliche Vorkommen zu finden, rücken auch die Muttergesteine, aus denen die Kohlenwasserstoffe noch nicht entweichen konnten, in den Fokus der Explorationsgeologen. Wir befinden uns in einer vergleichbaren Situation wie ein Mensch, der sich bislang aus einem Korb voller Äpfel ernährt hat und nun hungrig feststellen muss, dass dieser fast leer ist. Der Blick schweift zu den Apfelbäumen in der Nähe, aber die sind so hoch, dass man erst einmal eine Leiter braucht. Und das Äquivalent dieser Leiter ist das Fracking.

Die Idee, Lagerstätten für Gas oder für hydrothermale Energiegewinnung mithilfe von eigens erzeugten Mikrorissen zu erschließen, ist nicht unbedingt neu. Bereits 1947 wurde Hydraulic Fracturing zum ersten Mal experimentell eingesetzt, die erste kommerzielle Nutzung erfolgte 1949 (Montgomery & Smith 2010). Im Raum Cloppenburg wird seit rund 35 Jahren mithilfe von Hydraulic Fracturing *tight gas* gefördert (Ewen et al. 2011).

Kaum eine andere Fördertechnik für fossile Energierohstoffe steht so in der Kritik wie das Hydraulic Fracturing. Die Hauptsorge vieler Menschen besteht in der Verwendung der Zusätze für die Fluide beziehungsweise deren Verbleib. Dazu haben auch populäre Filme wie *Gasland* des Filmemachers Josh Fox von 2010 beigetragen. Sie zeigen drastische Bilder, unter anderem Szenen aus Colorado, in denen aus einem Wasserhahn kommendes Wasser mit einem Feuerzeug entflammt wird. Leider wird in dem Film die Tatsache verschwiegen, dass es durchaus natürliche brennende Quellen gibt, in denen brennbares Erdgas im Wasser gelöst ist und bei Druckentlastung freigesetzt wird, zum Beispiel in West Virginia und Kentucky (USA) sowie in Aserbaidschan. Und schon 1976, also deutlich vor dem Beginn der Frackingaktivität in der betreffenden Region, hat die Colorado Division of Water festgestellt, dass auch dort das Wasser teilweise brennbare Gase enthält (Watts 2011, Ecomides 2011, Lingenhöhl 2011). Der Film hat ein weites Publikum erreicht und sicher zumindest in Deutschland die kritische Debatte über die unkonventionelle Gasförderung angeheizt.

Probleme beim Hydraulic Fracturing bereiten in erster Linie die Zusätze für die Fracfluide, von denen, wie bereits oben angesprochen, einige nicht in den freien Kontakt mit der Umwelt kommen sollten, da sie toxisch oder krebserregend sind. Und normalerweise sollte sich das auch vermeiden lassen, aber es gibt da ein paar problematische Stellen. Zum einen sind die Lagerstätten vielleicht durch große Gesteinspakete von den Grundwasserleitern getrennt, aber natürlich müssen, bevor man die dort unten lagernden Bodenschätze heben kann, erst einmal der Bohrer

und später die Förderrohre durch die oberen Schichten getrieben werden. Der erste kritische Punkt ist also die Abdichtung der Bohrung gegenüber den Grundwasserleitern in den oberen geologischen Stockwerken. Und beim Fracking bleibt es ja nicht bei einer einzigen Bohrung. Um die Rohstoffe ökonomisch sinnvoll auszubeuten, sind bei dieser Methode sehr viele Bohrungen nötig, da die Förderwirkung eines Bohrloches auf die direkte Umgebung des Loches begrenzt ist.

Zudem werden große Volumen an Wasser, zwischen 4,5 und 19 Millionen Litern, für das Fracken verbraucht. Und der Verbrauch steigt nochmals, wenn die Quellen nachgefrackt werden müssen, was häufig der Fall ist (Andrews 2010, Abdalla & Drohan 2010). Schon die Bereitstellung derartig großer Wassermengen kann zu erheblichen Problemen und Interessenskonflikten führen, besonders in Gebieten mit chronischem Wassermangel wie der Karoo in Südafrika (Urbina 2011). Nach dem Fracken muss das mit den Zusätzen versehene Wasser wieder aus der Bohrung gefördert und abtransportiert oder deponiert werden. Auch hierbei kann es in Kontakt mit der Umwelt kommen.

Wie groß ist die Gefahr einer Verunreinigung des Grundwassers beim Fracking wirklich? Im Prinzip sollte sich ein Kontakt der eingesetzten Frackfluide mit dem Grundwasser vermeiden lassen. Zum einen sind die gasführenden Schichten deutlich von den Grundwasserleitern entfernt, meist Hunderte oder mehr als 1000 Meter Gestein, darunter auch undurchlässige Schichten. Und die Bohrung wird in den grundwasserführenden Bereichen mit entsprechenden Abschottungen versehen. Dennoch haben Erfahrungen in den USA gezeigt, dass es immer zu Unfällen kommen kann. Wenn die Dichtigkeit der Bohrung nicht gewährleistet ist, kann durchaus Gas aus der Lagerstätte in das Grundwasser gelangen, wie eine Studie am Marcellus-Schiefer ergab (Tollefson 2013, Jackson et al. 2013). Das gilt besonders für die Phase in den 1990er- und frühen 2000er-Jahren, in denen sich eine Menge Firmen ohne entsprechendes Risiko- und Qualitätsmanagement an der Förderung beteiligten, scheint aber nach der oben angegebenen Studie noch immer ein ernstes Problem zu sein (Lingenhöhl 2011, Jackson et al. 2013). Für Deutschland mit seinen strengeren Umweltgesetzen verweist die Sprecherin von Exxon Mobil, Ritva Westendorf-Lahouse, auf über 300 unfallfreie Fracks in rund 50 Jahren (Nestler 2013).

Eine Hauptsorge besteht darin, dass eben durch das Fracking, also das gewaltsame Aufbrechen des Gesteins, erst die entsprechenden Pfade für die Kontamination des Grundwassers geschaffen werden. Das ist vergleichsweise unwahrscheinlich, denn die Länge der erzeugten Risse hängt unter anderem von der in das Gestein eingebrachten Energie ab. Der notwendige hydraulische Druck, um kilometerlange Klüfte zu erzeugen, kann mit den vorliegenden Techniken nicht erzeugt werden. Dem eigentlichen Frack werden sogenannte »Mini-« oder »Datafracks« vorgeschaltet, bei denen wichtige gesteinsmechanische Parameter für die Modellierung der Rissausbreitung ermittelt werden. Die längsten bekannten durch Fracking geöffneten aufwärtsgerichteten Brüche lagen bei 588 m im Barnett-Schiefer und 536 m im Marcellus-Schiefer, beide in den USA. Natürliche hydraulische Brüche können bis gut 1000 m aufwärts reichen (Davies et al. 2012). Eigentlich sind derartig lange vertikale Klüfte nicht erwünscht, da sich die Rissausbreitung im günstigsten Fall innerhalb der gasführenden Zielformation abspielen soll. Inwieweit die durch Fracking erzeugten Klüfte eine Verbindung mit natürlichen Klüften im Gestein bekommen können, ist umstritten. Die BGR geht davon aus, dass in diesem Fall kein Druck für das Fracking aufgebaut werden kann (BGR 2011). Ob diese Ansicht nicht angesichts unseres mangelnden Verständnisses unterirdischer Störungszonen vielleicht etwas optimistisch ist, bleibt fraglich.

Das Bundesamt für Geowissenschaften und Rohstoffe sieht zudem zumindest für Tight Gas in den Sandsteinen des Rotliegenden die Salze des darüber befindlichen Zechsteins als hydrologische und mechanische Barriere (Kosinowski et al. 2012). Für die stratigrafisch höher liegenden unkonventionellen Erdgasvorkommen im Posidonienschiefer (Jura) und des Wealden (Kreide) werden von der BGR Tonvorkommen des Jura, der Unterkreide und des Tertiär wie die Rupeltone des Paläogens (Tertiärs) als vergleichbare Barrieren angesehen (Kosinowski et al. 2012).

Zumindest für Norddeutschland kommt für die Migration der in den Fracfluiden vorhandenen Schadstoffe in Richtung Grundwasser noch ein weiteres Hindernis hinzu. Das Grundwasser hier ist vertikal in einen Süßwasserhorizont in Oberflächennähe und einen diesen unterlagernden Salzwasserhorizont untergliedert. Aufgrund des Dichteunterschieds von Süß- und Salzwasser kommt es dabei nicht zu einer nennenswerten Vermischung. Dies könnte durchaus die vertikale Ausbreitung der Fracfluide und tiefen Formationswässer hemmen, da diese ebenfalls hohe Salzgehalte aufweisen und damit eine höhere Dichte als das nutzbare oberflächennahe Grundwasser haben. In diesem Fall würden sie sich nur im Salzwasser ausbreiten (Kosinowski et al. 2012).

Bleibt die Frage, wohin mit den belasteten Fluiden nach dem erfolgten Fracking? Es fallen ja nicht nur die Fracfluide an, sondern auch normales Bohrwasser und eventuell belastete Laugen, die aus der Tiefe mitgefördert werden. Die letzten beiden kommen allerdings auch bei konventionellen Bohrungen vor und stellen damit keine Besonderheit des Hydraulic Fracturing dar. Der Wasserrückfluss kann auch gelöste Stoffe wie beispielsweise Benzole oder radioaktive Salze enthalten. Oft wird das Wasser in tiefe Gesteinsschichten verpresst. Die Wiederaufbereitung kann unter Umständen eine Möglichkeit darstellen, um die gefährlichen Stoffe aus dem Wasser abzutrennen und den Rest wieder zu verwenden. Allerdings sind viele kommunale Kläranlagen kaum auf die großen Mengen an Wasser und auf die darin enthaltenen Stoffe eingerichtet, was dann zu Problemen führen kann, wie Beispiele in Pennsylvania zeigen (Levy 2011). Hier können eventuell spezielle mobile Aufbereitungsanlagen abhelfen. Oder man verzichtet auf Wasser und steigt auf andere Fracfluide um. Eine mögliche Alternative wäre Propan (Fischer 2013).

Ein weiterer Punkt, der vielen Menschen Sorge bereitet, ist die Möglichkeit, dass durch Fracking Erdbeben ausgelöst werden. Denn im Prinzip stellt das Fracking nichts anderes dar, als künstlich ausgelöste Mikrobeben. Diese sind im Normalfall so schwach, dass sie ohne technische Hilfsmittel an der Erdoberfläche nicht spürbar sind. Aber mitunter kann es auch zu stärkeren Erschütterungen im Zusammenhang mit Fracking kommen. Besonders zwei Ereignisse vom Frühjahr 2011 im

Abb. 6.31 Karte der USA mit der Verbreitung von kohlenwasserstoffhaltigen Tonsteinen, aus denen per Fracking Gas und Öl gewonnen werden. Manche Becken enthalten mehrere entsprechende Schichten. Die wichtigsten Formationen sind rot eingezeichnet. Schieferöl kommt fast nur aus dem Bakken- und dem Eagle-Ford-Schiefer. Nach EIA, 2011.

englischen Blackpool mit den Magnituden 2,3 (1. April 2011) und 1,5 (27. Mai 2011) stehen im Zusammenhang mit Fracking und veranlassten die englischen Behörden zu der Auflage, dass die beteiligten Firmen die seimischen Aktivität in ihren Gebieten sehr genau zu beobachten haben (Department of Energy and Climate Change 2012, Vukomanovic 2011). Ähnliche Ereignisse fanden auch in anderen Regionen statt, so auch in Deutschland, etwa am 13. Februar ein Erdbeben mit der Magnitude 3,0 im Gebiet des Erdgasfeldes Neuenkirchen-Tewel. In diesem Gasfeld war der letzte Frack damals bereits rund zwei Jahre her. In diesem Fall wäre es durchaus möglich, dass das Beben nichts mit dem Fracking zu tun hat. Es darf nämlich nicht unterschlagen werden, dass auch die konventionelle Gas- und Ölförderung die Seismizität eines Gebiets deutlich erhöhen können, wenn die Lagerstätte geleert wird und sich dadurch die Spannungsverhältnisse im Gestein verändern. Im selben Gasfeld hatte es bereits 2004 ein Beben mit der Magnitude 4,5 gegeben (Schrammar 2012). Erdbeben der Magnitude 3 bis 4 sind zwar für Menschen wahrnehmbar, sie verursachen aber meist keine Schäden. Stärkere Beben infolge von Fracking schließen Experten aus (Arbeitskreis gesellschaftliche Akteure 2011). Manchmal sind dem Fracking zugeschriebene Erdbeben auf das Verpressen des verbrauchten Wassers zurückzuführen, wie es sich in Ohio gezeigt hat (Anonymus 2012). Untersuchungen im Bereich des Barnett-Schiefers in den USA haben ergeben, dass im Zeitraum von November 2009 bis September 2011 rund 67 Erschütterungen mit einer Magnitude von 1,5 und mehr stattfanden. Bei 24 von ihnen konnte das Epizentrum genauer lokalisiert werden und es lag in einem Umkreis von 3,2 km um eine Bohrung. Von den 161 Bohrlöchern im Gebiet einer Studie zeigten rund 90 % keine Seismizität (Frohlich 2012). Gefährdet sind besonders Bohrlöcher in Gesteinschichten, die einer ohnehin erhöhten Spannung unterliegen. Diese Spannung kann sich dann durch die menschlichen Aktivitäten leichter lösen. Auch hier liegt mit Sicherheit noch viel Forschungsbedarf vor.

Die USA (◘ Abb. 6.31) konnten unter dem derzeitigen Boom in Sachen unkonventioneller Erdgas- und Erdölförderung ihre Abhängigkeit von Energieimporten drastisch reduzieren, bis zu 83 % ihres Energiehungers konnten sie in den letzten Jahren aus eigenen Quellen bedienen. Die dortigen Gaspreise fielen dadurch teilweise sehr drastisch. Indirekt konnte auch Europa davon profitieren, weil beispielsweise der Importbedarf der USA von Flüssiggas aus Katar sank. Das führte dann dazu, dass bisher hier dominierende Versorger wie die russische Gazprom ihren Kunden mit Preisnachlässen entgegenkommen mussten (Tenbrock & Vorholz 2013).

Europa und speziell Deutschland sind im Hinblick auf Energierohstoffe stark von Importen abhängig. An gewinnbaren Schiefergasreserven geht die BGR von rund 1,3 Billionen Kubikmetern aus (Andruleit et al. 2012). Andere Schätzungen rechnen mit Mengen zwischen 0,7 und 2,3 Billionen Kubikmetern (Nestler 2013). Diese Werte liegen deutlich über den Mengen an konventionellen Erdgasressourcen von 0,15 Billionen Kubikmetern beziehungsweise Erdgasreserven von 0,146 Billionen Kubikmetern.

Während der amerikanische Präsident noch von Gasvorräten für die nächsten 100 Jahre schwärmt, ziehen einige dunkle Wolken am Horizont auf, welche die Aussicht ein wenig trüben. Und es sind nicht Umweltbedenken, welche hier eine Rolle spielen. So hat man aufgrund der zahllosen Bohrungen in einem der Fördergebiete, dem Marcellus-Schiefer, jetzt genauere Daten und es deutet sich an, dass hier wohl rund 42 % weniger Schiefergas als ursprünglich geplant förderbar sind, eventuell sogar nur ganze 10 % (Tenbrock & Vorholz 2013). Außerdem liefern in den USA nur wenige Felder den Hauptanteil des geförderten unkonventionellen Gases und Öls. Beim Schiefergas kommen 88 % aus sechs von landesweit 30 Lagerstätten. Beim Schieferöl sieht es noch einseitiger aus, zwei von 21 Vorkommen sorgen für 81 % der Förderung (Hughes 2013).

Ein Teil der Probleme ist auch durch den Erfolg der Förderung zu erklären. So sind die Gaspreise in den USA stark ge-

sunken, auf rund 4 $ je einer Million British Thermal Units (eine British Thermal Unit ist die Wärmeenergie, die benötigt wird, um ein britisches Pfund Wasser um ein Grad Fahrenheit zu erwärmen). Bei den anfallenden Förderkosten wäre ein Gewinn aber oft erst bei rund 8 $ möglich (Gärtner 2013, Tenbrock & Vorholz 2013). Vermutlich erklärt diese Diskrepanz auch die schwankenden Angaben über die förderbaren Reserven.

Die Schiefergasquellen erschöpfen sich sehr schnell. Typischerweise produzieren sie bereits nach drei Jahren 80–95 % weniger als zu Beginn. Oft fällt die Fördermenge innerhalb eines Jahres um 30–50 %. Daher müssen sehr viele Bohrungen niedergebracht werden, um die Fördermenge insgesamt konstant zu halten. Im Haynesville-Gasfeld (Arkansas, Louisiana und Texas) sind das gut 800 Bohrungen pro Jahr, jede zu Kosten von gut neun Millionen US-Dollar, nur um die Fördermenge auf dem Niveau von 2012 zu halten (Hughes 2013). In den USA stehen so rund 42 Milliarden US-Dollar für 7200 Bohrungen pro Jahr nur 33 Milliarden US-Dollar an Erlösen durch den Gasverkauf gegenüber (Hughes 2013). Dies und die fraglichen Vorräte setzen die Förderfirmen unter starken Druck, manche vergleichen den Boom beim Fracking bereits mit der Immobilienblase von 2008 (Gärtner 2013, Tenbrock & Vorholz 2013). Die IEA glaubt zumindest für Europa im Hinblick auf die unkonventionelle Gas- und Ölförderung nicht an einen größeren Boom (Uken 2013).

Das Thema Fracking wird uns mit großer Sicherheit noch eine Weile beschäftigen. Die Versuchung, auch die bislang ungenutzten Ressourcen zu erschließen, wird sicher in dem Maße zunehmen, wie die konventionellen zur Neige gehen. Und jede Preisrunde bei den Energierohstoffen wird die Frage dringlicher stellen. Die vermuteten Mengen sind beträchtlich. Weltweit geht die US Energy Information Administration von rund 207 Billionen Kubikmetern förderbarem Schiefergas aus (EIA 2013). Die BGR sieht dagegen 173,7 Billionen Kubikmeter an unkonventionellen Gasressourcen weltweit (Andruleit et al. 2012). Einige Länder wie die USA, aber auch China, Argentinien, Algerien, Südafrika, Mexiko, Australien und Russland besitzen die größten Ressourcen. Die Reihenfolge variiert nach verschiedenen Autoren aufgrund der nach wie vor lückenhaften Datenlage in vielen Bereichen der Welt. Deutschland mit seinen gut 1,3 Billionen Kubikmetern steht in den Ranglisten ungefähr auf Platz 20, Polen und Frankreich mit jeweils gut fünf Billionen Kubikmetern haben hier mehr Potenzial, ebenso die Ukraine. Diese Zahlen sollte man in Bezug auf den Verbrauch sowie die gesamten Gasressourcen und Gasreserven sehen. Der Verbrauch lag 2010 weltweit bei rund 3,2 Billionen Kubikmetern. Die weltweiten Gasressourcen (einschließlich Schiefergas und *tight gas*) lagen bei etwa 531 Billionen Kubikmetern, die Reserven bei 192 Billionen Kubikmetern (Andruleit et al. 2011).

Was die Risiken angeht, darf man nicht vergessen, dass auch die konventionelle Förderung von Energiequellen Risiken beinhaltet. Das fängt bei Erdbeben durch Kohleabbau an, die durchaus auch die Magnitude 4 erreichen können. Das Erdbeben von Saarwellingen im Jahr 2008 ist hierfür ein sehr gutes Beispiel (Anonymus 2008). Der Kohleabbau greift auch sehr weitreichend in den Grundwasserhaushalt der Region ein. Das Leerpumpen der Gruben senkt den Grundwasserspiegel. Die Verwitterung von Pyrit führt zur Bildung von Schwefelsäure und Freisetzung von Schwermetallen. Diese Stoffe können bei dem Wiederanstieg des Grundwassers eine deutliche Belastung ergeben. Ganz zu schweigen von dem Landschaftsverbrauch des Kohleabbaus durch Gruben, Tagebaue und Abraumhalden. Auch die konventionelle Öl- und Gasförderung sind nicht problemlos zu bewerkstelligen. Die Umweltgefahren durch die Förderung von Erdöl liegen auf der Hand, aber auch kleinere Erdbeben können durch die konventionelle Förderung von Erdöl und Erdgas ausgelöst werden. Besonders in den Niederlanden, jedoch auch in Niedersachsen sind mögliche Folgebeben von Erdgasförderungen bereits registriert worden, und das schon vor der Einführung der Frackingtechnologie beziehungsweise in Gebieten, wo diese nicht eingesetzt wird (Müller 2013, Mix 2012). Das liegt einfach daran, dass sich Spannungen aufbauen und entladen können, wenn man etwas aus der Erde entnimmt. Es kann dabei zu Setzungen kommen. Dafür reicht sogar schon die Entnahme von Grundwasser in tektonisch ohnehin unter Spannung stehenden Regionen aus, wie ein Ereignis in Südspanien gezeigt hat (dapd 2012).

Viele der Gefahren beim Einsatz von Fracking sind also im Bergbau und bei der Förderung von Rohstoffen nicht so neu und schon gar nicht ein Alleinstellungsmerkmal der Frackingtechnologie. Wenn man sich nach den Empfehlungen der Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe richtet und die in Deutschland ohnehin sehr hohen Umweltstandards einhält und überwacht, sollte das Risiko dieser Fördertechnologie beherrschbar sein (Ewen et al. 2011). Tektonisch aktive Regionen sollten ebenso ausgeschlossen sein wie Trinkwasser- und Heilquellenschutzgebiete sowie Gebiete mit durchlässigen Transportwegen, seien diese nun natürlich oder, etwa durch Bergbauaktivitäten, künstlich erzeugt. Auf jeden Fall erscheint es sinnvoller, die Technik vernünftig und unter Einhaltung aller Sicherheitsvorkehrungen einzusetzen, anstatt unter fragwürdigen Bedingungen gefördertes Gas zu importieren, was nur einen Export von Umweltverschmutzung und Gefahren bedeutet. Ob das Fracking dann konkurrenzfähig gegenüber konventionellem Gas ist, steht auf einem anderen Blatt.

6.8 Ölschiefer

Noch schwieriger ist die Nutzung von Muttergesteinen, die noch nicht das Ölfenster erreicht haben und deren organische Substanz noch als Kerogen vorliegt. Obwohl sie kein Öl enthalten und nicht unbedingt ein Schiefer sind, werden sie »Ölschiefer« genannt. Sie geben aber »synthetisches Öl« und Gas ab, wenn sie auf etwa 500 °C erhitzt werden (Pyrolyse). Es ist auch möglich, sie direkt zu verbrennen.

Es handelt sich um tonig-mergelige Sedimente oder minderwertige Sapropelkohlen mit einem Kerogengehalt zwischen 4 und 50 %, relativ häufig von Typ 1. Daraus können theoretisch 40–600 l Öl pro Tonne Gestein gewonnen werden – ohne den hohen Energiebedarf des Erhitzens zu berücksichtigen. Tatsächlich ist nur ein Bruchteil gewinnbar. Wirtschaftlich ist das nur selten, was sich natürlich bei einem weiter steigenden Ölpreis ändern könnte. Abgelagert wurde das Gestein in großen Seen

(z. B. im Eozän die Green-River-Formation in den USA), in seichten Schelfmeeren (z. B. der »Kukersit« in Estland im Ordovizium), am Rand von Sümpfen in Kohlebecken (Fushun, China) und in kleiner Menge in Kraterseen von Vulkanen und in Maren (Grube Messel bei Darmstadt).

Die Grube Messel zählt zu den berühmtesten Fossilienfundstellen der Welt. Unzählige Tiere aus dem Eozän wurden hier gefunden, die so gut erhalten sind, dass zum Teil noch die Weichteile von Säugetieren und die Farben von Insektenflügeln erkennbar sind. Der Ölschiefer wurde früher zur Ölgewinnung abgebaut, dabei sind sicherlich viele erstklassige Fossilien verbrannt.

Der Abbau im Tagebau und das direkte Verbrennen in einem Kraftwerk ist die energetisch günstigste Verwendung. Die Rückstände bilden zudem einen guten Rohstoff für die Zementproduktion. Estland deckt damit 90 % des Strombedarfs, in keinem anderen Land ist das von Bedeutung. In Deutschland nutzt das Zementwerk Dotternhausen am Rand der Schwäbischen Alb Ölschiefer intern zur Stromgewinnung und erzeugt anschließend mit dem gebrannten Ölschiefer Zement.

Zur Gewinnung von Öl wird der abgebaute Ölschiefer in einer Retorte erhitzt. Im großen Stil wird das nur in Estland und in China gemacht, wobei in China vor allem ein Ölschiefer genutzt wird, der in einem großen Kohletagebau über einem mächtigen Kohleflöz liegt und daher sowieso abgebaut wird. In einigen anderen Ländern wird wegen des hohen Ölpreises exploriert und über einen Einstieg oder einen Ausbau der Kapazitäten nachgedacht.

Es wurden auch verschiedene *In-situ*-Methoden entwickelt, bei denen der Ölschiefer unterirdisch über Jahre hinweg erhitzt wird, elektrisch oder durch heiße Gase. Danach kann das Öl mit Fracking gefördert werden, auch dort, wo der Abbau im Tagebau nicht möglich ist. Pilotanlagen haben gezeigt, dass dies möglich ist, die gewonnene Energie ist größer als die aufgewendete. Es würde sich aber erst bei einem deutlich höheren Ölpreis lohnen und ist nicht gerade umweltfreundlich.

In den USA gibt es drei Formationen, die alle einen theoretischen Ölgehalt haben, der jeweils der weltweiten Menge an konventionellen Ölressourcen entspricht. Das sind Ölschiefer aus der Kreidezeit im Piceance-Becken (Colorado), aus dem Eozän in der Green-River-Formation (Colorado, Wyoming, Utah) und aus dem Paläogen im Uintah-Becken (Utah). Ob hier jemals nennenswerte Mengen an Öl gewonnen werden, ist trotzdem fraglich. Weitere Vorkommen gibt es in Russland, Brasilien, Kongo, Marokko, Jordanien und vielen weiteren Ländern.

6.9 Teersand, Schweröl

Die Teersande (auch Ölsand genannt) im östlichen Vorland der Rocky Mountains (Alberta) machen Kanada derzeit immerhin zum sechstgrößten Ölproduzenten der Welt. Die Athabasca-Teersande sind mit Abstand das weltgrößte Vorkommen von Bitumen, in der Umgebung gibt es noch mehrere kleinere, wie Peace River und Cold Lake. Es geht um eine Fläche von 141 000 km^2. Selbst wenn nur 10 % als förderbar gelten, sind das 174,5 Milliarden Barrel – fast das Doppelte von Ghawar, dem größten konventionellen Ölfeld der Welt.

Die Vorkommen von Schweröl im Orinoco-Gürtel in Venezuela liegen in einer ähnlichen Größenordnung – die Gesamtmenge ist etwas kleiner, der förderbare Anteil wird deutlich höher angenommen. Die Abschätzungen der förderbaren Menge wurden immer wieder nach oben korrigiert. 2009 gab der USGS unglaubliche 513 Milliarden Barrel an – fast das Doppelte der sicher bekannten Ölressourcen von Saudi-Arabien. Dabei geht es um ein 300 km langes, bis zu 100 km breites Gebiet, das dem Lauf des namensgebenden Flusses folgt. Genau genommen handelt es sich überwiegend um sehr schweres Öl, also schwerer als Wasser.

Schweröl bis **Bitumen** (Asphalt) ist ein kontinuierliches Spektrum mit fließenden Übergängen (im Gegensatz zu den zäh fließenden Substanzen). Die Abgrenzung der Begriffe ist nicht klar definiert.

Im Vergleich dazu kleinere, aber noch immer gewaltige Vorkommen von Schweröl und Bitumen finden sich weltweit, beispielsweise in Kalifornien, entlang der Anden, im Nahen Osten und im Kaspischen Becken, in der Republik Kongo (Brazzaville), in Ostsibirien und in China. Insgesamt sind die Reserven deutlich größer als von konventionellem Öl, selbst wenn die bisherige kumulative Förderung eingerechnet wird. Allerdings haben solche unkonventionellen Öle den Nachteil, dass sie sich nur schwer fördern, transportieren und verarbeiten lassen. Sie haben nicht nur eine sehr hohe Dichte, sondern sind vor allem extrem zähflüssig: Das Spektrum reicht von so ähnlich wie Honig bis hin zu festem Asphalt. Das liegt daran, dass sie fast nur aus sehr großen Molekülen bestehen. Außerdem ist der Gehalt an Schwermetallen wie Nickel und Vanadium sowie an Schwefel, Stickstoff und Sauerstoff deutlich erhöht. Der Gehalt an Wasserstoff ist hingegen deutlich niedriger als in normalem Rohöl.

Diese Substanzen sind, wie bereits ausführlich beschrieben (▶ Abschn. 6.3), durch Degradation von normalem Rohöl entstanden, insbesondere durch Mikroorganismen (Biodegradation), weil das Öl, statt in einer tiefen Falle zu bleiben, in ein seichtes Reservoir migriert ist. Die größten Vorkommen von Schweröl und Teersand befinden sich jeweils am äußeren Rand von Becken im Vorland eines Gebirges (Head et al 2003, Jacome et al. 2003, Hein 2006). Im Fall der Athabasca-Teersande geht es um die laramidische Gebirgsbildung der Rocky Mountains (späte Kreide, frühes Tertiär), im Fall des Orinoco-Gürtels um die Cordillera de la Costa, das entlang der Karibikküste verlaufende nordöstliche Ende der Anden. Während der Gebirgsbildung hat ein Muttergestein im tiefsten Teil des Vorlandbeckens das Ölfenster erreicht, das Öl migrierte unter einem dichten Horizont bis ans andere Ende des Beckens (◘ Abb. 6.32) und blieb in geringer Tiefe in einem noch unverfestigten Sandstein stecken (in Venezuela ist unterwegs immerhin ein kleinerer Teil in konventionellen Fallen geblieben).

Ist die Überdeckung der betreffenden Schicht gering, wird sie am einfachsten im Tagebau gewonnen. Das ist am Nordrand des Athabasca-Beckens der Fall, wo sich nur ein torfreicher Boden und weiche Sedimente über dem Teersand befinden. Wo bisher

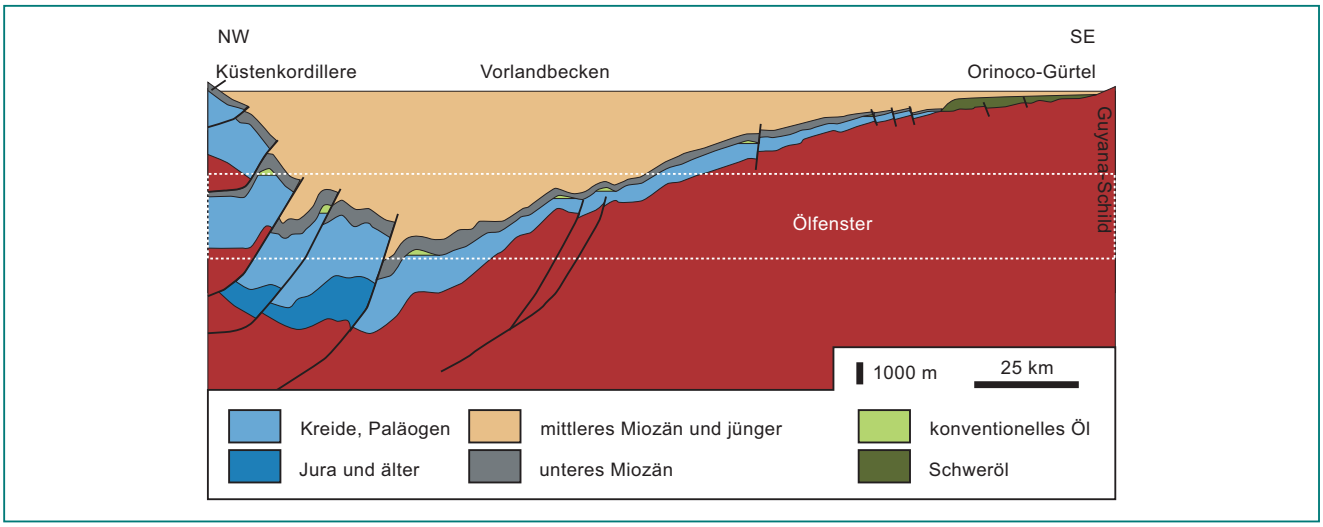


Abb. 6.32 Schematischer Schnitt durch das Vorlandbecken der Cordillera de la Costa (Kollision zwischen Südamerika und der Karibischen Platte) mit dem Orinoco-Gürtel (Venezula). Das von den Muttergesteinen (Kreide und älter) im tiefen Bereich des Beckens freigesetzte Öl ist nur zum Teil in konventionellen Fallen geblieben, ein großer Teil ist bis an den äußeren Rand des Beckens in lockere Sandsteine migriert und dort zu Schweröl degradiert. Nach Jacome et al. 2003.

ein ursprünglicher borealer Nadelwald wuchs, sind großflächige Tagebaue entstanden (Johnson 2012; ◘ Abb. 6.33). Der Teersand wird mit Baggern auf große Muldenkipper geladen, die das grobe Material zu einem Brecher bringen. Das Ergebnis wird mit Wasser aufgeschlämmt. In großen Becken werden Sand, Bitumen und Wasser getrennt, der Sand wird dann in Tailing-Seen sedimentiert. Durchschnittlich ergibt eine Tonne Ölsand nur ein halbes Barrel Öl.

Weiter südlich ist die Überdeckung zu groß, aber man hat eine Methode entwickelt, um die Förderung mit Bohrungen möglich zu machen. Dazu werden zwei Bohrungen abgeteuft, die in der betreffenden Schicht über Hunderte Meter horizontal verlaufen und sich im Abstand von wenigen Metern übereinander befinden. Durch die obere Bohrung wird dann überhitzter Dampf injiziert, der das Bitumen so weit erhitzt, dass es fließfähig wird und der Schwerkraft folgend zur unteren Bohrung strömt. Nun kann eine heiße Emulsion aus kondensiertem Wasser und Bitumen an die Oberfläche gepumpt werden. Nach der Trennung wird das Wasser erneut zur Dampferzeugung verwendet. Das Verfahren wird Steam Assisted Gravity Drainage (SAGD) genannt. Die Ausbeute ist mit bis zu 60 % sehr hoch, allerdings sind das auch die Anforderungen an das Material und vor allem der Energiebedarf für die Dampferzeugung. Pro Barrel Bitumen müssen zwei bis drei Barrel Wasser verdampft werden.

Die Schweröle im Orinoco-Gürtel sind zum Teil einfacher zu fördern. Zum einen ist ihre Viskosität nicht ganz so hoch, zum anderen befinden sie sich in so großer Tiefe, dass sie bereits warm sind. Hier werden horizontale Bohrungen abgeteuft, in die das Schweröl von selbst fließt. Allerdings sind spezielle Pumpen notwendig, um die zähe Masse zu heben. Die Ausbeute beträgt auf diese Weise aber nur 15 % des vorhandenen Öls (die oben genannte Schätzung des USGS geht von teureren Methoden und einer Ausbeute von 45 % aus). In Kanada gibt es südlich der Athabasca-Teersande ebenfalls einen Gürtel mit Schwerölen. Bei diesen hat sich ein Bohrverfahren durchgesetzt, bei dem man nicht wie normalerweise versucht, mit einem Filter das Eindringen von Sand in das Bohrloch zu verhindern, sondern mit speziellen Pumpen bewusst eine Mischung aus Schweröl und Sand an die Oberfläche pumpt (*cold heavy oil production with sand*, CHOPS).

Abb. 6.33 Abbau der Athabasca-Teersande bei Fort McMurray, Alberta (Kanada). © dan_prat / iStockphoto.

Nach der Förderung hat man das nächste Problem, denn Schweröl und Bitumen lassen sich weder durch eine Pipeline pumpen noch in einer normalen Raffinerie verarbeiten. Immerhin ist es möglich, die zähe Masse mit Naphta oder Gaskondensat zu verdünnen und dann durch eine Pipeline zu schicken. Die Verdünnung wird am anderen Ende abdestilliert und durch eine zweite Pipeline zurückgeschickt.

Der nächste Schritt ist die Aufwertung zu synthetischem Rohöl (*synthetic crude oil*) durch Cracken der großen Moleküle, was bei Bitumen noch deutlich aufwendiger ist als bei Schweröl und sehr viel Energie verbraucht. Es gibt zwei mögliche Wege. Beim Verkoken wird nur ein Teil zu kleineren Kohlenwasserstoffmolekülen gecrackt, während eine feste Substanz übrig bleibt, Petrolkoks. Dieser besteht fast nur aus Kohlenstoff und hat in diesem Fall einen hohen Schwefelgehalt. Die andere Möglichkeit ist das thermische Cracken bei Anwesenheit von Wasserstoff. Das ist aufwendiger, dafür ist die Ausbeute an flüssigen Kohlenwasserstoffen wesentlich höher. Der Wasserstoff wird vorher aus Methan produziert. Das schwefelreiche synthetische Öl muss noch entschwefelt werden, dabei fallen enorme Mengen an elementarem Schwefel an – mehr als sich verkaufen ließe. Immerhin hat man nun ein synthetisches Rohöl, das mit den hochwertigsten Rohölen mithalten kann. Der Abbau der kanadischen Teersande und die Aufwertung sind nicht gerade umweltfreundlich, zugleich aber auch ziemlich teuer. Die laufenden Kosten betragen etwa 70 $ pro Barrel, es lohnt sich also nur, wenn der Ölpreis sehr hoch ist.

Abb. 6.34 Brennendes Methanhydrat. © J. Pinkston und L. Stern, USGS.

6.10 Methanhydrate

Brennbares Eis (Abb. 6.34), das klingt verrückt, aber nichts anderes ist Methanhydrat. Es handelt sich um eine feste, nur bei kühler Temperatur und erhöhtem Druck stabile Substanz aus Wasser und Methan, die etwa die Zusammensetzung $CH_4 \cdot 5{,}75\ H_2O$ hat. Bekanntlich hat Eis eine geringere Dichte als Wasser, was daran liegt, dass Wassermoleküle Dipole sind, die im Eis zu einem sehr weitmaschigen Kristallgitter angeordnet werden, welches durch Wasserstoffbrückenbindungen zusammengehalten wird. In die großen »Käfige« dazwischen passt ein Methanmolekül, das nicht mit Bindungen an der Struktur beteiligt ist (Sloan & Koh 2007). Bei solchen Strukturen spricht man auch von Clathraten, was man als »im Käfig gefangen« übersetzten kann. Andere Gase können ebenfalls Clathrate bilden, so gibt es auch Gashydrate mit Ethan, Propan, Kohlendioxid oder Stickstoff. Drei unterschiedliche Strukturen mit verschieden großen Käfigen sind bekannt (I, II und H). In der Natur vorkommende Gashydrate enthalten in der Regel fast ausschließlich Methan, bei einem kubischen Kristallgitter (Struktur I). Taut man einen Kubikmeter Methanhydrat auf, erhält man 164 m^3 gasförmiges Methan und 0,8 m^3 Wasser.

Die Stabilitätsbedingungen von Methanhydrat (Abb. 6.35) sind in den Sedimenten von Ozeanen weltweit gegeben, wenn die Wassersäule darüber mindestens 300–500 m (je nach Temperatur) beträgt. Nach unten ist die Stabilitätszone durch die steigende Temperatur begrenzt. Bei 500 m Wassertiefe geht es daher nur um die alleroberste Sedimentschicht, aber mit zunehmender Wassertiefe wird auch die Stabilitätszone mächtiger, bei 2000 m sind es mehrere Hundert Meter (abhängig vom geothermischen Gradienten). Entsprechend sind große Mengen an Methanhydraten in den tiefen Bereichen der in die Tiefsee abfallenden Kontinentalhänge enthalten, aber natürlich nur dort, wo das notwendige Methan hinzukommt. Sie befinden sich vor allem in Gesteinsporen, etwa in unverfestigtem Sand, aber auch in Rissen (Cook et a. 2008). In den Polarregionen bilden sich Methanhydrate auch bei flachem Wasser und auf Kontinenten, im Permafrost in einer 300–500 m mächtigen Zone, die vom unteren Teil des gefrorenen Bodens bis in die Sedimente reicht. Größere Vorkommen gibt es vor allem in Nordsibirien, Nordkanada und Nordalaska. 99 % aller Methanhydrate dürften sich aber an den Kontinentalhängen befinden. Dabei handelt es sich um enorme Mengen – die Schätzungen variieren um mehrere Größenordnungen, es dürfte hier aber weitaus mehr Kohlenstoff gebunden sein als in Kohle, Öl und Gas zusammen. Allerdings ist nur ein winziger Teil potenziell förderbar. Die Kohlenstoffisotope zeigen, dass es sich fast immer um biogenes Methan handelt, freigesetzt von anoxischen methanogenen Mikroorganismen, die im Sediment leben (Kvenvolden 1995). Manchmal haben wir es stattdessen mit aus der Tiefe aufsteigendem Erdgas beziehungsweise einer Mischung zu tun.

Schon seit einiger Zeit werden Methanhydrate als potenzielle Energiequelle diskutiert und mehrere Länder haben probeweise den Abbau versucht. Dieser ist aber selbst bei den kontinentalen Vorkommen aufwendig (Ruppel 2011) und derzeit

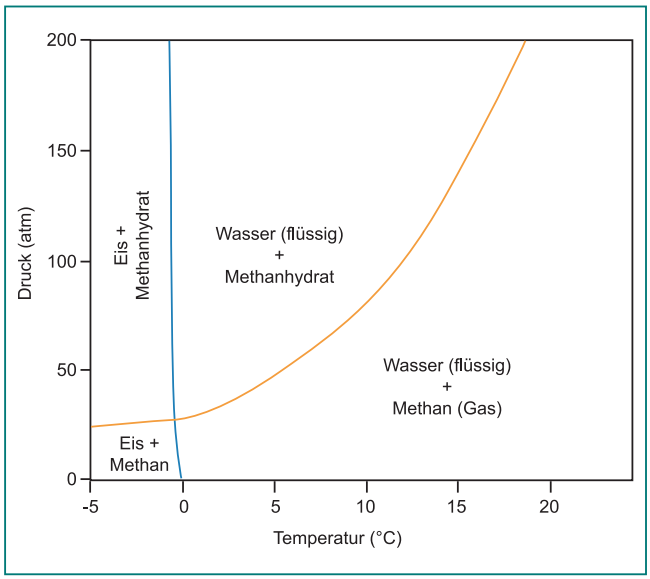


Abb. 6.35 Phasendiagramm für das System H_2O-CH_4. Methanhydrate sind oberhalb der orangefarbenen Kurve stabil.

nicht ökonomisch. An einer Bohrung kann man sie auftauen, indem man durch Injizieren von Dampf die Temperatur erhöht oder durch Pumpen den Porendruck verringert. Das ist aber sehr energie- und zeitaufwendig, da das Auftauen stark endotherm ist und zugleich das freigesetzte Methan den Druck wieder erhöht. Außerdem ist es nicht einfach zu gewährleisten, dass das Methan im Rohr landet und nicht in der Atmosphäre. Eine interessante neue Methode ist das Einpumpen von CO_2, das in den Clathraten Methan ersetzt, ohne dass diese aufgetaut werden. Auf diese Weise könnte man Methan gewinnen und gleichzeitig das Treibhausgas Kohlendioxid entsorgen.

Statt als Energiequelle werden Methanhydrate aber meist eher als Problem wahrgenommen. Das betrifft auch konventionelle Ölbohrungen in der Tiefsee, bei denen man versucht, Sedimente mit hohen Gehalten nicht zu durchbohren. Man fürchtet, dass die Bohrung oder die spätere Förderung lokal zu einem Auftauen führen könnte und das Gas das Bohrgestänge oder Casing beschädigt oder freigesetzt wird (Hovland & Gudmestad 2001). Es wird auch vermutet, dass ein massenhafter Austritt von Methan – als Bläschen oder als einzige riesige Blase – ganze Schiffe oder Bohrplattformen versenken könnte (May & Monaghan 2003). Das könnte der Grund dafür sein, dass hin und wieder Schiffe mysteriös verschwinden, beispielsweise im »Bermudadreieck« im westlichen Atlantik. In kalten Regionen sind Methanhydrate auch in Pipelines als Problem bekannt: Sie bilden sich bei tiefer Temperatur, wenn das Gas nicht völlig wasserfrei ist, und verstopfen dann das Rohr.

Weitaus umfangreicher ist die Diskussion um Methanhydrate im Zusammenhang mit dem Treibhausklima. Da Methan als Treibhausgas 25-mal so wirksam ist wie Kohlendioxid, könnte das Auftauen der Methanhydrate den Klimawandel wesentlich verstärken. Hier wird vermutet, dass es nach Überschreiten eines Kipppunktes zu einem sich selbst verstärkenden Prozess mit immer stärkerer Erwärmung kommt. Problematisch wären hier vor allem die Vorkommen der Dauerfrostböden. Im Fall der Tiefsee ist relativ wahrscheinlich, dass fast alles entgaste Methan beim Aufstieg durch das Wasser von Lebewesen zu Kohlendioxid oxidiert wird (Ruppel 2011), das wenigstens als Treibhausgas weniger effektiv ist. Das Ergebnis wäre aber auch ein saureres und sauerstoffarmes Meer, was die Lebensbedingungen vieler Lebewesen einschränkt, außerdem nähmen die Ozeane dann langsamer CO_2 aus der Atmosphäre auf.

Methanhydrate spielen möglicherweise bei großen Rutschungen an den Kontinentalhängen eine Rolle, die wiederum Tsunamis auslösen können. Bekanntestes Beispiel sind die riesigen Storraga-Rutschungen im Atlantik vor Norwegen, die vor 8000 Jahren im Nordatlantik einen gewaltigen Tsunami auslösten. Der Grund ist noch umstritten (Mienert et al. 2005, Brown et al. 2006), denkbar wäre, dass der Hang durch ein Auftauen der Methanhydrate instabil wurde oder dass der Hang entlang einer gasreichen Schicht an der Basis der Stabilitätszone von Methanhydraten abrutschte. Eventuell kam es erst durch die Druckentlastung während des Abrutschens zu einem Auftauen, was die Rutschung verstärkt hat. Andere Forscher glauben, dass Methanhydrate höchstens eine untergeordnete Rolle gespielt haben, und halten ein Erdbeben für den Auslöser. Diese Diskussion ist natürlich auch im Zusammenhang mit einer Förderung relevant, auch hier befürchten kritische Stimmen, dass Hangrutschungen ausgelöst werden könnten.

Literatur

Abdalla, C. und J. Drohan, 2010. Water withdrawals for development of Marcellus Shale Gas in Pennsylvania. Penn State Cooperative Extension.

Abidin, A. Z., T. Puspasari und W. A. Nugroho, 2012. Polymers for Enhanced Oil Recovery Technology. Procedia Chemistry 4, 11–16.

Ahlbrandt, T. S., R. M. Pollastro, T. R. Klett, C. J. Schenk, S. J. Lindquist und J. E. Fox, 2000. Region 2 assessment summary – middle east and north africa. In: U.S. Geological Survey World petroleum assessment 2000 – description and results. U.S. Geological Survey Digital Data Series 60.

Aitken, C. M., D. M. Jones und S. R. Larter, 2004. Anaerobic hydrocarbon biodegradation in deep subsurface oil reservoirs. Nature 431, 291–294.

Alsharhan, A. S., 1989. Petroleum geology of the United Arab Emirates. Journal of Petroleum Geology 12, 253–288.

Andrews, A., 2010. Unconventional gas shales: Development, technology, and policy issues. Diane Publishing.

Andruleit, H., H. G. Babies, J. Meßner, S. Rehder, M. Schauer und S. Schmidt. 2011. Reserven, Ressourcen und Verfügbarkeit von Energierohstoffen 2011. Deutsche Rohstoffagentur (DERA) in der Bundesanstalt für Geologie und Rohstoffe.

Andruleit, H., H. G. Babies, A. Bahr, J. Kus, J. Meßner, M. Schauer, 2012. Energiestudie 2012. Reserven, Ressourcen und Verfügbarkeit von Energierohstoffen. Deutsche Rohstoffagentur in der Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe.

Andruleit, H., A. Bahr, C. Bönnemann, J. Erbacher, D. Franke, J. P. Gerling, N. Gestermann, T. Himmelsbach, M. Kosinowski, S. Krug, R. Pierau, T. Pletsch, U. Rogalla, S. Schlömer und NiKo-Projekt-Team, 2012. Abschätzung des Erdgaspotenzials aus dichten Tongesteinen (Schiefergas) in Deutschland. Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe.

Anonymus, 2008. Saarland: Kohleabbau löst Erdbeben mit Stärke 4,0 aus. Spiegel Online, 24.2.2008. http://www.spiegel.de/panorama/

saarland-kohleabbau-loest-erdbeben-mit-staerke-4-0-aus-a-537345.html.
Anonymus, 2010. Plumbing the depths. The Economist, 6. März 2010.
Anonymus, 2011. In deep waters. Brazil's offshore oil. The Economist, 3. Februar 2011.
Anonymus 2012. Ohio quakes probably triggered by waste disposal well, say seismologists. Lamont-Doherty Earth Observatory. 01.06.2012. http://www.ldeo.columbia.edu/news-events/seismologists-link-ohio-earthquakes-waste-disposal-wells.
Arbeitskreis gesellschaftliche Akteure. 2011. Fracking und seismische Ereignisse – Erdbeben und Fracking. Fracking, Erdgassuche in Deutschland. 12.09.2011. http://dialog-erdgasundfrac.de/fracking-und-seismische-ereignisse-erdbeben-und-fracking.
Bennett, B., M. Fustic, P. Farrimond, H. Huang und S. R. Larter, 2006. 25-Norhopanes: Formation during biodegradation of petroleum in the subsurface. Organic Geochemistry 37, 787–797.
BGR, 2011. Faktenblatt »Fracking«.
Bjørlykke, K., 2011. Petroleum Geoscience. Springer, Heidelberg.
Brown, H. E., W. S. Holbrook, M. J. Hornbach und J. Nealon, 2006. Slide structure and role of gas hydrate at the northern boundary of the Storegga Slide, offshore Norway. Marine Geology 220, 179-186.
Bull, S., J. Cartwright und M. Huuse, 2009. A review of kinematic indicators from mass-transport complexes using 3D seismic data. Marine and Petroleum Geology 26, 1132–1151.
Campbell, C., 1989. Oil price leap in the early nineties. Noroil, Kingston-upon-Thames.
Cook, A. E., D. Goldberg und R. L. Kleinberg. Fracture-controlled gas hydrate systems in the northern Gulf of Mexico, 2008. Marine and Petroleum Geology 25, 932–941.
Cramer, B. und H. Andruleit (Hrsg.), 2009. Energierohstoffe 2009. Reserven, Ressourcen und Verfügbarkeit. Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (BGR).
dapd. 2012. Wasserentnahme war schuld an Erdbeben in Spanien. http://de.nachrichten.yahoo.com/wasserentnahme-war-schuld-erdbeben-spanien-061419737.html.
Davies, R. J., S. A. Mathias, J. Moss, S. Hustoft und L. Newport, 2012. Hydraulic Fractures: How Far Can They Go? Marine and Petroleum Geology 37, 1–6.
Department of Energy and Climate Change, 2012. The unconventional hydrocarbon resources of Britain's onshore basins – shale gas.
Diessel, C. F. K., 1992. Coal-bearing depositional systems. Springer, Heidelberg.
Dolfing, J., S. R. Larter und I. M. Head. Thermodynamic constraints on methanogenic crude oil biodegradation, 2008. The ISME Journal 2, 442–452.
Ecomides, M., 2011. Don't be swayed by faucets on fire and other anti-fracking propaganda. Forbes. 07.03.2011. http://www.forbes.com/sites/greatspeculations/2011/03/07/dont-be-swayed-by-faucets-on-fire-and-other-anti-fracking-propaganda/.
EIA, 2011. Lower 48 states shale plays (Karte). http://www.eia.gov/oil_gas/rpd/shale_gas.jpg (abgerufen 10.06.2013).
EIA, 2013. Analysis & Projections. Technically Recoverable Shale Oil and Shale Gas Resources: An Assessment of 137 Shale Formations in 41 Countries Outside the United States. Accessed 18.06.2013. http://www.eia.gov/analysis/studies/worldshalegas/.
Ewen, C., D. Borchardt, S. Richter, and R. Hammerbacher, 2011. Risikostudie Fracking-Sicherheit und Umweltverträglichkeit der Fracking-Technologie für die Erdgasgewinnung aus unkonventionellen Quellen (Übersichtsfassung), 2011.
Fallgren, P. H., S. Jin, C. Zeng, Z. Ren, A. Lu und P. J. S. Colberg, 2013. Comparison of coal rank for enhanced biogenic natural gas production . International Journal of Coal Geology. (Published online).
Fischer, L., 2013. Fracking ohne Wasser - Die umweltfreundliche Option? Fischblog. Accessed 14.01.2013. http://www.scilogs.de/wblogs/blog/fischblog/technik/2013-01-14/fracking-ohne-wasser-die-umweltfreundliche-option.
Foustoukos, D. I. und W. E. Seyfried Jr., 2004. Hydrocarbons in hydrothermal vent fluids: The role of chromium-bearing catalysts. Science 304, 1002–1005.
Fox, J. E. und T. S. Ahlbrandt, 2002. Petroleum geology and total petroleum systems of the Widyan Basin and Interior Platform of Saudi Arabia and Iraq. U.S. Geological Survey Bulletin 2202–E.
Frohlich, C., 2012. Two-year survey comparing earthquake activity and injection-well locations in the Barnett Shale, Texas. Proceedings of the National Academy of Sciences (August 6). doi:10.1073/pnas.1207728109. http://www.pnas.org/content/early/2012/07/30/1207728109.abstract.
Gärtner, M. 2013. Fracking: Amerikas Schiefergas-Boom droht jähes Ende. Manager Magazin. 13.05.2013. http://www.manager-magazin.de/unternehmen/artikel/0,2828,899442,00.html.
Glasby, G. P., 2006. Abiogenic origin of hydrocarbons: An historical overview. Resource Geology 56, 85–98.
Gluyas, J. und R. Swarbrick, 2004. Petroleum Geoscience. Blackwell Publishing, Malden, Massachussetts.
Grajales-Nishimura, J. M., E. Cedillo-Pardo, C. Rosales-Domínguez, D. J. Morán-Zenteno, W. Alvarez, P. Claeys, J. Ruíz-Morales, J. García-Hernández, P. Padilla-Avila und A. Sánchez Ríos, 2000. Chicxulub impact: The origin of reservoir and seal facies in the southeastern Mexico oil fields. Geology 28, 307–310.
Gruber, W. und R. F. Sachsenhofer, 2001. Coal deposition in the Noric Depression (Eastern Alps): raised and low-lying mires in Miocene pull-apart basins. International Journal of Coal Geology 48, 89–114.
Hallmann, C., L. Schwark und K. Grice, 2008. Community dynamics of anaerobic bacteria in deep petroleum reservoirs. Nature Geoscience 1, 588–591.
Han, D. K., C. Z. Yang, Z. Q. Zhang, Z. H. Lou und Y. I. Chang, 1999. Recent development of enhanced oil recovery in China. Journal of Petroleum Science and Engineering 22, 181–188.
Head, I. M., D. M. Jones und S. R. Larter, 2003. Biological activity in the deep subsurface and the origin of heavy oil. Nature 426, 344-352.
Hein, F. J., 2006. Heavy oil and oil (tar) sands in North America: An overview & summary of contributions. Natural Resources Research 15, 67-84.
Heydari, E. und W. J. Wade, 2002. Massive recrystallization of low-Mg calcite at high temperatures in hydrocarbon source rocks: Implications for organic acids as factors in diagenesis. AAPG Bulletin 86, 1285–1303.
Hovland, M. und O. T. Gudmestad, 2001. Potential influence of gas hydrates on seabed installations. In: C. K. Paull und W. Dillon (Hrsg.), natural gas hydrates; occurrence, distribution and detection. American Geophysical Union Monograph 124, 307–315.
Hower, J. C. und R. A. Gayer, 2002. Mechanisms of coal metamorphism: case studies from Paleozoic coalfields. International Journal of Coal Geology 50, 215–245.
Hughes, J. D. 2013. Rohstoffe: Schiefergas im Realitätstest. Spektrum.de. Accessed 07.03.2013. http://www.spektrum.de/alias/rohstoffe/schiefergas-im-realitaetstest/1185968.
Hunt, J. M., 1995. Petroleum Geochemistry and Geology. Freeman & Co, New York.
Jackson, R. B., A. Vengosh, T. H. Darrah, N. R. Warner, A. Down, R. J. Poreda, S. G. Osborn, K. Zhao und J. D. Karr. 2013. Increased stray gas abundance in a subset of drinking water wells near Marcellus shale gas extraction. Proceedings of the National Academy of Sciences. doi:10.1073/pnas.1221635110. http://www.pnas.org/content/early/2013/06/19/1221635110.abstract.
Jacome, M. I., N. Kusznir, F. Audemard und S. Flint, 2003, Tectono-stratigraphic evolution of the Maturin foreland basin – Eastern Venezuela. In: C. Bartolini, R. T. Buffler und J. Blickwede (Hrsg.). The Circum-Gulf of Mexico and the Caribbean – Hydrocarbon habitats, basin formation, and plate tectonics: American Association of Petroleum Geologists Memoir 79, 735–749.

Janocko, M., W. Nemec, S. Henriksen und M. Warchol, 2013. The diversity of deep-water sinuous channel belts and slope valley-fill complexes. Marine and Petroleum Geology 41, 7–34.
Johnson, R., 2012. Canadian Oil Sands Flyover. Business Insider, http://www.businessinsider.com/canadian-oil-sands-flyover-2012-5.
Johnson, E. A., S. Liu und Y. Zhang, 1989. Depositional environments and tectonic controls on the coal-bearing Lower to Middle Jurassic Yan'an Formation, southern Ordos Basin, China. Geology 17, 1123–1126.
Jones, D. M., I. M. Head, N. D. Gray, J. J. Adams, A. K. Rowan, C. M. Aitken, B. Bennett, H. Huang, A. Brown, B. F. J. Bowler, T. Oldenburg, M. Erdmann und S. R. Larter, 2008. Crude-oil biodegradation via methanogenesis in subsurface petroleum reservoirs. Nature 451, 176–181.
Klemme, H. D. und G. F. Ulmishek, 1991. Effective petroleum source rocks of the World: Stratigraphic distribution and controlling depositional factors. AAPG Bulletin 75, 1809–1851.
Kosinowski, M., U. Berner, D. Franke, C. Gaedicke, P. Gerling, T. Himmelsbach, R. Jatho, et al. 2012. Stellungnahme der Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe zum Gutachten des Umweltbundesamtes (UBA) »Umweltauswirkungen von Fracking bei der Aufsuchung und Gewinnung von Erdgas aus unkonventionellen Lagerstätten – Risikobewertung, Handlungsempfehlungen und Evaluierung bestehender rechtlicher Regelungen und Verwaltungsstrukturen«. UFOPLAN - NR. 3711 23 299. Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe. http://www.bgr.bund.de/DE/Themen/Energie/Downloads/BGR-Stellungnahme-UBA2012.pdf?__blob=publicationFile&v=3.
Kvenvolden, K. A., 1995. A review of the geochemistry of methan in natural gas hydrate. Organic Geochemistry 23, 997–1008.
Levy, M. 2011. Fracking wastewater disposal process to be altered in Pennsylvania. Huffington Post, 19.04.2011. http://www.huffingtonpost.com/2011/04/20/fracking-wastewater-disposal-pennsylvania_n_851441.html.
Li, G. und W. Zhou, 2006. Impact of karst water on coal mining in North China. Environmental Geology 49, 449-457.
Lingenhöhl, D. 2011. Schiefergas: Das Risiko ist beherrschbar. Spektrum.de. http://www.spektrum.de/alias/schiefergas/das-risiko-ist-beherrschbar/1123445.
Liu, L., T. Zhang, X. Zhao, S. Wu, J. Hu, X. Wang und Y. Zhang, 2013. Sedimentary architecture models of deepwater turbidite channel systems in the Niger Delta continental slope, West Africa. Petroleum Science 10, 139–148.
Maugeri, L., 2004. Oil: Never cry wolf – why the Petroleum age is far from over. Science 304, 1114-1115.
May, D. A. und J. J. Monaghan, 2003. Can a single bubble sink a ship? American Journal of Physics 71, 842–849.
Melezhik, V. A., M. M. Filippov und A. E. Romanshkin, 2004. A giant Palaeoproterozoic deposit of shungite in NW Russia: genesis and practical applications. Ore Geology Reviews 24, 135–154.
Mienert, J., M. Vanneste, S. Bünz, K. Andreassen, H. Haflidason und H. P. Sejrup, 2005. Ocean warming and gas hydrate stability on the mid-Norwegian margin at the Storegga Slide. Marine and Petroleum Geology 22, 233–244.
Mix, M. 2012. Erdgasbohrungen lösen Erdbeben aus. 08.08.2012. http://www.kreiszeitung.de/lokales/verden/langwedel/erdgasbohrungen-loesen-erdbeben-2656288.html.
Montgomery, C. T. und M. Smith. 2010. Hydraulic Fracturing: The past, present and future. Journal of Petroleum Technology 62, 26.
Müller, T., 2013. Niederlande: Wenn die Erde täglich bebt. Zeit online, 18.02.2013. http://www.zeit.de/wirtschaft/2013-02/niederlande-erdgas-foerderung.
Nestler, R., 2013. Energie: Deutschland und das Schiefergas. Spektrum.de. Accessed 07.01.2013. http://www.spektrum.de/alias/energie/deutschland-und-das-schiefergas/1179965.
North, F. K., 1985. Petroleum Geology. Allen & Unwin.
OPEC, 2012. Annual statistical bulletin.
Pollastro, R. M., 2003. Total petroleum systems of the Paleozoic and Jurassic, greater Ghawar uplift and adjoining provinces of central Saudi Arabia and northern Arabian-Persian Gulf. U. S. Geological Survey Bulletin 2202-H.
Proskurowski, G., M. D. Lilley, J. S. Seewald, G. L. Früh-Green, E. J. Olson, J E. Lupton, S. P. Sylva und D. S. Kelley, 2008. Abiogenic hydrocarbon production at Lost City Hydrothermal Field. Science 319, 604–607.
Ross, A. S., P. Farrimond, M. Erdmann und S. R. Larter, 2010. Geochemical compositional gradients in a mixed oil reservoir indicative of ongoing biodegradation. Organic Geochemistry 41, 307–320 .
Ruppel, C., 2011. Methane hydrates and the future of natural gas. MITEI Natural Gas Report, Supplementary Paper 4, The Future of natural gas. MIT energy initiative study.
Ruppel, C., 2011. Methane hydrates and contemporary climate change. Nature Education Knowledge 3, 29.
Ruppel, C., R. Boswell und E. Jones, 2008. Scientific results from Gulf of Mexico Gas Hydrates Joint Industry Project Leg 1 drilling: Introduction and overview. Marine and Petroleum Geology 25 , 819–829.
Schrammar, S., 2012. Erdgasförderung als Erdbeben-Auslöser? Deutschlandfunk, 16.02.2012. http://www.dradio.de/dlf/sendungen/umwelt/1679187/.
Schrope, M., 2011. Deep wounds. Nature 472, 152–154.
Schutter, S. R., 2003. Hydrocarbon occurrence and exploration in and around igneous rocks. Geological Society London, Special Publication 214, 7–33.
Seewald, J. S., 2003. Organic-inorganic interactions in petroleum-producing sedimentary basins. Nature 426, 327–333.
Sen, R., 2008. Biotechnology in petroleum recovery: The microbial EOR. Progress in Energy and Combustion Science 34, 714–724.
Sephton, M. A., und R. M. Hazen, 2013. On the origins of deep hydrocarbons. Reviews in Mineralogy & Geochemistry 75, 449–465.
Sloan, E. D. und C. A. Koh, 2007. Clathrate hydrates of natural gases. 3. Auflage. CRC Press, Taylor & Francis Group.
Süss, M. P., A. Schäfer und G. Drozdzewsiki, 2001. Discussion. A sequence stratigraphic model for the Lower Coal Measures (Upper Carboniferous) of the Ruhr district, north-west Germany. Sedimentology 48, 1171–1186.
Süss, M. P., G. Drozdzewski und A. Schäfer, 2007. Sedimentary environment dynamics and the formation of coal in the Pennsylvanian Variscan foreland in the Ruhr Basin (Germany, Western Europe). International Journal of Coal Geology 69, 267–287 .
Taylor, G. H., M. Teichmüller, A. Davis, C. F. K. Diessel, R. Littke und P. Robert, 1998. Organic Petrology. Gebrüder Borntraeger, Berlin und Stuttgart.
Tenbrock, C. und F. Vorholz, 2013. Fracking: Amerika im Gasrausch. Zeit Online, 07.02.2013. http://www.zeit.de/2013/07/Fracking-USA-Erdgas-Umwelt.
Thielemann, T., B. Cramer und A. Schippers, 2004. Coalbed methane in the Ruhr Basin, Germany: a renewable energy resource? Organic Geochemistry 35, 1537–1549.
Thomas, L., 2012. Coal Geology. 2. Auflage. Wiley-Blackwell, Oxford.
Thomas, S., 2008. Enhanced Oil Recovery – an overview. Oil & Gas Science and Technology – Revue d'IFP Energies Nouvelles 63, 9-19.
Tollefson, J. 2013. Gas drilling taints groundwater. Nature 498, 415–416.
Uken, M. 2013. Internationale Energieagentur: Europas vergebliche Hoffnung auf Fracking. Zeit Online, 06.11.2013. http://www.zeit.de/wirtschaft/2013-06/internationale-energieagentur-fracking-europa.
Urbina, I., 2011. South African farmers see threat from fracking. New York Times, 30.12.2011. http://www.nytimes.com/2011/12/31/world/south-african-farmers-see-threat-from-fracking.html?_r=0.

USGS, 2000. U.S. Geological Survey World petroleum assessment 2000.
USGS, 2009. An estimate of recoverable heavy oil resources of the Orinoco Oil Belt, Venezuela. Fact Sheet 2009–3028.
Volkov, V. N., 2003. Phenomenon of the formation of very thick coal beds. Lithology and Mineral Resources 38, 223–232.
Vukomanovic, O., 2011. UK firm says shale fracking caused earthquakes. Reuters., 11.02.2011. http://www.reuters.com/article/2011/11/02/us-gas-fracking-idUSTRE7A160020111102.
Watts, A., 2011. The Gasland movie: a Fracking shame – director pulls video to hide inconvenient truths. Watts up with that? 06.04.2011. http://wattsupwiththat.com/2011/06/04/the-gasland-movie-a-fracking-shame-director-pulls-video-to-hide-inconvenient-truths/.
Wilhelms, A., S. R. Larter, I. Head, P. Farrimond, R. di-Primio und C. Zwach, 2001. Biodegradation of oil in uplifted basins prevented by deep-burial sterilization. Nature 411, 1034–1037.
Wilson, H. H., 1987. The structural evolution of the golden lane, Tampico Embayment, Mexico. Journal of Petroleum Geology 10, 5–40.
Yang, Y., W. Li und L. Ma, 2005. Tectonic and stratigraphic controls of hydrocarbon systems in the Ordos basin: A multicycle cratonic basin in central China. AAPG Bulletin 89, 255–269.
Yao, Y., D. Liu, D. Tang, S. Tang, Y. Che und W. Huang, 2009. Preliminary evaluation of the coalbed methane production potential and its geological controls in the Weibei Coalfield, Southeastern Ordos Basin, China. International Journal of Coal Geology 78, 1–15.

7 Industrieminerale, Steine und Erden

Sandsteinbruch in Obernkirchen (Niedersachsen) an einem regnerischen Tag. © G. Ries.

Beim Thema Rohstoffe denken die wenigsten an Sand und Kies, dabei werden solche Massenrohstoffe in weitaus größerer Menge verbraucht als Metalle. Rohstoffe wie Natursteine, Kalk, Ton, Kaolin, Kies und Sand werden unter dem Begriff »Steine und Erden« gefasst, womit feste und lockere Mineralgemenge beziehungsweise Gesteine gemeint sind. In Deutschland werden pro Jahr 600 Millionen Tonnen Steine und Erden aus Steinbrüchen, Sand- und Kiesgruben gewonnen. Sie werden überwiegend im Bau verwendet, als Zement, Beton, Ziegel oder Naturstein. Außerdem dienen sie auch als Rohstoffe für Keramik und Glas und einige andere Anwendungen. Eine Reihe von Mineralen wird aufgrund ihrer speziellen Eigenschaften in der Technik verwendet (Industrieminerale). Salz, Gips und Phosphat hätten auch in dieses Kapitel gepasst, sie wurden bereits in ► Kap. 5 behandelt.

7.1 Sand, Kies und Natursteine

Bei der Erosion abgetragenes Gestein wird beim Transport in Flüssen gerundet und als Schotter beziehungsweise Kies abgelagert. Bei einer weitergehenden Verwitterung in Flüssen oder am Strand entsteht Sand, der mit zunehmender Entfernung vom Abtragungsgebiet nur noch aus den widerstandsfähigsten Mineralen besteht. Bei der Verwitterung von Granit, Gneis und

F. Neukirchen, G. Ries, *Die Welt der Rohstoffe*,
DOI 10.1007/978-3-662-48242-1_7, © Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2016

Sandstein ist das in erster Linie Quarz, bei geringerer Transportstrecke sind auch Feldspate vorhanden. Bei der Verwitterung von Basalt ist es überwiegend Pyroxen. Es gibt aber auch Kalksand, Dolomitsand, Gipssand und Sand, der überwiegend aus Schwermineralen (▶ Abschn. 5.9) wie Monazit, Rutil, Zirkon, Granat und Magnetit besteht.

Bausand und Kies werden vor allem als Zuschlagsstoff in Beton und im Straßenbau benutzt, der jährliche weltweite Bedarf beträgt etwa 40 Milliarden Tonnen. Abgebaut wird in Kiesgruben, Baggerseen, an Stränden und am Meeresgrund. Die genaue Zusammensetzung von Bausand ist weniger wichtig als die Korngröße und die Kornform. So kann es kommen, dass Länder mit reichlich Wüstensand, wie Saudi-Arabien und die Arabischen Emirate, den Bausand für ihre Wolkenkratzer importieren müssen. Der Bedarf ist weltweit so hoch, dass der Abbau zuweilen seltsame Blüten treibt. Auf den Malediven und in Indonesien wurden kleine Inseln vollständig abgetragen. Auf Jamaika verschwand 2008 ein kompletter Hotelstrand spurlos über Nacht, unerkannt transportierten die Diebe rund 500 LKW-Ladungen ab.

Reiner Quarzsand ist ein wichtiger Rohstoff für Glas und Keramik, auch in Metallgießereien wird Quarzsand gebraucht. Bausande werden vor allem als Zuschlagstoff in Beton benutzt, sie müssen meist keine genaueren Anforderungen erfüllen. Zum Sandstrahlen finden vor allem Sande aus überwiegend Korund, Granat oder anderen Mineralen Verwendung, da Quarzstaub die Krankheit Silikose auslöst.

Viele Gesteine werden als Blöcke oder zu Platten gesägt verwendet. Sie dienen als Mauersteine, Fassadenverzierung, Bodenplatten, Pflastersteine oder Grabsteine. Neben den Eigenschaften wie Härte, Verwitterungsresistenz und dem Verhalten beim Bearbeiten spielt die Ästhetik oft eine wichtige Rolle bei der Wahl des passenden Natursteins. Beliebt sind Plutonite wie Granit, Diorit, Gabbro, Vulkanite wie Basalt und Tuff beziehungsweise Porphyr, Metamorphite wie Marmor und Serpentinit sowie Sedimente wie Sandstein, Kalkstein und Dolomit. Schiefer lässt sich leicht zu Platten spalten und dient unter anderem als Dachschiefer. Beim Spalten der Gesteine mit Meißel oder Keilen nutzt man Klüfte, Schieferungen und Spaltbarkeiten von Mineralen aus. Gesägt werden harte Gesteine mit einer Trennscheibe, in die Diamanten eingebettet sind. Zum Teil werden Seilsägen eingesetzt, bei denen ein Stahlseil, das mit harten Materialen besetzt ist, über den Fels gezogen wird und sich langsam einschneidet.

7.2 Kalk, Mergel, Dolomit

Kalkstein wird nicht nur direkt als Baustoff verwendet, sondern auch in großen Mengen in der Industrie verbraucht. Für die meisten Anwendungen wird er bei mindestens 900 °C zu Branntkalk (CaO) gebrannt und dieser gegebenenfalls mit Wasser in einer exothermen Reaktion mit starker Wärmeentwicklung zu Löschkalk ($Ca(OH)_2$) verwandelt. Zement (▶ Kasten 7.1) macht nur einen kleinen Teil des Verbrauchs aus. In Hochöfen dient zugegebener Branntkalk der Schlackenbildung. Bei der Rauchgasentschwefelung wird eine Kalksuspension durch die Abgase gesprüht, was zur Bildung von Gips ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) führt. In der Zuckerherstellung wird eine Suspension mit Löschkalk (»Kalkmilch«) verwendet, um unerwünschte Bestandteile auszufällen. Saure Böden können durch Kalkung mit Branntkalk oder Kalksteinmehl verbessert werden. In Papier dient gemahlener Kalkstein oder Kalziumkarbonat, das sich aus Löschkalk durch Aufnahme von CO_2 gebildet hat, als Füllstoff. Kalkstein dient auch als Rohstoff für die Glaserzeugung.

Das Sediment Kalkstein besteht überwiegend aus Kalzit ($CaCO_3$) und enthält in wechselnden Mengen auch Quarz, Tonminerale, organische Substanzen, Pyrit oder Eisenhydroxide. Sehr rein ist Kalkstein von Riffen, die durch die Skelette von

Kasten 7.1 Zement, Beton und Mörtel

Zement ist das Bindemittel in Mörtel und Beton. Das Pulver wird mit Wasser angerührt, für Beton werden Kies und gegebenenfalls Zusatzstoffe zugegeben, für Mörtel wird Sand zugemischt. Durch eine chemische Reaktion härtet das Material aus (»Abbinden«), wobei sich sehr feinkörnige nadelige Minerale mit einem filzigen Gefüge bilden.

Die einfachste Variante ist Kalkmörtel: Gebrannter Kalk (CaO, auch Branntkalk, ungelöschter Kalk, Kalkerde oder Ätzkalk genannt) wird durch Brennen von gemahlenem Kalkstein erzeugt, üblicherweise in einem Drehofen: $CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$. Beim Vermischen des Pulvers mit Wasser kommt es zu einer exothermen Reaktion, bei der das Oxid zu einem Hydroxid ($Ca(OH)_2$, gelöschter Kalk) reagiert. Dieser nimmt wiederum beim Abbinden CO_2 aus der Luft auf und reagiert so wieder zu $CaCO_3$. Allerdings funktioniert das nur an der Luft.

Portlandzement kann hingegen auch im Wasser abbinden (»hydraulischer Zement«). Diesmal werden zusammen mit Mergel oder Kalkstein auch Ton, Sand, Eisenerz und gegebenenfalls weitere Zusatzstoffe in den Drehofen gegeben und bei etwa 1400 °C zu einem Klinker gebrannt, der nicht nur CaO, sondern auch Phasen wie Ca_3SiO_5, Ca_2SiO_4, $Ca_3Al_2O_6$ und $Ca_2(Al,Fe)_2O_5$ enthält. Der Klinker wird mit Gips vermischt zu einem Pulver zermahlen. Beim Aushärten mit Wasser laufen verschiedene chemische Reaktionen ab und es bilden sich neben $Ca(OH)_2$ auch verschiedene wasserhaltige Kalziumsilikate. Durch Zumischung weiterer Stoffe kann Zement mit speziellen physikalischen und chemischen Eigenschaften hergestellt werden.

Auch manche Tuffe beziehungsweise gemahlener Bims können als Zement verwendet werden. Die feinen Scherben aus vulkanischem Glas beginnen bei Anwesenheit von Wasser, zu fein verfilzten Mineralen auszukristallisieren.

Abb. 7.1 Ehemaliger Bimsabbau am Wingertsberg bei Mendig (Eifel). © F. Neukirchen.

Korallen und Schwämmen entstehen. Kalksteine aus Lagunen enthalten oft auch Dolomit, gebankte Kalksteine aus der Tiefsee oft auch Tonminerale. Auch Kalksinter (Travertin), der an manchen CO_2-reichen Quellen abgeschieden wird, Krusten in Böden (Calcrete), Karbonatite (▶ Abschn. 3.10) und Marmor können verwendet werden. Marmor entsteht durch metamorphe Umwandlung von Kalkstein, wobei es vor allem zu einer Vergrößerung der Korngröße kommt.

Mergel ist ein Gestein, das überwiegend aus Kalzit und Tonmineralen besteht. Es wird vor allem zur Zementherstellung verwendet, manche Zusammensetzungen können sogar ohne weitere Zusatzstoffe direkt zu Zement gebrannt oder zu Zementklinker gesintert werden.

Das Gestein Dolomit besteht überwiegend aus dem gleichnamigen Mineral, $CaMg(CO_2)_3$. Nach der klassischen Vorstellung entsteht es, wenn Kalkstein Mg^{2+} aus Wasser aufnimmt und Ca^{2+} in Lösung geht, was als Dolomitisierung bezeichnet wird. Dafür wurde entweder Meerwasser beziehungsweise das Formationswasser bei der Diagenese oder hydrothermales Wasser verantwortlich gemacht. Unter normalen Bedingungen läuft diese Reaktion jedoch nicht ab. Inzwischen wissen wir, dass sulfatreduzierende Bakterien in sehr salzreichem Wasser direkt zur Ablagerung von Dolomit führen (McKenzie & Vasconcelos 2009, Krause et al. 2012). Beispiele kennen wir aus Sabkhas (▶ Kasten 5.11) in den Arabischen Emiraten, Salzseen in Australien und in Küstenlagunen von Brasilien. Neben der direkten Ausfällung von Dolomit in den sogenannten Algenmatten führen die von den Bakterien verursachten chemischen Bedingungen (Übersättigung von Dolomit, Untersättigung von Kalzit) auch ein paar Zentimeter tiefer zur Dolomitisierung.

Dolomit wird als Zuschlagsstoff in Hochöfen und in Beton, zum Kalken von Böden, für die Glasherstellung, als Scheuermittel, Filtermaterial und für die Herstellung von Feuerfestmaterialien verwendet.

7.3 Tuff, Bims, Perlit, Pozzulan und Trass

Saure und intermediäre Magmen haben oft einen sehr hohen Gehalt an Fluiden. Bei Vulkaneruptionen kommt es durch die Entgasung zu einem Aufschäumen des Magmas, was das Material mit hoher Geschwindigkeit aus dem Schlot treibt und dabei zu feinem Material fragmentiert. Beim Abkühlen in der über dem Vulkan aufsteigenden Aschewolke erstarrt die Schmelze zu einem Glas: Die sogenannte Asche besteht aus feinkörnigen Glasscherben, die oft die Form eines Y haben, da es sich um die ehemaligen Schmelzwände zwischen den Glasblasen handelt. Die Ablagerungen werden als Tuff bezeichnet, wobei das Glas mit der Zeit zu einem feinkörnigen Gestein mit filzigen Mineralen auskristallisieren kann. Bims (◘ Abb. 7.1) sind größere Stücke aus erstarrtem Magmaschaum, die in der Nähe des Kraters abregnen, während das feine Material von Winden sehr weit verfrachtet werden kann. Ignimbrite sind Tuffe, die durch pyroklastische Ströme abgelagert wurden.

Verfestigte Tuffe sind beliebte Mauersteine. Unverfestigte Tuffe werden vor allem als Zuschlagstoff in Beton verwendet, um das Gewicht zu verringern und eine Wärmeisolation zu erreichen. Aus grob gemahlenem Bims oder Bimssand werden mit Zement gebundene Leichtbausteine hergestellt. Im Gartenbau wird Bims in den Boden gemischt, um das Porenvolumen zu erhöhen. Stonewashed Jeans werden mit Bims bearbeitet.

Pozzulan und Trass sind Bezeichnungen für Tuffe, die mit Zement vermischt einen Zement ergeben, der besonders gut unter Wasser aushärtet. Das liegt daran, dass SiO_2 aus vulkanischem Glas (und auch aus manchen Zeolithen, die bei der Verwitterung des Glases entstehen) leicht gelöst werden kann und sich entsprechend leicht Kalziumsilikate bilden. Außerdem sind die neu gebildeten Mineralphasen aluminiumreich, was diesen

Zement um einiges haltbarer macht. Das zeigt sich deutlich an versunkenen Hafenanlagen aus der römischen Antike, deren Zement die 2000 Jahre besser überstanden hat als so mancher moderne Kai aus Portlandzement sein erstes Jahrhundert (Jackson et al. 2013).

Perlit ist ein glasreiches Gestein, das durch Hydratisierung von Obsidian oder sauren Laven entstehen kann. Meist handelt es sich nur um kleine Vorkommen an Lavadomen. Wird das Material erhitzt, entweicht das Wasser und es entsteht ein blasenreiches Material, das zur Herstellung von Leichtbeton mit guter Wärmedämmung verwendet wird.

7.4 Feldspat, Quarz und Glimmer

»...die vergess ich nimmer«. Diese gesteinsbildenden Minerale sind nicht nur die Hauptbestandteile vieler Gesteine, sondern auch wichtige Rohstoffe. Sie sind zwar sehr häufig, als Rohstoff jedoch nur brauchbar, wenn sie in ausreichender Reinheit gewonnen werden können.

Quarz (SiO_2) dient als Rohstoff für Glas (▶ Kasten 7.2), Keramik, Silizium, Siliziumlegierungen, Silikarbid, Ferrosilizium für die Stahlerzeugung, Silikagel, Silikone, Silane und amorphes »*fumed silica*« (Rieselhilfe, Füllstoff in Kunststoffen und Farben, Schleifmittel in Zahnpasta). Quarz ist piezoelektrisch und kann mit elektromagnetischen Feldern zum Schwingen angeregt werden. Das wird als »digitales Pendel« in Uhren und Radiosendern- und Empfängern genutzt. Allerdings sind dazu nur fehlerfreie und nicht verzwillingte Kristalle geeignet. Schwingquarze werden daher hydrothermal in Autoklaven gezüchtet, wobei natürlicher Quarz als Rohstoff dient. Synthetische Quarzkristalle werden auch als Prismen und Linsen verwendet. Quarz als Rohstoff sollte möglichst frei von Einschlüssen sein. Gewonnen wird Quarzsand, Quarzit (ein metamorphes Gestein, das bei der Umwandlung von Sandstein entsteht und überwiegend aus Quarz besteht), Quarz aus hydrothermalen Gängen (der besonders rein ist, ▶ Abschn. 4.1) und aus Pegmatiten (▶ Abschn. 3.8).

Kalifeldspat ist eine Mischungsreihe zwischen Alkalifeldspat (Orthoklas, Mikroklin, $KAlSi_3O_8$) und Albit ($NaAlSi_3O_8$). Plagioklas ist eine Mischungsreihe zwischen Albit und Anorthit ($CaAl_2Si_2O_8$).

Kalifeldspat hat einen niedrigen Schmelzpunkt und wird daher für die Produktion von Keramik (als Flussmittel) und Glas gebraucht. Gewonnen wird dieser vor allem aus Pegmatiten, wo er zum Teil sehr große Kristalle bildet, was die Förderung eines sehr reinen Konzentrats vereinfacht. Mithilfe von Flotation, Magnetscheidern und so weiter kann Feldspat auch aus Graniten, Syeniten, Nephelinsyeniten und anderen Gesteinen gewonnen werden. Als Füllstoff werden sowohl Kalifeldspat als auch Plagioklas genutzt. Dafür werden auch Anorthosite (▶ Abschn. 3.5) abgebaut.

Glimmer sind Schichtsilikate, die in Form von Blättchen oder »Büchern« vorkommen und sich in dünne, biegsame Scheiben spalten lassen. Das Kristallgitter besteht wie ein Sandwich aus zwei Schichten mit Silizium- und Aluminiumoxid-Tetraedern und einer dazwischenliegenden Oktaederschicht mit entweder Aluminium (Hellglimmer) oder Eisen und Magnesium (Dunkelglimmer). Der häufigste Hellglimmer ist Muskovit, der häufigste Dunkelglimmer ist Biotit (■ Tab. 7.1). Da der Eisenanteil des Biotits bei vielen technischen Anwendungen stört, sind vor allem Phlogopit (das Mg-Endglied von Biotit) und Muskovit von wirtschaftlicher Bedeutung. Phlogopit ist deutlich hitzebeständiger als Muskovit. In Pegmatiten können die Glimmer bis zu metergroße Platten bilden, die sich leicht zu dünnen Scheiben spalten lassen. In Russland wurden diese als Fensterscheiben verwendet: Der Name des Muskovits leitet sich von »Moskauer Glas« ab. Während Muskovit vor allem aus Pegmatiten gewonnen wird, kommt Phlogopit in metasomatischen Reaktionszonen zwischen sauren und basischen Gesteinen und magmatisch in Alkaligesteinen (▶ Abschn. 3.9) vor. Gemahlener Glimmer wird auch aus anderen glimmerreichen Gesteinen gewonnen. Glimmer sind gute elektrische und thermische Isolatoren und werden daher in der Elektrotechnik verwendet. In vielen Anwendungen wurden sie jedoch durch Keramik ersetzt. Gemahlener Glimmer dient als Isoliermaterial, Zusatz in Bohrspülungen, als glänzendes Pigment in Farben und Kosmetika und als Füllstoff in Putz und Kunststoffen.

Tab. 7.1 Die wichtigsten Glimmer und ihre Formel (sie können weitere Elemente enthalten).

Muskovit	$KAl_2[(OH)_2\|AlSi_3O_{10}]$
Biotit	$K(Fe,Mg)_3[(OH)_2\|AlSi_3O_{10}]$
Phlogopit (Mg-Biotit)	$KMg_3[(OH)_2\|AlSi_3O_{10}]$

7.5 Ton und Kaolin

Tonminerale sind eine Gruppe von Schichtsilikaten, die üblicherweise in Form winziger (< 2 µm) Schuppen vorkommen. Sie sind ein wichtiger Bestandteil von Böden, Tiefseeschlämmen, Tonsteinen und in hydrothermalen Alterationszonen. Es handelt sich um wasser- beziehungsweise hydroxylhaltige Silikate mit hohem Aluminiumgehalt. Böden oder lockere Massen mit einem hohen Anteil an Tonmineralen werden Ton genannt.

Das Kristallgitter der Tonminerale ist aus unterschiedlichen Schichten zusammengesetzt. Die Tetraederschichten bestehen aus miteinander verbundenen Siliziumoxid-Tetraedern (zum Teil ist Si durch Al ersetzt). Die jeweils vierte Spitze der Tetraeder ist mit der nächsten Schicht verbunden, in der Al^{3+}, Fe^{3+}, Fe^{2+}, Mg^{2+}, Mn^{2+} auf einer Oktaederposition, also zwischen jeweils sechs O^{2-} beziehungsweise $(OH)^-$ sitzen. Eventuell gibt es auch breite Zwischenschichten, in die H_2O und alle möglichen Ionen, auch größere wie Na^+, K^+, passen. Je nachdem, wie diese Schichten angeordnet sind, sprechen wir von Zweischicht- oder Dreischicht-Tonmineralen (■ Abb. 7.2). Außerdem gibt es Tonminerale mit Wechsellagerungen von Zweischicht- und Dreischichtbereichen.

Es gibt unzählige Tonminerale, die sich teils sehr ähneln (■ Tab. 7.2). Eine Bestimmung ist nur durch Röntgendiffrakto-

Kasten 7.2 Glas

Glas ist eine amorphe Substanz, die in der Regel durch schnelles Unterkühlen einer Schmelze erzeugt wird, was keine Zeit zum Auskristallisieren lässt. Gläser haben keinen Schmelzpunkt, sondern erweichen über eine größere Temperaturspanne hinweg. Selbst bei Normaltemperatur verhalten sie sich wie eine hochviskose Flüssigkeit, die allerdings unmerklich langsam fließt. Sehr verschiedene Zusammensetzungen können glasförmig vorliegen, wenn die Schmelze nur schnell genug abgekühlt wird. In der Regel geht es um Silikatgläser, die überwiegend aus SiO_2 bestehen. Die Siliziumoxid-Tetraeder sind in einem chaotisch geformten dreidimensionalen Netzwerk angeordnet, in das andere Ionen eingestreut sind.
Es gibt auch natürliche Gläser. Saure Vulkanite erstarren meist glasförmig, als Obsidian, Bims oder Asche. Basische Magmen können beim schnellen Abkühlen eine glasige Grundmasse haben oder durch Abschrecken mit Wasser eine glasige Oberfläche, allerdings beginnt dieses Glas relativ schnell, zu sehr feinkörnigen Kristallen auszukristallisieren.
Bei künstlichem Glas handelt es sich fast immer um »Kalk-Natron-Glas«, das neben SiO_2 auch etwas Na_2O, K_2O, CaO und Al_2O_3 enthält. Weitere Stoffe werden zugegeben, um eine Färbung zu erzielen (vor allem Metalloxide) oder um die Eigenschaften zu verbessern. Mit einem hohen Anteil an PbO können Gläser mit starker Lichtbrechung und Dispersion erzeugt werden (Bleiglas, Flintglas, Strass). Hochwertiges Glas mit einem hohen Gehalt an anderen Metalloxiden ist »Kristallglas«. Besonders resistent gegenüber Chemikalien ist Borsilikatglas mit einem hohen B_2O_3-Gehalt, das zum Beispiel für Reagenzgläser verwendet wird. K_2O und ZnO senken den Schmelzpunkt, Al_2O_3 erhöht die Bruchfestigkeit und so weiter.
Erzeugt wird das Glas aus einer Mischung aus Quarzsand (SiO_2), Natriumkarbonat (Soda, Na_2CO_3, kommt in Salzseen vor, ▶ Abschn. 5.7.2, wird auch aus NaCl (Kochsalz) hergestellt), Kaliumkarbonat (Pottasche, K_2CO_3, wird aus KCl (Kalisalz) hergestellt), Feldspat und Kalk, eventuell zusammen mit Altglas und den genannten Zusatzstoffen.
Es werden auch ganz anders zusammengesetzte Glassorten hergestellt. Quarzglas besteht nur aus SiO_2, es hat einen sehr hohen Schmelzpunkt. Chalkogenidgläser enthalten keine Oxide beziehungsweise Silikate, sondern Sulfide, Telluride oder Selenide. Zum Beispiel ist Germanium-Arsen-Tellur-Glas besonders durchlässig für Infrarot und wird daher in der Infrarotoptik verwendet. Fluoridgläser bestehen aus F^- und Metallen wie Zr, La, Nd, Pr, Ba, Na und Al, sie werden für optische Spezialanwendungen gebraucht. Auch amorphe Metalllegierungen und manche Kunststoffe können als Glas bezeichnet werden.
Auch wenn sie so genannt werden, sind »Saphirglas« (kratzfest) und »Fluoritglas« (für Linsen mit geringer chromatischer Aberration) keine Gläser, sondern Scheiben, die aus Kristallen gesägt werden.

metrie möglich. Als Rohstoff für Keramik (▶ Kasten 7.3) oder für andere technische Anwendungen sind sie unterschiedlich gut geeignet. Generell entstehen Tonminerale bei der Verwitterung beziehungsweise hydrothermalen Alteration von Feldspat, wobei Alkalien und eventuell auch etwas SiO_2 abgeführt werden, während vor allem das immobile Aluminium zurückbleibt. Welche Tonminerale dabei entstehen, hängt nicht nur vom Ausgangsmaterial ab, sondern auch vom pH, von der Temperatur und davon, wie weit die Verwitterung oder Alteration fortgeschritten ist.

Kaolinit ist ein weißes Zweischicht-Tonmineral, das insbesondere bei der weit fortgeschrittenen Verwitterung von Feldspat im sauren Milieu entsteht. Dabei müssen nicht nur Alkalien und Eisen von Wasser abgeführt werden, sondern auch ein Teil des SiO_2. Zum Beispiel bei Kalifeldspat:

$$KAlSi_3O_8\ (\text{Kalifeldspat}) + 6\ H_2O \rightarrow Si_4Al_4O_{10}(OH)_8\ (\text{Kaolin}) + 8\ SiO_2\ (\text{schwer löslich}) + 4\ K^+ + 4\ (OH)^-$$

Tab. 7.2 Die wichtigsten Tonminerale und ihre ungefähre Zusammensetzung.

Kaolinit	$Al_4[(OH)_8\|Si_4O_{10}]$
Montmorillonit	$(Al,Mg,Fe)_2[(OH)_2\|(Si,Al)_4O_{10}]\cdot Na_{0,33}(H_2O)_4$
Illit	$K_{0,65}Al_2[(OH_2)\|(Si_{3,35}Al_{0,65})O_{10}]$
Vermiculit	$Mg_2(Mg,Fe^{3+},Al)[(OH_2)\|(Si,Al)_4O_{10}]\cdot Mg_{0,35}(H_2O)_4$

Sehr ähnliche Minerale sind Dickit und Nakrit. Kaolin (»Porzellanerde«; ◘ Abb. 7.3) ist ein weiches Gestein, das überwiegend aus diesen Mineralen besteht, zusammen mit etwas Quarz und eventuell weiteren Mineralen wie Muskovit, Illit, Anatas, Goethit, Hämatit und so weiter. Allophane (amorphe Gele) und Halloysit (Hydrokaolin) sind Zwischenprodukte, die ebenfalls vorhanden sein können. Der Name »Kaolin« leitet sich von dem chinesischen Ort Gao-ling (hoher Berg) in der Provinz Jiangxi her, wo die »weiße Erde« gefunden wurde. Das Wort kam im 18. Jahrhundert durch einen französischen Jesuitenpater nach Europa, wo es die bisher üblichen Bezeichnungen »Weißton« oder »Passauer Erde« ersetzte.

Kaolin entsteht insbesondere bei der Bodenbildung im feucht-tropischen Klima über feldspatreichen, eisenarmen Ausgangsgesteinen (Granit, Rhyolith, Arkose usw.), es handelt sich also um eine bestimmte Form lateritischer Verwitterung (▶ Abschn. 5.11). Das gilt auch für die deutschen Vorkommen, die im heißen Klima der späten Kreidezeit und des frühen Tertiärs entstanden sind: In der Oberlausitz (Raum Königswartha-Caminau) auf Granodioriten, in Nordwestsachsen (Kemmlitz bei Oschatz) und im Raum Halle (Salzmünde) als Porphyrkaoline, in der Oberpfalz (Hirschau-Schnaittenbach) als Arkosekaoline und noch einige Vorkommen in Thüringen und im Westerwald. Auch manche Tonsteine (vor allem mit Illit) können zu Kaolin verwittern. In hydrothermalen Alterationszonen entsteht Kaolin insbesondere im Zusammenhang mit hochsulfidierten epithermalen Systemen (▶ Abschn. 4.3) und mit Greisen (▶ Abschn. 4.6).

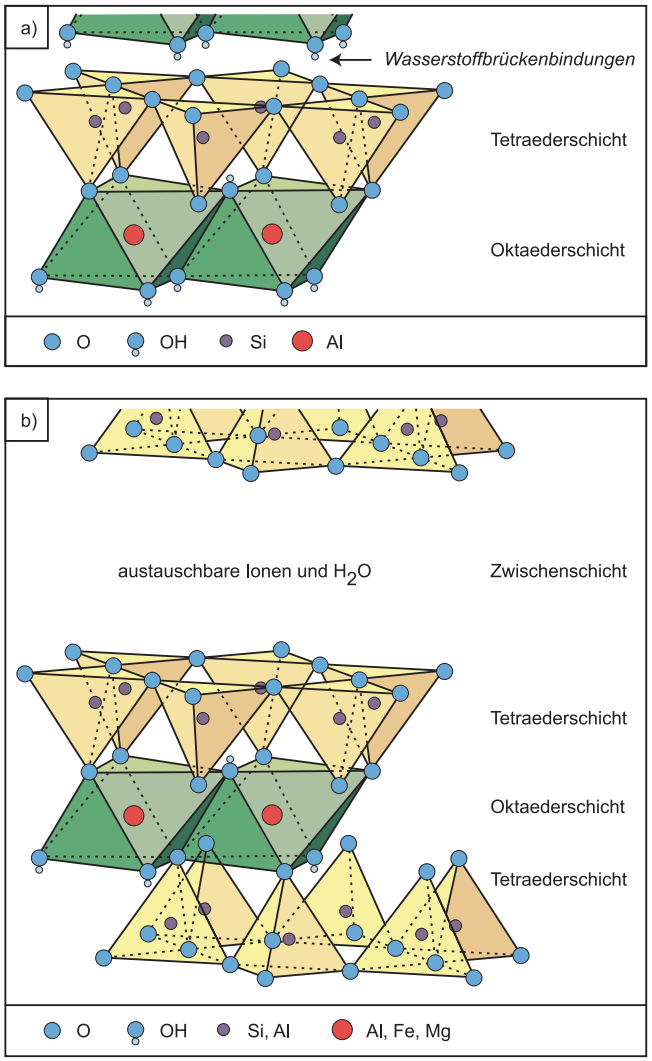


Abb. 7.2 Struktur von Tonmineralen: a) Kaolinit und b) Smektit. Bei Zweischicht-Tonmineralen wie Kaolinit wiederholen sich Pakete aus je einer Tetraeder- und einer Oktaederlage, die Pakete werden durch Wasserstoffbrückenbindungen zusammengehalten. Bei Dreischicht-Tonmineralen wie Smektit sind die Pakete aus Tetraeder-Oktaeder-Tetraeder-Schichten aufgebaut. Zwischen den Paketen sind Wasser und weitere Ionen vorhanden, die ausgetauscht werden können.

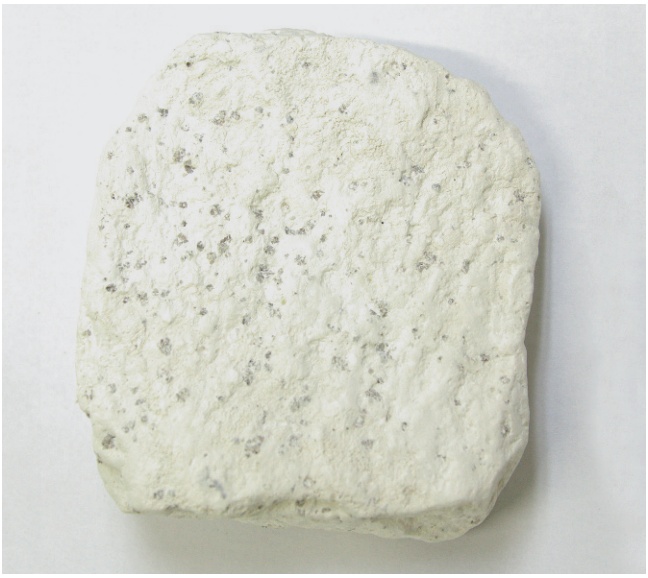


Abb. 7.3 Kaolin von Dölau bei Halle. © F. Neukirchen / Mineralogische Sammlungen der TU Berlin.

Bekannt ist Kaolin, wie auch die Bezeichnung »Porzellanerde« andeutet, vor allem durch seine Rolle bei der Porzellanherstellung. Daher ist es auch nicht sehr verwunderlich, dass sich die traditionellen Zentren der Porzellanherstellung wie Meißen, Selb oder Kahla in der Nähe von Kaolinvorkommen befinden. Daneben findet Kaolin aber auch für eine Reihe von weiteren Erzeugnissen Verwendung. Rund 50 % des in der Bundesrepublik geförderten Kaolins werden als Beschichtung für Papier verbraucht, rund 35 % gehen als Füllstoff (siehe ▶ Kasten 7.5) in die Papier- und Gummiindustrie. Auch in der Kosmetik wird Kaolin zum Beispiel als Grundlage zur Herstellung von Pudern benutzt. In Lebensmitteln kann Kaolin als Trenn- und Bleichmittel oder als Trägerstoff zugesetzt werden. Es kann vom Darm nicht aufgenommen werden und ist daher unbedenklich. In der EU ist es als Lebensmittelzusatzstoff mit der Nummer E 559 für bestimmte Lebensmittel zugelassen. Die weltweite Förderung betrug 2003 rund 45,6 Millionen Tonnen. Die weltweit bekannten förderwürdigen Vorräte werden auf rund 14,2 Milliarden Tonnen geschätzt, was bei einer unveränderten Förderung theoretisch für 300 Jahre reichen dürfte. Ungewollte Bestandteile werden durch Sieben und Aufschlämmen abgetrennt.

Montmorillonit und andere Minerale der Smektitgruppe sind Dreischicht-Tonminerale, die sich dadurch auszeichnen, dass die Ionen der Zwischenschichten ausgetauscht werden können, was einen wichtigen Beitrag für die Fruchtbarkeit von Böden leistet. Außerdem können sie Wasser aufnehmen und speichern, wobei sie aufquellen. Bei der Verwitterung von Tuffen können sich Tone bilden, die überwiegend aus Smektiten bestehen, zusammen mit Quarz, Opal, Feldspat und vulkanischem Glas. Sehr ähnliche Tone können unter Umständen auch durch Sedimentation im Meer oder in Seen entstehen. Dieses Material wird Bentonit genannt, es hat eine Reihe von Eigenschaften, die vielfältige Anwendungen ermöglicht. Beim Aufschlämmen quillt Bentonit auf, was beim Verfüllen von Hohlräumen hilfreich ist. Durch Erschütterungen wird der Schlamm schlagartig verflüssigt, im Ruhezustand ist er vergleichsweise fest und mechanisch tragfähig, eine Eigenschaft, die thixotrop genannt wird. Außerdem ist er ein guter Ionenaustauscher. Bentonit wird als Bohrspülung (▶ Abschn. 1.9) verwendet, als Gleitmittel im Tunnelvortrieb, zum Abstützen von Baugruben, zum Versiegeln von Deponien, als Bindemittel in Erzpellets und Gießereisanden, als Rohstoff für Keramik, als Füllstoff in Farben, als Klärmittel bei der Herstellung von Wein, Fruchtsäften, Kakaobutter und Speiseölen, zum Entfetten von Wolle, als Abdichtung und Ionenaustauscher in Teichen und Aquarien, zum Verbessern von sandigen Böden und in Katzenstreu.

Illit ist das häufigste Tonmineral in Tonsteinen und ein wichtiger Bestandteil in vielen Böden. Es entsteht bei der Verwitterung oder hydrothermalen Alteration von Feldspat unter weniger extremen Bedingungen, als es bei Kaolinit der Fall ist. Er

Kasten 7.3 Keramik

Anorganische nichtmetallische Materialien, die bei Normaltemperatur (meist feucht) leicht geformt werden können und bei großer Hitze (Brennen, Sintern) in einen festen Zustand übergehen, werden als Keramik bezeichnet. Je nach Mischungsverhältnis und Art der Zutaten, nach Korngröße (Grob- oder Feinkeramik) und Brenntemperatur entstehen polykristalline Materialien unterschiedlicher Porosität und mit sehr unterschiedlichen Eigenschaften wie Härte, Bruchzähigkeit, Dichte, Wärmeausdehnung, Wärmeleitfähigkeit und so weiter. Man könnte sie als synthetische feinkörnige Gesteine bezeichnen, die aus winzigen Kristallen und eventuell auch etwas Glas bestehen.

Die klassischen Keramiken, deren Geschichte vor mehr als 24 000 Jahren begann, sind Silikatkeramiken, die aus Mischungen von Tonmineralen, Quarz und Kalifeldspat erzeugt werden (◘ Abb. 7.4), eventuell mit zusätzlichen Zutaten wie Al_2O_3 oder $CaCO_3$. Sie umfassen Porzellan, Steinzeug, Tonware, Steingut, Baukeramik (Ziegel) und so weiter. Porzellan ist eine weiße, dichte, porenfreie Keramik, die überwiegend aus dem Alumosilikat Mullit und einer Glasphase besteht. Ausgangsmaterial ist ein Gemisch aus Kaolin, Quarz und Kalifeldspat. Steinzeug ist die Bezeichnung für aus Tonmineralen, Quarz und Kalifeldspat erzeugte dichte, porenfreie, glashaltige (gesinterte) Keramiken. Davon unterscheiden sich Steingut und Tonware durch eine hohe Porosität. Zum Teil sind natürliche Tone bereits eine geeignete Mischung, gegebenenfalls müssen weitere Minerale zugemischt werden. Für Spezialkeramiken werden auch die Alumosilikate Andalusit, Disthen (Kyanit) und Sillimanit verwendet, beim Brennen wandeln sie sich in Mullit plus SiO_2 um.

Es gibt weitere Silikatkeramiken für technische Anwendungen, die aus Speckstein zusammen mit Ton, Feldspat oder Magnesit und eventuell weiteren Zutaten erzeugt werden: Steatit, Cordierit-Keramik und Forsterit-Keramik.

Auch eine Reihe von Oxiden kann als keramische Werkstoffe genutzt werden. Am wichtigsten ist dicht gesintertes Al_2O_3 (Korund), das sich durch hohe Härte, Festigkeit, Temperaturbeständigkeit und Verschleißbeständigkeit auszeichnet, außerdem ist es ein hervorragender elektrischer Isolator. Es wird für medizinische Implantate, bewegliche Maschinenteile wie Pumpenkolben, als Schleifmittel und als Isolator bei Zündkerzen verwendet. Durch Zugabe von etwas ZrO_2, das im Gefüge eine eigene Phase bildet, wird die Zähigkeit noch verbessert (»*zirconia toughened alumina*«, ZTA). Zirkoniumoxid (ZrO_2) ist eine weitere Hochleistungskeramik. Normalerweise wandelt sich die kubische Hochtemperaturmodifikation beim Abkühlen in eine tetragonale Modifikation um, was durch Dotierung mit MgO, CaO, oder Y_2O_3 verhindert werden kann (kubisch stabilisiertes Zirkoniumoxid). Entsprechend gibt es Zirkoniumoxidkeramiken mit unterschiedlichen Eigenschaften: polykristallines tetragonales Zirkoniumoxid (TZP), teilstabilisiertes Zirkoniumoxid (PSZ) und vollstabilisiertes Zirkoniumoxid. Weitere Beispiele sind Oxidkeramiken mit BeO, MgO oder TiO_2.

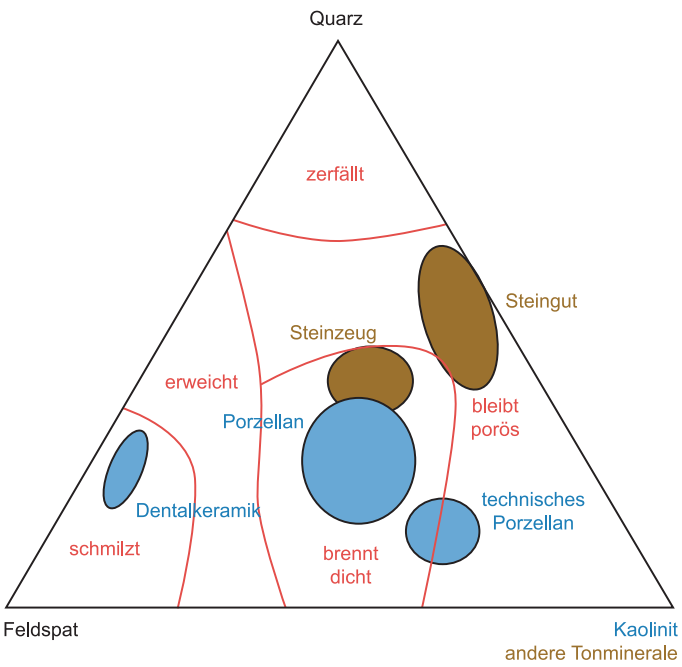


Abb. 7.4 Klassische Keramiken werden aus einem Gemisch aus Tonmineralen, Quarz und Feldspat erzeugt. Unterschiedliche Mischungsverhältnisse führen zu Materialien mit unterschiedlichen Eigenschaften. Nach Gauckler 2005.

▼

Eine Reihe weiterer Oxidkeramiken zeichnet sich durch besondere elektrische und magnetische Eigenschaften aus. Darunter finden sich elektrische Isolatoren, Dielektrika, Halbleiter, elektrische Leiter und Supraleiter. Keramiken aus Fe_2O_3 und eventuell weiteren Metalloxiden sind elektrisch nicht leitend, aber magnetisierbar (ferrimagnetisch). Sie werden als Ferrite bezeichnet und je nach Eigenschaft als Spulenkern in Elektromagneten oder als Dauermagnet verwendet. Einige wichtige Keramiken bestehen aus Phasen in der Perowskitstruktur, zum Beispiel ist $BaTiO_3$ ein hervorragender Kondensator, Mischungen aus $PbZrO_3$ und $PbTiO_3$ sind piezoelektrische Keramiken und elektrooptische Keramiken wie $(Pb,La)(Zr,Ti)O_3$, $LiNbO_3$ und $LiTaO_3$ verändern beispielsweise durch elektrische oder magnetische Felder induziert ihren Brechungsindex. Schließlich gibt es noch Keramiken aus Karbiden (Siliziumkarbid, SiC, Borkarbid, B_4C, Wolframkarbid, WC) und aus Nitriden (Siliziumnitrid, Si_3N_4, Aluminiumnitrid, AlN, Bornitrid, BN), die als »nichtoxidische Keramiken« zusammengefasst werden. Sie zeichnen sich durch extreme Härte und Widerstandsfähigkeit aus.

Keramik kann alternativ auch anhand des Anwendungszwecks klassifiziert werden: Geschirrkeramik, Sanitärkeramik, Feuerfestkeramik, Fliesen, keramische Schleifmittel und technische Keramik. Für Letztere sind Begriffe wie Hochleistungskeramik, Strukturkeramik, Ingenieurkeramik, Elektrokeramik und (für den medizinischen Bereich) Biokeramik geläufig.

Die Formgebung erfolgt meist im feuchten Zustand, durch Pressen, Spritzen, Gießen, freies Modellieren oder auf der klassischen Töpferscheibe. Dünne Beschichtungen können durch chemische Gasphasenabscheidung (CVD) und andere Sonderverfahren erzeugt werden. Gegebenenfalls machen Zusatzstoffe wie Leim, Wachs, Gelatine oder Paraffinöl die Formgebung erst möglich, sie verflüchtigen sich beim Brennen. Weitere Zutaten wie Styroporkugeln, Kohlestaub oder Sägemehl können die Porosität erhöhen.

Der geformte »Grünling« wird zunächst getrocknet, um das Porenwasser auszutreiben, und anschließend bei hoher Temperatur gebrannt beziehungsweise gesintert. Es kommt zu chemischen Reaktionen, die mit einer Kontaktmetamorphose vergleichbar sind, insbesondere werden wasserhaltige Minerale (z. B. Tonminerale) durch wasserfreie Phasen (z. B. Mullit) ersetzt. Andere Phasen wie Al_2O_3 rekristallisieren, in beiden Fällen entsteht ein neues Gefüge, das fester ist und ein geringeres Porenvolumen hat. Auch das Volumen des Werkstücks nimmt etwas ab. Bei bestimmten Zusammensetzungen und hoher Temperatur schmilzt ein Nebenbestandteil (z. B. Feldspat) auf. Die Schmelze kann Poren schließen und einen dünnen Film zwischen Korngrenzen bilden. Beim Abkühlen erstarrt sie zu einem Glas, das eventuell zu feinen Mineralen auskristallisiert. Die Schmelzbildung kann durch Zugabe weiterer Stoffe (Flussmittel) begünstigt werden. Das Glas macht Porzellan wasserundurchlässig und gibt ihm Glanz. Dentalkeramik hat einen besonders hohen Glasanteil. Feuerfestkeramik darf keine leicht schmelzenden Anteile enthalten, wenn sie eine Glasphase haben, ist sie beim Sintern bei sehr hoher Temperatur entstanden.

Bei Bedarf wird Keramik glasiert, also mit einem dünnen Glasfilm überzogen – eine glatte, wasserdichte Oberfläche, die durch Färbung dekorativ gestaltet werden kann. Dazu wird auf die Oberfläche des (meist bei geringer Temperatur) vorgebrannten Stückes Mineralmehl (überwiegend Quarz zusammen mit Flussmitteln wie Kalifeldspat, Kalzit, Bor- oder Bleiverbindungen sowie temperaturunempfindlichen Farbpigmenten) aufgebracht. Anschließend wird das Stück bei hoher Temperatur gebrannt.

kann sich auch aus Montmorillonit durch Aufnahme von Ka^+ bilden, beispielsweise durch Düngung. Seine Struktur und seine Zusammensetzung haben Ähnlichkeiten mit dem Hellglimmer Muskovit, in den er sich bei einer Metamorphose umwandelt.

Tone bestehen generell aus verschiedenen Tonmineralen und enthalten zudem weitere feinkörnige Minerale wie Quarz, Feldspat, Glimmer, etwas Eisenhydroxide, Pyrit und eventuell Karbonat. Daher sind sie unterschiedlich gut für Keramik geeignet, wobei sich durch Zugabe weiterer Minerale die Eignung verbessern lässt. Töpfertone dürfen keine groben Minerale oder Gesteinsfragmente enthalten, sie müssen feinkörnig, gut formbar und brennbar sein, beim Trocknen dürfen sich keine Risse bilden. Für Ziegel sind die Anforderungen geringer, das Material darf grob sein und höhere Gehalte an Eisenmineralen, Karbonat und so weiter enthalten. Dazu ist auch Lehm geeignet, ein häufiger tonreicher Boden. Da Tone nicht wasserdurchlässig sind, werden sie auch im Gewässerbau verwendet.

Vermiculit ist ein besonderes Tonmineral, da er sich beim Erhitzen auf mehr als 850 °C auf das fünf- bis fünfzigfache Volumen ausdehnt. Aus dem Blättchen wird dann ein Würmchen, daher der Name. Expandiert hat er eine sehr geringe Dichte, zugleich ist er stark absorbierend. Er wird als Wärme- und Schalldämmung, als Zuschlag in Beton und Estrich, als Verpackungsmaterial, zum Aufsaugen von Flüssigkeiten (z. B. Öl bei Unfällen, Katzenstreu) und im Gartenbau verwendet. Vermiculit entsteht bei der Verwitterung oder hydrothermalen Alteration von Dunkelglimmer (Biotit, Phlogopit). Zwar ist er auch in vielen Böden enthalten, aber gewonnen wird er vor allem aus verwitterten oder alterierten glimmerreichen Gesteinen in Alkaligesteinskomplexen (▶ Abschn. 3.9), zum Beispiel Phalaborwa (▶ Kasten 3.15) und Kovdor (▶ Abschn. 3.10.1). Im Gegensatz zu anderen Tonmineralen kann er auch in Form von mehreren Millimetern oder gar Zentimetern großen Tafeln vorkommen und wird daher manchmal zu den Glimmern gezählt.

7.6 Alumosilikate

Die Alumosilikate Andalusit, Disthen (Kyanit) und Sillimanit haben die Zusammensetzung Al_2SiO_5. Im Englischen werden sie oft als »*sillimanite minerals*« zusammengefasst. Sie werden für

die Herstellung von Spezialkeramik und Feuerfestmaterialien verwendet, beim Brennen wandeln sie sich in Mullit und SiO_2 um. Sie entstehen insbesondere bei der Metamorphose von Tonsteinen und anderen aluminiumreichen Gesteinen: Andalusit bei einer niedriggradigen Metamorphose (Kontaktmetamorphose, leichte Regionalmetamorphose), Sillimanit bei hoher Temperatur, Disthen bei hohem Druck. Brauchbar sind diese Schiefer nur, wenn der Gehalt des jeweiligen Minerals hoch genug ist, was nur in kleineren Linsen oder dünnen Schichten der Fall ist. Auch eine metasomatische beziehungsweise hydrothermale Abreicherung von SiO_2 kann zur Bildung von Alumosilikaten führen, beispielsweise am Kontakt von sauren Magmatiten mit ultramafischen Gesteinen und in epithermalen Alterationszonen. Außerdem reichern sie sich zusammen mit anderen Schwermineralen in Seifenlagerstätten an.

Die wichtigsten Andalusitvorkommen sind kontaktmetamorphe Schiefer am Rand des Bushveld-Komplexes (▶ Abschn. 3.3.3) in Südafrika (Transvaal-Supergruppe) sowie ein kontaktmetamorpher Schiefer bei Glomel (Bretagne, Frankreich).

Disthen wird vor allem von Seifen gewonnen. Wichtigste primäre Lagerstätten sind linsen- und schichtförmige disthenreiche Partien in Quarziten in den Appalachen (Virginia, North Carolina, South Carolina; USA). Dabei handelt es sich um hochgradig metamorph umgewandelte Sedimente und Vulkanite eines Inselbogens. Kleinere Vorkommen gibt es in den Alpen und in vielen anderen Regionen.

Sillimanit wird fast ausschließlich von Seifen gewonnen. Primäre Vorkommen sind nur selten abbauwürdig, es gibt aber Beispiele in Hornfels (kontaktmetamorph), Schiefern und Gneisen. Auch Pegmatite, die durch Metasomatose SiO_2 verloren haben, sind zu nennen.

7.7 Wollastonit

Die Struktur und Zusammensetzung von Wollastonit, $CaSiO_3$, haben Ähnlichkeiten mit den Pyroxenen. Das Mineral bildet weiße Nadeln oder Fasern, die vor allem als Füllstoff in Keramik und Kunststoffen verwendet werden. Sie können zum Teil auch als unbedenklicher Asbestersatz eingesetzt werden. In kleiner Menge kann Wollastonit in alkalinen Magmatiten enthalten sein. Ökonomisch wichtig sind aber nur metamorphe beziehungsweise metasomatische Vorkommen in Marmoren und Skarnen (▶ Abschn. 4.9). Er bildet sich bei hoher Temperatur durch die Reaktion:

$$CaCO_3 + SiO_2 \rightarrow CaSiO_3 + CO_2$$

Das SiO_2 wird entweder durch hydrothermale Lösungen zugeführt oder es ist als Quarzsand schon im Kalkstein enthalten. Die Reaktion kommt schnell zum Stillstand, wenn das CO_2 nicht entweichen kann, es muss sich also um ein offenes System handeln. Viele Skarne enthalten Wollastonit, trotzdem sind lohnende Vorkommen relativ selten. Zum Teil wird Granat als Nebenprodukt verkauft. Wollastonit wird auch synthetisch produziert.

7.8 Granat

Granat ist eine Gruppe von Mineralen, die mehrere häufige gesteinsbildende Minerale umfasst. Roter Pyrop, $Mg_3Al_2(SiO_4)_3$, ist ein wichtiges Mineral im Erdmantel (Granatperidotit) und im metamorphen Hochdruckgestein Eklogit. Dunkelroter Almadin, $Fe_3Al_3(SiO_4)_3$, ist typisch für Granatglimmerschiefer. Grossular, $Ca_3Al_3(SiO_4)_3$, ist typisch für Skarne. Weiter zu nennen sind Spessartin, Uwarowit, Andradit, Melanit. Hochwertige Granatkristalle sind beliebte Edelsteine. Granatsand, der vor allem von Strandseifen gewonnen wird, dient als günstiges Schleifmittel und zum Sandstrahlen.

7.9 Olivin (Forsterit)

Forsterit, Mg_2SiO_4, ist das Magnesiumendglied der Olivingruppe (◘ Abb. 7.5). Es handelt sich um ein gesteinsbildendes Mineral im Erdmantel und in basischen und ultrabasischen Magmatiten, wobei immer ein kleiner Teil des Mg^{2+} durch Fe^{2+} ersetzt ist. Aufgrund seines hohen Schmelzpunktes wird magnesiumreicher Olivin zu Feuerfestmaterialien verarbeitet. Eine wichtige Voraussetzung ist, dass er keinen Serpentin enthält – Olivin wandelt sich durch Wasseraufnahme in dieses Mineral um, auch entlang von Rissen. Außerdem wird Olivin oft in Eisenerzpellets gemischt, um die Schlackenbildung zu beeinflussen. Kristalle in Edelsteinqualität werden unter dem Namen Peridot gehandelt.

Gewonnen wird Olivin aus Duniten, ultramafische Gesteine, die fast ausschließlich aus Olivin bestehen. Dabei kann es sich um Stücke des Erdmantels in einem Ophiolithkomplex handeln (▶ Kasten 3.7). Wenn aus dem normalen Peridotit des Erdmantels, der auch Klinopyroxen und Orthopyroxen enthält, eine große Menge an Magma ausgeschmolzen wird, bleibt Dunit zurück. Außerdem können Dunite als Kristallkumulate an der Basis von Magmakammern mit basischen oder ultrabasischen Magmen entstehen.

Abb. 7.5 Magnesiumreicher Olivin in Mantelgesteinen ist grün. Dieses Stück (links) stammt aus der Olivinmine Åheim (Norwegen). Olivin aus magmatischen Gesteinen enthält meist etwas mehr Eisen (rechts: vom Oldoinyo Lengai, Tansania) und hat einen geringeren Schmelzpunkt. © F. Neukirchen.

7.10 Magnesit, Talk und Speckstein

Kletterer kennen gemahlenen Magnesit ($MgCO_3$) als »Chalk«. Er wird auch als Lebensmittelzusatz verwendet, zum Beispiel verhindert er in Salz das Zusammenklumpen durch Feuchtigkeit. Nebenbei ist Magnesit auch der wichtigste Rohstoff zur Herstellung von Magnesium. Das Mineral wird aber vor allem in großer Menge zu Magnesia (MgO) gebrannt, das als Mineraldünger, Füllstoff in Papier und Kunststoffen sowie als Adsorptionsmittel eingesetzt wird. Sorelzement, der zum Beispiel für Industriefußböden verwendet wird, ist eine Mischung aus MgO und $MgCl_2$.

Auch viele Feuerfestmaterialien (Routschka & Wuthnow 2007), zum Beispiel Ziegel zum Auskleiden von Hochöfen, enthalten MgO. Das Pulver kann bei Temperaturen um 2000 °C zu einem feuerfesten Material gesintert werden (»Magnesiastein«). Es kann auch mit Chromit (»Magnesiachromitstein«), Spinell, Zirkoniumoxid oder andere Materialien vermischt gesintert werden. In manchen Feuerfestmaterialien (z. B. »Chromitstein«) ist Sintermagnesia nur ein Nebenbestandteil und dient als Bindemittel.

Talk (◘ Abb. 7.6), $Mg_3Si4O_{10}(OH)_2$, ist das weichste Mineral, es kann mühelos mit einem Fingernagel geritzt werden. Das Schichtsilikat ist ein Schmiermittel und zugleich wasserabweisend. Talkpulver wird unter dem Namen Talkum gehandelt. Es wird als Füllstoff in Papier, Kunststoffen, Medikamenten und Farben verwendet, als Lebensmittelzusatz und Puder.

Speckstein (engl. *soapstone*) ist ein sehr weiches Gestein, das überwiegend aus Talk und Magnesit besteht. In der Kunst und im Kunsthandwerk ist es beliebt, weil es sich leicht bearbeiten lässt. Es kann auch als Feuerfestmaterial verwendet werden. Größere Mengen werden zur Herstellung von technischer Keramik gebraucht. Eine Mischung aus Speckstein mit wenig Ton und Feldspat ergibt Steatit, eine sehr feste Keramik, die vor allem als Isolator in elektrischen Bauteilen dient. Bei einem höheren Tonanteil erhält man Cordierit-Keramik, die starke Temperaturschwankungen erträgt und aus der zum Beispiel Katalysatoren gebaut werden. Wird stattdessen der Magnesiumanteil erhöht, erhält man feuerfeste Forsterit-Keramik. Problematisch ist, dass Speckstein oft feine Nadeln von Chrysotil (Faserserpentin, Serpentinasbest, ▶ Kasten 7.4) enthält, die sich nach Möglichkeit nicht in die Lunge verirren sollten.

Talk und Magnesit können sich sowohl in ultramafischen Gesteinen wie Peridotit und Serpentinit (insbesondere in Ophiolithkomplexen, ▶ Kasten 3.7) als auch in Dolomit durch Interaktion mit Fluiden bilden. Peridotit, das Gestein des Erdmantels, wandelt sich in geringerer Tiefe durch Wasseraufnahme in Serpentinit um, ein Gestein, das überwiegend aus dem Mineral Serpentin besteht. Meist überwiegend in der Modifikation Antigorit (Blätterserpentin), bei niedriger Temperatur ist Chrysotil stabil, der sich vor allem entlang von Rissen bildet. Bei einer Metamorphose in einer Temperaturspanne, die je nach Druck ungefähr zwischen 550 und 650 °C liegt (Bucher & Grapes 2011), bildet sich stattdessen ein Gestein aus Olivin und Talk. Fast reiner Talk entsteht, wenn dabei Fluide SiO_2 zuführen oder Mg^{2+} abführen.

Abb. 7.6 Stück einer 2–3 cm breiten Talkader innerhalb von Speckstein (der hintere Teil des Handstücks). Beide entstanden während der Metamorphose von Serpentinit durch Interaktion mit Fluiden. Fundort nahe Lom, Norwegen. © F. Neukirchen.

Wenn Peridotit oder Serpentinit mit CO_2-haltigen Fluiden in Kontakt kommt, kann sich Magnesit bilden. In kleinen Mengen kommt Magnesit auch im Erdmantel vor, wesentlich häufiger ist er in den Mantelgesteinen von Ophiolithkomplexen, die oft entlang von Rissen mehr oder weniger stark in Magnesit umgewandelt sind. Serpentinite reagieren so leicht mit CO_2, dass schon ein CO_2-armes Fluid ausreicht.

Speckstein entsteht bei einer hochgradigen Metamorphose (Amphibolitfazies) von Peridotit beziehungsweise Serpentinit bei Anwesenheit eines CO_2-haltigen Fluids.

Die wichtigsten Talklagerstätten sind metasomatische Bildungen in Dolomit, wobei von Fluiden SiO_2 und eventuell auch Mg^{2+} zugeführt, Ca^{2+} und CO_2 abgeführt wurden. Eine große Talklagerstätte ist Trimouns (Pyrenäen, Frankreich), wo eine Dolomitschicht auf einer Länge von 5 km fast vollständig in Talk umgewandelt ist.

Auch große linsenförmige Magnesitvorkommen können in Dolomitschichten auftreten. Die Entstehung funktioniert wohl ähnlich wie die »Dolomitisierung« (▶ Abschn. 7.2), nur weiter fortgeschritten, wobei auch hier eine sedimentär-diagenetische oder eine nachträgliche metasomatische Umwandlung denkbar ist.

7.11 Korund

Korund, Al_2O_3, ist das zweithärteste Mineral. Kristalle hoher Qualität sind teure Edelsteine: Rubin (rot) und Saphir (blau, grün, gelb). Weitere Informationen über ihre Bildung finden sich im Buch *Edelsteine* (Neukirchen 2012). Wesentlich häufiger sind aber derbe Massen aus Korund, Quarz und Eisenmineralen, die als Schmiergel bezeichnet werden. Diese entstehen durch eine Metamorphose von Bauxit (▶ Abschn. 5.11.1, Feenstra & Wunder 2002), wie zum Beispiel auf Naxos. Korund kann zudem aus Bauxit hergestellt werden, was auch ein Zwischenschritt bei der Aluminiumproduktion ist. Im Verneuil-Verfahren können größere Kristalle gezüchtet werden.

Korund wird als Schleif- und Poliermittel, zum Sandstrahlen (da es im Gegensatz zu Quarzstaub keine Silikose verursacht), in

Kasten 7.4 Asbest: Vom gefragten Rohstoff zur Altlast

Heute ist es kaum vorstellbar, dass Asbest einmal ein gefragter Rohstoff war. Als Asbest werden faserige Kristalle bezeichnet, die so dünn und biegsam sind, dass sie zu Textilien verarbeitet werden können. In der Antike wurden daraus Dochte für Öllampen geflochten, Feuerwehrleute schützen sich damit bei Bränden und zeitweise waren Asbestisolierungen und Dachbedeckungen aus Asbestzement (»Eternit«) beliebt. Asbest ist sehr hitzebeständig und ein guter Feuerschutz, resistent gegenüber Chemikalien, wärmedämmend, hat eine sehr hohe Zugfestigkeit und ist auch noch preiswert – aber gesundheitlich bedenklich. Werden die Fasern eingeatmet, können sie sich wie kleine Nädelchen in der Lunge festsetzen und Asbestose oder Lungenkrebs auslösen. Daher wird Asbest immer weniger verwendet und Gebäude, in denen Asbest verbaut worden ist, werden aufwendig saniert. In vielen Ländern ist die Verwendung inzwischen verboten.

Meist handelt es sich um das Mineral Chrysotil (»weißer Asbest«, Serpentinasbest; ◘ Abb. 7.7). Das ist die bei niedriger Temperatur stabile Modifikation von Serpentin ($Mg_3Si_2O_5(OH)_4$), ein Schichtsilikat, dessen Kristallgitter im Fall von Chrysotil zu kleinen Nadeln aufgerollt ist. Das Mineral ist in den Serpentiniten von Ophiolithkomplexen relativ häufig, insbesondere auf Klüften.

Auch mehrere Minerale der Amphibolgruppe können in Form von Asbestfasern vorkommen: Faseriger Riebeckit (»blauer Asbest«, Krokydolith) und Grunerit (»brauner Asbest«, Amosit) treten im südlichen Afrika in metamorphen BIF (▶ Abschn. 5.2) auf. Tremolit-Asbest und Aktinolith-Asbest sind ebenfalls metamorphe Bildungen. Die Fasergröße von Amphibol-Asbest macht diese Sorten noch schädlicher als Chrysotil-Asbest.

Abb. 7.7 Chrysotil (Faserserpentin) aus Zululand (Südafrika). © F. Neukirchen / Mineralogische Sammlungen der TU Berlin.

Trennscheiben und anderen Werkzeugen verwendet. Er dient als Zuschlagstoff für Hartbeton, Keramik sowie für die Herstellung von Feuerfestmaterialien und Spezialkeramik. Farbloser synthetischer Saphir wird für kratzfeste Scheiben verwendet. Titandotierter Saphir ist ein wichtiger Festkörperlaser.

7.12 Diamant

Das härteste Mineral, elementarer Kohlenstoff in einem kubischen Kristallgitter, ist nicht nur ein wichtiger Edelstein, sondern wird auch in großer Menge als Schleif- und Poliermittel und in Schneidwerkzeugen gebraucht. Weitere Anwendungen sind Fenster oder Beschichtungen für extreme Bedingungen (Raumfahrt, Reaktoren der chemischen Industrie) und in optischen Instrumenten. Jährlich werden etwa 30 t Rohdiamanten abgebaut, ein Fünftel davon wird zu Schmucksteinen geschliffen. Dazu kommen jährlich etwa 100 t synthetische Diamanten. Gebildet wird natürlicher Diamant vor allem durch Redoxreaktionen im Erdmantel, die Kristalle können anschließend durch spezielle Magmen wie Kimberlite an die Erdoberfläche gelangen. Über Diamanten und Kimberlite ließe sich deutlich mehr sagen, an dieser Stelle sei auf das Buch *Edelsteine* (Neukirchen 2012) verwiesen.

7.13 Diatomit (Kieselgur)

Diatomeen (Kieselalgen) sind Einzeller mit einer Zellhülle aus amorphem SiO_2 (Opal). Es gibt sehr viele verschiedene Arten mit unterschiedlicher Hüllenform, darunter Scheibchen, Stäbchen, Schiffchen und Tonnen (siehe auch ▶ Abschn. 6.2). Sie können sich durch Zellteilung fortpflanzen, wobei sich auch die Schale in zwei Hälften teilt und die andere Hälfte neu gebildet wird. Die meisten Arten leben in Gewässern, sowohl in Ozeanen als auch in Süßwasser. In Seen und Meeresbecken kann es zu einer schnellen Massenvermehrung von Diatomeen kommen, wenn das Wasser einen sehr hohen SiO_2-Gehalt hat. Gründe dafür können hydrothermale Quellen sein (z. B. im Myvatn, einem See in Island), eingewehte oder anstehende Tuffe, aber auch die Gesteinsverwitterung. Die Vorkommen in Norddeutschland entstanden in Interglazialen (kurzen Warmzeiten im Eiszeitalter) in Seen, die von Gletschern geschürfte Rinnen füllten. Abgestorbene Diatomeen sinken auf den Grund und bilden ein kreidiges Gestein. Es hat viele Poren und eine geringe Dichte, ist saugfähig und zugleich hitze- und säurebeständig. Es wird als Wärmedämmung, Wasserfilter, Füllstoff (▶ Kasten 7.5) für Kunststoffe, Gummi, für Farben, Asphalt und Puder und als Träger von Pestiziden eingesetzt. Als Absorber dient es in Katzenstreu und für Öl nach Unfällen. Außerdem wird es als mildes Poliermittel verwendet. Das je nach Gehalt an organischen Substanzen, Pyrit und anderen Mineralen weiße, graue, grünliche oder schwarze Gestein wird bei der Aufbereitung aufgeschlämmt, um ungewünschte Bestandteile abzutrennen, und danach in einem Trockenofen getrocknet. Für manche Zwecke wird es bei 800 °C gebrannt (kalziniert), wobei organische Bestandteile verbrennen.

7.14 Fluorit und Baryt

Fluorit (Flussspat; ◘ Abb. 7.8a) und Baryt (Schwerspat; ◘ Abb. 7.8b) zählen in hydrothermalen Lagerstätten zu den häufigsten Gangarten, wie Bergmänner die einst wertlosen Begleitminerale genannt haben. Inzwischen sind sie gefragte Rohstoffe und so manche ehemalige Silbermine baut nun diese Minerale ab.

Fluorit, CaF_2, dient bei der Verhüttung von Metallen (insbesondere bei der Stahlproduktion) als Flussmittel – es setzt den Schmelzpunkt deutlich herab. Außerdem ist Fluorit der Rohstoff zur Herstellung von Fluor, Flusssäure (HF), Fluorkohlenwasserstoffen und Fluoriden wie Kryolith, Ammoniumfluorid, Natriumfluorit. Kryolith dient als Flussmittel in der Aluminiumproduktion (▶ Abschn. 1.16), die anderen beiden werden zum Beispiel zur Vorbeugung gegen Karies verwendet. Das funktioniert, weil im Zahnschmelz, der weitgehend aus dem Mineral Apatit mit der Zusammensetzung $Ca_5(PO_4)_3(OH)$ besteht, ein Teil des $(OH)^-$ durch F^- ersetzt wird (Fluorapatit). Dadurch wird der Zahnschmelz resistenter gegenüber den von Bakterien erzeugten Säuren. Fluoritkristalle oder synthetische Fluoride werden zu Speziallinsen geschliffen, die zu hochwertigen Objektiven mit geringer chromatischer Aberration zusammengesetzt werden. Fluorit ist in manchen MVT (▶ Abschn. 4.12), metasomatischen Verdrängungslagerstätten und hydrothermalen Gängen (▶ Abschn. 4.1) ein Hauptbestandteil.

Baryt, $BaSO_4$, hat mit 4,5 g/cm^3 eine sehr hohe Dichte. Diese wird beim Tiefbohren (▶ Abschn. 1.9, z. B. nach Erdöl) ausgenutzt: Als Zusatz in der Bohrspülung erhöht es deren Dichte und damit den Druck der Spülung gegen das Gestein, was das Bohrloch stabilisiert. Baryt wird auch in Spezialbeton verwendet, der besonders schwer und weniger strahlendurchlässig ist. Aus Baryt werden außerdem Farbpigmente für weiße Farbe hergestellt. In Fotopapier (Barytpapier) und Kunststoffen dient er als Füllstoff. In großer Menge bildet sich Baryt vor allem an heißen Quellen am Meeresboden. Die wichtigsten Barytlagerstätten sind SEDEX (▶ Abschn. 4.17), VMS (▶ Abschn. 4.16) und große Barytlagerstätten ohne Sulfide, die analog an weniger heißen Quellen (z. B. Weiße Raucher, ▶ Abschn. 4.15.1) gebildet wurden. Weitere Vorkommen sind MVT (▶ Abschn. 4.12), hydrothermale Gänge (▶ Abschn. 4.1), Evaporite (▶ Abschn. 5.7) und Barytsinter in terrestrischen Sedimenten und Karstsystemen.

7.15 Zeolithe

Diese Mineralgruppe umfasst mehr als 70 natürliche Minerale (◘ Tab. 7.3). Dazu kommen Hunderte synthetische Zeolithe, die aus gesättigten Lösungen ausgefällt beziehungsweise durch chemische Reaktionen aus anderen Zeolithen hergestellt werden. Ihre Zusammensetzung und Struktur haben eine gewisse Ähnlichkeit mit Feldspat, aber das Gittergerüst, zu dem die Silizium-

Kasten 7.5 Füllstoffe

Füllstoffe sind Zusatzstoffe beispielsweise in Papier, Kunststoffen, Farben und Lebensmitteln, die auf die Haupteigenschaft des Produkts keinen großen Einfluss haben. Dabei kann es sich um Mineralpulver, Holzmehl, Glukose, Glasfasern und viele andere Substanzen handeln. Sie dienen etwa dazu, das Volumen eines Stoffes zu vermehren, als Träger von Wirkstoffen in Tabletten, oder um das Material besser verarbeitbar zu machen, zum Beispiel Rieselhilfe in einem Pulver. Füllstoffe können aber auch bestimmte Eigenschaften gezielt verbessern, beispielsweise Glimmerpulver in Beton als Wärmedämmung. Papier wird durch Zusatz von Kaolin, Gips, Kreidekalk oder Baryt weiß, opak, weniger saugfähig und erhält eine glatte Oberfläche. Kunststoffe können durch Zusätze zum Beispiel steifer, wärme- oder abriebresistenter oder elektrisch leitfähig gemacht werden. In Farben helfen Füllstoffe, durch Verdünnen der Pigmente einen Farbton einzustellen, außerdem können sie die Konsistenz verbessern. Mineralische Füllstoffe sind wichtige Rohstoffe, die von der Industrie in großer Menge verbraucht werden.

Abb. 7.8 a) Fluorit (Flussspat) und b) Baryt (Schwerspat) aus der Grube Clara, Oberwolfach (Schwarzwald). © F. Neukirchen, Sammlung Markl / Tübingen.

und Aluminiumoxidtetraeder zusammengesetzt sind, ist so weitmaschig, dass Wasser in die Mikroporen dazwischen passt (Abb. 7.9). Dieses kann durch Erhitzen ausgetrieben, anschließend wieder absorbiert werden, ohne dass sich das Gitter ändert. Zum Teil passen auch andere Moleküle in die Mikroporen. Manche Zeolithe werden als »Molekularsieb« benutzt, da sie für bestimmte Gase oder Flüssigkeiten durchlässig sind. So kann zum Beispiel ein bestimmtes Gas aus einem Gasstrom gefiltert werden. Wichtige Anwendungen sind als Ionenaustauscher, Absorber (Öl oder Benzin bei Unfällen, Katzenstreu), Trockenmittel, Stickstoffbinder, die Wasseraufbereitung, Aquariumfilter und die Bindung radioaktiver Stoffe. Die Absorbtionswärme kann auch zum Wärmen oder indirekt zum Kühlen genutzt werden.

Synthetische Zeolithe werden in großer Menge in Waschmitteln verwendet. Dabei dienen sie zum Entkalken des Wassers. Früher nahm man dafür Natriumphosphat, was aber zu einer Überdüngung von Gewässern führte. Bestimmte synthetische Zeolithe dienen als Katalysatoren, beispielsweise für das Cracken von Kohlenwasserstoffen. Die Reaktion findet innerhalb der Mikroporen statt, die aktiven Zentren sind dabei ins Gitter eingebrachte Metalle und Gitterpunkte, die ein H^+ abgeben können und somit als Säure wirken.

Zeolithe sind in der Natur sehr häufig. Schöne Kristalle finden sich auf Klüften und in Blasen in Vulkaniten. Auch beim Zersetzen von vulkanischen Gläsern bilden sich Zeolithe. In Sedimenten entstehen winzige Kristalle bei der Diagenese beziehungsweise minimalen Metamorphose (Zeolithfazies). Auch

Tab. 7.3 Die ökonomisch wichtigsten natürlichen Zeolithe. Häufige, aber wirtschaftlich unbedeutende Beispiele dieser Mineralgruppe sind Natrolith, Stilbit, Heulandit und Analcim. Synthetische Zeolithe werden meist mit Buchstaben (Zeolith A usw.) benannt.

Phillipsit	$KCa(Al_3Si_5O_{16})\cdot 6H_2O$
Chabasit	$Ca(Al_2Si_4O_{12})\cdot 6H_2O$
Erionit	$NaK_2MgCa_{1,5}(Al_8Si_{28}O_{72})\cdot 28H_2O$
Ferrierit	$(Na,K)Mg_2C_{a0,5}(Al_6Si_{30}O_{72})\cdot 20H_2O$
Klinoptilolith	$(Na,K)_6(Al_6Si_{30}O_{72})\cdot 20H_2O$
Mordenit	$Na_3KCa_2(Al_8Si_{40}O_{96})\cdot 28H_2O$

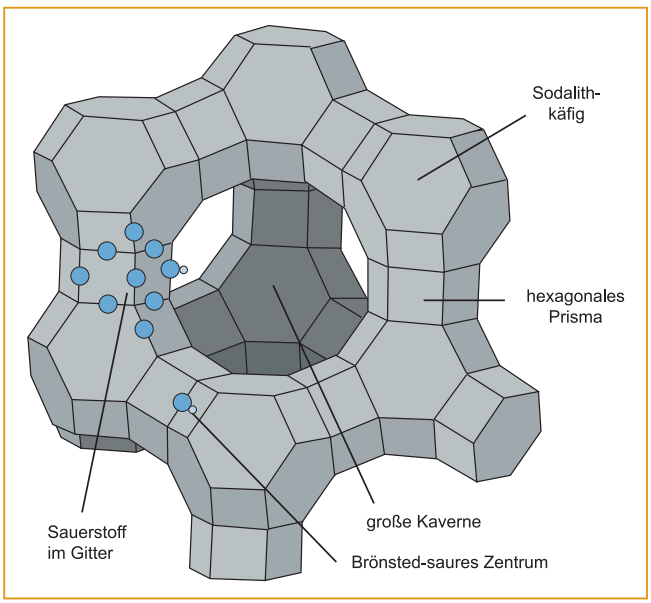


Abb. 7.9 Struktur von Zeolith Y (Faujasit). An den Kreuzungen der Linien sitzen Silizium oder Aluminium, jeweils dazwischen befindet sich Sauerstoff oder $(OH)^-$. Natrium befindet sich in den hexagonalen Prismen, zusammen mit Wasser in den Sodalith-Käfigen und vollständig hydratisiert zusammen mit weiterem Wasser in den großen Kavernen. © Verändert nach Hermann Luyken / Wikimedia.

die Sedimente von Salzseen (▶ Abschn. 5.7.2) können Zeolithe enthalten. Bauwürdig sind aber nur Gesteine mit einem sehr hohen Zeolithgehalt. Diese bilden sich vor allem durch eine hydrothermale Alteration von vulkanischem Glas in Tuffen (▶ Abschn. 7.3) durch alkalines Wasser (pH 8–10 bei 50–300 °C). Da normale Hydrothermalsysteme (epithermal, ▶ Abschn. 4.3) an Vulkanen stark sauer sind, muss das Wasser extern sein. Eine Möglichkeit ist ein Ignimbrit (durch pyroklastische Ströme abgelagerter Tuff), der in einen alkalinen Salzsee geflossen ist. Eine weitere Möglichkeit ist die Alteration von Tuff durch hydrothermales Wasser aus Karbonatgesteinen.

Abb. 7.10 Grafit aus der Mataraka Plumbago Mine, Sri Lanka. © F. Neukirchen / Mineralogische Sammlungen der TU Berlin.

7.16 Grafit

In Grafit (■ Abb. 7.10), der unter Normalbedingungen stabilen Modifikation von Kohlenstoff, geht jedes Kohlenstoffatom mit drei Nachbaratomen kovalente Bindungen ein, was ein zweidimensionales Gitter mit sechseckigen Maschen ergibt. Das jeweils vierte Elektron der äußersten Schale befindet sich relativ beweglich zwischen den Schichten und sorgt dort für Zusammenhalt mit einer geringen Bindungsenergie. Daraus ergeben sich zwei wichtige Eigenschaften dieses Minerals: Es ist ein guter elektrischer Leiter und es ist so weich, dass es sogar als Schmiermittel eingesetzt wird. Dazu kommt, dass es gegen Säuren resistent und bei extrem hohen Temperaturen (solange es nicht brennt) stabil ist, außerdem ist es ein guter Wärmeleiter.

Für die Anwendung spielt neben der Reinheit auch die Korngröße eine Rolle, so wird der hochwertige Flockengrafit (»Flinzgrafit«) vom günstigen, sehr feinkörnigen Pulvergrafit (sogenannter »amorpher Grafit«, der aber nicht amorph ist) unterschieden. In der Aufbereitung wird Grafit durch Flotation von anderen Mineralen getrennt. Grafit kann auch synthetisch durch Erhitzen von Koks beziehungsweise Petrolkoks auf mehr als 3000 °C erzeugt werden. Eine andere Möglichkeit ist der Acheson-Prozess: Eine Mischung aus Koks und Ton wird elektrisch um einen Grafitstab aufgeheizt. Bei sehr hoher Temperatur entsteht SiC, das sich bei mehr als 4150 °C durch Verdampfen des Siliziums zu Grafit umwandelt.

Grafit wird in der Metallurgie für Gussformen und Schmelztiegel, zum Aufkohlen von Stahl und als reduzierender Zuschlag in Hochöfen eingesetzt. Er dient als Elektrode in Batterien, Lichtbogenöfen und bei der Schmelzflusselektrolyse zur Herstellung von Aluminium. In Elektromotoren und Generatoren stellen »Kohlebürsten« aus Grafit den elektrischen Kontakt zwischen beweglichen Teilen her. Gleitlager und Dichtungen aus Grafit sind »selbstschmierend«. Kunststoffe können mit Grafit als Füllstoff elektrisch leitfähig gemacht werden. Die chemische Industrie nutzt ihn für korrosionsbeständige Reaktoren. Früher wurden auch grafitmoderierte Kernkraftwerke gebaut (ein unrühmliches Beispiel war Tschernobyl). Und eine Anwendung im Alltag ist die Bleistiftmine (die auch Ton enthält, um eine höhere Härte zu erreichen, aber kein Blei).

Es werden drei unterschiedliche Grafitlagerstätten unterschieden. Am wichtigsten sind Vorkommen in hochgradig metamorphen Gesteinen (meist Amphibolit- oder Granulitfazies), in denen die organische Substanz ehemaliger Sedimente zu Grafit umgewandelt wurde. Fast reiner Grafit entsteht bei der hochgradigen Metamorphose von Kohleflözen, er ist dabei der letzte Schritt bei der Inkohlung von Pflanzenresten über Torf, Braunkohle, Steinkohle und Anthrazit. Bei der entsprechenden Metamorphose von anderen Sedimenten entstehen grafithaltige Schiefer, Gneise, Quarzite und so weiter. Die genauen Bildungsbedingungen sind nicht nur von Druck und Temperatur, sondern auch von der Fluidphase während der Metamorphose und von der bereits vorhandenen Struktur der organischen Substanzen abhängig (langkettige Polymere müssen stärker umgebaut werden als Ringstrukturen). Eine wichtige unterstützende Rolle spielen Scherbewegungen. Entsprechend beginnt die Grafitbildung mit sehr feinkörnigem Grafit mit vielen Gitterfehlern (obere Grünschieferfazies), während bei einer stärkeren Metamorphose größere Kristalle entstehen. Auch in Europa gibt es entsprechende Lagerstätten, etwa in den Alpen und in Norwegen. Die weitaus größten bekannten Reserven befinden sich in China.

Ganz ähnlich können organische Substanzen (Kohle, Kerogen, Öl, Bitumen) auch bei der Kontaktmetamorphose zu Grafit umgewandelt werden. Dabei bilden sich allerdings nur kleine Kristalle. Eine wichtige Lagerstätte diesen Typs findet sich bei La Colorada (Sonora, Mexiko).

Schließlich gibt es noch epigenetische Grafitlagerstätten in Adern und Scherzonen. Bei diesen wurde Grafit aus einem Fluid ausgefällt, meist durch Reduktion von CO oder CO_2, manchmal aus CH_4. Das Fluid kann aus Magmen stammen, von metamorphen Reaktionen, aus dem Erdmantel oder es handelt sich um mobilisierten organischen Kohlenstoff. Die Ausfällung erfolgt durch Abkühlung, Fluidmischung oder Änderung der Sauerstofffugazität, zum Beispiel bei einer Reaktion mit Pyrrhotin oder anderen Eisenmineralen. Mögliche Reaktionen sind beispielsweise:

$$2\,CO \rightarrow C + CO_2$$
$$CH_4 \rightarrow C + 2\,H_2$$
$$CO_2 + 2\,H_2 \rightarrow C + H_2O$$

Am bekanntesten sind entsprechende Grafitadern in Sri Lanka, die Kohlenstoffisotope weisen dort auf einen magmatischen Ursprung des Fluids hin (Touzain et al. 2010). Auch epigenetische Grafitlagerstätten entstehen eher unter metamorphen Bedingun-

gen, weil diese die Nukleation und das Wachstum von größeren Kristallen fördern (Pasteris 1999). Aus einem abkühlenden Fluid in geringer Tiefe gebildeter Grafit ist hingegen sehr feinkörnig. Erwähnenswert ist, dass Grafit auch in Meteoriten (insbesondere in den kohligen Chondriten) und in manchen magmatischen Gesteinen vorkommt.

7.17 Schwefel

Zwei unterschiedliche Prozesse können in der Natur zur Bildung von elementarem Schwefel führen. An Vulkanen austretende Gase enthalten neben Wasser und CO_2 auch H_2S und SO_2 in unterschiedlichen Verhältnissen. Durch die Reaktion $4\ H_2S + 2\ SO_2 \rightarrow 6\ S + 4\ H_2O$ wird der Schwefel direkt als Feststoff aus dem abkühlenden Gas abgeschieden (»sublimiert«), wobei das SO_2 zum Teil erst durch Oxidation von H_2S gebildet wird. Das passiert vor allem an Solfataren, wie H_2S-reiche Gasaustritte genannt werden, in geringem Umfang auch an H_2S-reichen Fumarolen. Manchmal entstehen dabei filigrane Kristalle direkt an den Spalten (Abb. 7.11), häufig sind erdige gelbe Massen und eine Imprägnation in Gesteinsporen. Aufgrund des niedrigen Schmelzpunktes sind an heißen Gasaustritten auch Tropfen oder kleine Ströme von geschmolzenem Schwefel zu sehen, die zu massivem Schwefel erstarren.

Schwefel wurde weltweit an einer ganzen Reihe von Vulkanen abgebaut, zum Beispiel auf Vulcano (Italien). Eine kleine Schwefelmine am Gipfel des 6176 m hohen Vulkans Aucanquilcha (Chile) war das höchstgelegene Bergwerk überhaupt. Besonders spektakulär sind die Solfataren am Kawah Ijen (Java, Indonesien). Für den Abbau wurden Rohre in die Solfataren getrieben, aus denen geschmolzener Schwefel tropft und zu massiven Blöcken erstarrt, welche von Arbeitern in Körben aus dem Krater geschleppt werden (Abb. 7.12). In den Kratersee

Abb. 7.11 Nadelige Schwefelkristalle an einer Solfatare am Kraterrand des Vulkans Fossa auf der Insel Vulcano (Italien). © F. Neukirchen.

des Kawah Ijen wird so viel SO_2 eingetragen, dass es sich um Schwefelsäure mit pH 0,1 handelt.

Wirtschaftlich von größerer Bedeutung ist allerdings der sogenannte sedimentäre Schwefel, der indirekt von sulfatreduzierenden Bakterien gebildet wird. Besonders gute Bedingungen finden diese Lebewesen im Gipshut von Salzdiapiren (Abb. 7.13), wenn in diesen aus den Sedimenten der Umgebung Erdgas oder Erdöl einströmt. Im Gegensatz zu Salzdiapiren, die als Öl- oder Gasfallen dienen, fehlt hier eine abdichtende Gesteinsschicht. Sulfatreduzierende Bakterien nutzen die Reduktion von in Wasser gelöstem Sulfat bei gleichzeitiger Oxidation von organischen Substanzen (oder Wasserstoff) zur Energiegewinnung. Dabei entstehen Schwefelwasserstoff und CO_2 oder HCO_3^-, beispielsweise durch die Reaktion $SO_4^{2-} + CH_4 \rightarrow HS^- + HCO_3^- + H_2O$. Der Schwefelwasserstoff oxidiert anschließend zu Schwefel,

Abb. 7.12 Schwefeldämpfe und Schwefelablagerungen am Kawah Ijen (Indonesien). © F. Neukirchen.

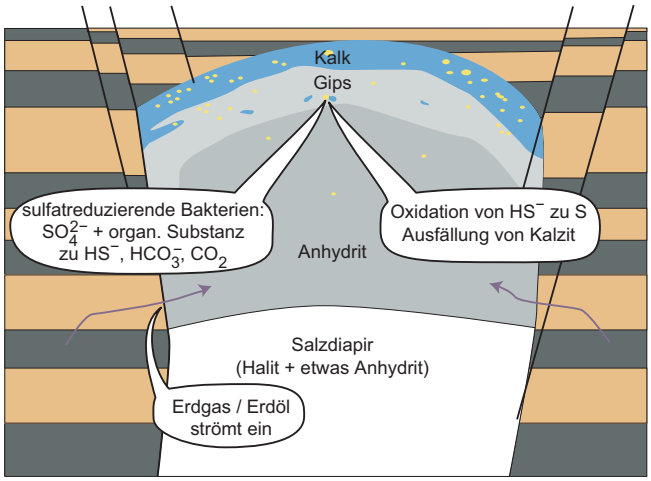


Abb. 7.13 Wichtige Lagerstätten von elementarem Schwefel bilden sich durch die Wirkung von sulfatreduzierenden Bakterien im Gipshut von Salzdiapiren. Die Bakterien verbrauchen in Wasser gelöstes Sulfat (Gips, Anhydrit) und organische Substanzen (Erdgas, Erdöl) und scheiden HS^- aus, das anschließend zu Schwefel oxidiert wird. Hydrogenkarbonat, ein weiteres Stoffwechselprodukt, führt zur Ausfällung von Kalzit. Schwefel (gelb) bildet kleinere Linsen und Lager im teilweise zu Kalk umgewandelten Gipshut.

was durch Reaktion mit Sulfat, durch sauerstoffhaltiges Wasser oder durch die Wirkung anderer Bakterien passieren kann. Das Hydrogenkarbonat verbindet sich mit Ca^{2+} zu Kalzit. Auf diese Weise entstehen in den Sulfaten des Salzdiapirs Linsen oder dünne Schichten (Lager) aus Schwefel, während ein Teil der Sulfate durch Kalzit ersetzt wird. Wichtige Lagerstätten diesen Typs gibt es bei Caltanisetta auf Sizilien (Italien), am nördlichen Karpatenrand (insbesondere in Polen), im Irak sowie entlang der Golfküste in Mexiko und in den USA, derzeit wird aber nur noch in Polen abgebaut. Unterirdische Vorkommen können mit dem Frasch-Verfahren gefördert werden. In eine Bohrung werden drei ineinanderliegende Rohre eingeführt. Durch eines wird unter hohem Druck heißes Wasser mit etwa 150 °C eingepresst. Der Schwefel schmilzt und wird mit Druckluft durch das Förderrohr an die Oberfläche gebracht.

Der Abbau von elementarem Schwefel macht allerdings nur noch einen winzigen Bruchteil der Schwefelproduktion aus. Bei der Entschwefelung von H_2S-haltigem Erdgas (Sauergas) und Erdöl fallen große Mengen an. Der Abbau der Teersande in Kanada macht dieses Land zu einem der Hauptexporteure, weitere wichtige Produzenten sind Erdgas- und Erdölförderländer sowie Standorte großer Raffinerien. Zudem fällt Schwefelsäure in großer Menge als Nebenprodukt der Sulfidverhüttung an.

Die wichtigste Anwendung von elementarem Schwefel ist das Vulkanisieren von Kautschuk. Etwa 90 % des Schwefels werden jedoch zu Schwefelsäure verarbeitet, dem »Arbeitspferd der chemischen Industrie«. Davon verbraucht die Herstellung von Mineraldünger etwa 60 %: Das unlösliche Phosphat Apatit reagiert mit Schwefelsäure zu Gips und Phosphorsäure, die wiederum zu anderen Phosphaten umgesetzt wird. Ammoniumsulfatdünger wird durch Reaktion von Schwefelsäure mit Ammoniak produziert. Neben Phosphorsäure werden auch andere Säuren aus Schwefelsäure und entsprechenden Mineralen erzeugt: Salzsäure durch Reaktion mit Halit (HCl, Kochsalz), Flusssäure durch Reaktion mit Fluorit, Salpetersäure durch Reaktion mit Nitraten (insbesondere $NaNO_3$, »Chilesalpeter«). Eine Mischung aus Schwefel- und Salpetersäure ist wiederum die Grundlage für die Herstellung von Sprengstoffen wie Dynamit. Schwefelsäure wird auch für die Herstellung von Tensiden und organischen Farbstoffen, zum Aufschließen mancher Erze und als Elektrolyt in Autobatterien gebraucht.

Literatur

Bucher, K. und R. Grapes, 2011. Petrogenesis of metamorphic rocks. 8. Auflage. Springer, Heidelberg.

Chiang, Y.-M., D. Birnie, D. Kingery, 1997. Physical ceramics: Principles for ceramic science and engineering. Wiley, New York.

Feenstra, A. und B. Wunder, 2002. Dehydration of diasporite to corundite in nature and experiment. Geology 30, 119–122.

Gauckler, L. J., 2005. Materialwissenschaft I: Keramik. Vorlesungsskript. ETH Zürich.

Jackson, M. D., S. R. Chae, R. Taylor, P. Li, C. Meral, S. R. Mulcahy, A. M. Emwas, J. Moon, S. Yoon, G. Vola, H.-R. Wenk und P. J. M. Monteiro, 2013. Unlocking the secrets of Al-tobermorite in Roman seawater concrete. American Mineralogist. In Press.

Krause, S., V. Liebetrau, S. Gorb, M. Sánchez-Román, J. A. McKenzie und T. Treude, 2012. Microbial nucleation of Mg-rich dolomite in exopolymeric substances under anoxic modern seawater salinity: New insight into an old enigma. Geology 40, 587–590.

Kwiecinska, B. und H. I. Petersen, 2004. Graphite, semi-graphite, natural coke, and natural char classification – ICCP system. International Journal of Coal Geology 57, 99–116.

McKenzie, J. A. und C. Vasconcelos 2009. Dolomite Mountains and the origin of the dolomite rock of which they mainly consist: historical developments and new perspectives. Sedimentology 56, 205–219.

Pasteris, J. D., 1999. Causes of the uniformly high crystallinity of graphite in large epigenetic deposits. Journal of Metamorphic Geology 17, 779–787.

Patton, T. C., 1973. Pigment handbook. Wiley, New York.

Richerson, D., 2006. Modern ceramic engineering. Properties, processing and use in design. Taylor & Francis. Oxford.

Routschka, G. und H. Wuthnow (Hrsg.), 2007. Taschenbuch Feuerfeste Werkstoffe. Aufbau, Eigenschaften Prüfung. 4. Auflage. Vulkan-Verlag, Essen.

Touzain, P., N. Balasooriya, K. Bandaranayake und C. Descolas-Gros, 2010. Vein graphite from the Bogala and Kahatagaha-Kolongaha-mines, Sri Lanka: A possible origin. Canadian Mineralogist 48, 1373–1384.

Glossar

A-Typ-Granit: Anorogen gebildeter Granit, entsteht bei Dehnung in kontinentalen Gräben oder bei einem Orogenkollaps. Oft alkalin.

Abschiebung: Verwerfung, an welcher durch Dehnung der obere Block abgesenkt wird.

Abteufen: Schachtbau oder Bohrung.

Ader: Kleiner hydrothermaler Gang, mit Quarz oder anderen Mineralen gefüllt.

Aggregat: Gemenge vieler Kristalle eines einzigen Minerals, kann zum Beispiel körnig, dicht oder stänglig sein.

Agpait: Peralkaliner Nephelinsyenit mit komplexen Natrium-(Zr-, Ti-, SEE-) Silikaten wie Eudialith, Aenigmatit usw., aufgrund eines extrem hohen Gehalts an Natrium und seltenen Elementen.

akzessorisch: Minerale, die weniger als 1 % eines Gesteins ausmachen.

Alkaligestein: Alkalireiches ($Na_2O + Ka_2O$), quarzuntersättigtes magmatisches Gestein. Es gibt eine große Vielfalt, z. B. Nephelinit, Phonolith, Alkaliolivinbasalt, Nephelinsyenit. Die Schmelzen werden als alkaline Magmen bezeichnet.

Alteration: Veränderung eines Gesteins durch Interaktion mit einem (hydrothermalen) Fluid.

Alter Mann: Ehemalige Abbaukavernen, die verfüllt wurden oder eingestürzt sind.

Amalgam: Legierung aus Quecksilber und Gold oder Quecksilber und Silber. Bei hohem Quecksilbergehalt flüssig.

Amalgamverfahren: Trennung von Gold (oder Silber) aus goldhaltigem Gestein mithilfe von Quecksilber. Das Edelmetall löst sich in Quecksilber. Anschließend wird die flüssige Legierung (Amalgam) erhitzt, wobei das Quecksilber verdampft.

Andesit: Intermediäres Vulkangestein mit mittlerer Zusammensetzung zwischen Basalt und Rhyolith. Typisch für Subduktionszonen.

Anorthosit: Magnetisches Gestein (Plutonit), das zu > 90 % aus Plagioklas besteht.

Argillisierung: Alteration eines Gesteins zu überwiegend Tonmineralen durch saure hydrothermale Fluide nahe der Erdoberfläche. Typisch für hochsulfidierte epithermale Adern und an der Erdoberfläche über Kupferporphyren.

Arsenbronze: Legierung aus Kupfer und Arsen, war in der frühen Bronzezeit weit verbreitet.

Asche: Verbrennungsrückstand.

Asche (Magma): Bei einer gasreichen Vulkaneruption fein fragmentiertes Magma. Ascheablagerungen werden Tuff genannt.

Asthenosphäre: Weicher Teil des oberen Erdmantels, unterhalb der Lithosphäre, kann kleine Mengen an Schmelze (Basaltmagma) enthalten.

atmophil: Volatile Elemente (nach Goldschmidt) wie Wasserstoff, Kohlenstoff, Stickstoff, Edelgase.

Aufbereitung: Abtrennung unbrauchbarer Bestandteile eines Erzes vor der Verhüttung und Auftrennung in verschiedene Erzkonzentrate.

Auffahren: Bau von Schächten, Stollen und Strecken.

Aufkohlen: Verwandlung von Schmiedeeisen zu Stahl durch Erhöhung des Kohlenstoffgehalts.

Aufschiebung: Verwerfung, an welcher der obere Block gehoben wird. Auch Überschiebung.

Backarc: Im Hinterland einer Subduktionszone kommt es durch den Zug der abtauchenden Platte zu Dehnung, dabei kann neue ozeanische Kruste entstehen.

Barrel: Bei Erdöl verwendetes Volumenmaß, 1 bbl = 158,987 l.

Basalt: »Basisches« Vulkangestein, entsteht durch Anschmelzen des Erdmantels. Besteht überwiegend aus Pyroxen und Plagioklas, mit mehr oder weniger Olivin. Je nach Zusammensetzung als Tholeiitbasalt, Alkalibasalt, Alkaliolivinbasalt usw. klassifiziert. Der entsprechende Plutonit ist Gabbro.

basisch (Magma): Schmelze oder Magmatite mit einem SiO_2-Gehalt zwischen 45 und 52 %.

Batholith: Aus unzähligen Plutonen zusammengesetzter Körper aus Graniten, Gabbros und so weiter. Bilden sich unter den Vulkanen der Subduktionszonen.

bauwürdig: Wirtschaftlich gewinnbar.

Bauxit: Aluminiumerz, bestehend hauptsächlich aus Gibbsit, Böhmit und Kaolinit.

Bbl: Siehe Barrel.

BBO: Milliarden Barrel (billion barrels of oil).

Bentonit: Ein quellfähiger Tonstein, der häufig in der Bautechnik und bei Bohrungen als Bohrspühlung eingesetzt wird.

Bergschaden: Durch Bergbau verursachte Schäden an der Erdoberfläche, insbesondere Absenkungen großer Areale und Rissbildung in Gebäuden.

Bewetterung: Belüftung eines Bergwerks.

Bims: »Gefrorener Magmaschaum«, wird bei Vulkanausbrüchen mit gasreichen sauren Magmen gefördert.

Biomining: Oxidation von Sulfiderzen und Laugung bestimmter Elemente mithilfe von Mikroorganismen. Auch: Biolaugung, Biooxidation.

Blauschiefer: Metamorphes Gestein, entsteht bei der Umwandlung von Basalt unter hohem Druck.

Blindschacht: Schacht, der nicht zur Oberfläche führt, sondern mehrere Sohlen miteinander verbindet.

F. Neukirchen, G. Ries, *Die Welt der Rohstoffe*,
DOI 10.1007/978-3-662-48242-1, © Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2016

Bohrklein: Beim Bohren zermahlenes Gestein, das von der Bohrspühlung an die Oberfläche befördert wird.

Bohrkern: Zylinderförmige Gesteinsprobe, die mit einem speziellen Bohrkopf aus einem Bohrloch entnommen wurde.

Brekzie: Aus kantigen Gesteinsbruchstücken zusammengesetztes Gestein, entweder nach Sedimentation mit sehr kurzem Transportweg, bei Bergsturz oder Hangrutschungen; oder durch Zerbrechen an Ort und Stelle durch tektonische Bewegungen, Magmatismus oder hydrothermale Fluide, deren Druck den Gesteinsdruck überschreitet. Die feinkörnige Matrix besteht aus hydrothermal ausgefällten Mineralen, Gesteinsmehl oder erstarrtem Magma.

Brent: Leichte Ölsorte aus der Nordsee, an deren Preis sich an Börsen andere Ölsorten orientieren. Siehe auch WTI.

Caldera: Kraterförmige Einbruchstruktur an einem Vulkan, durch Einsturz der darunterliegenden Magmakammer.

chalkophil: »Schwefelliebende Elemente« (nach Goldschmidt), zum Beispiel Kupfer, Blei, Zink, Silber.

chemische Verwitterung: Verwitterung durch Lösungsprozesse. Sehr intensiv in feucht-warmem Klima unter Bodenbedeckung.

Chert (Hornstein): feinkörniges, sedimentär entstandenes Gestein aus Siliziumdioxid. Meist aus Opalschalen von Einzellern, aus denen sich bei der Diagenese Quarz bildet. Auch exhalativ an heißen submarinen Quellen.

Chloritiserung: Alteration zu einem chloritreichen Gestein, siehe auch Serizitisierung.

Coltan: Die Minerale Columbit-Tantalit. Wichtigstes Tantalerz.

Damast: Stahl mit Lagen von unterschiedlichem Kohlenstoffgehalt. Entweder Schmelzdamast (Damaszenerstahl) oder Schweißdamast.

Diagenese: Verfestigung von Lockermaterial zu einem Sedimentgestein. Dabei wird bei leichter Überlagerung aus dem zirkulierenden Wasser ein Zement aus beispielsweise Quarz, Kalzit oder Hämatit ausgefällt, der Sandkörner oder Geröll verkittet. Außerdem verringert sich das Porenvolumen durch Kompaktion.

Diapir: Aufsteigender tropfenförmiger Gesteinskörper, etwa im Erdmantel oder als Salzstock.

Diopsid: Mineral der Pyroxengruppe, $CaMg(Si_2O_6)$.

Diskordanz: Grenzfläche, an der Sedimente flach über verkippten und erodierten älteren Gesteinen liegen.

disseminiertes Erz: Siehe versprengtes Erz.

Dolomit: Karbonatmineral, $CaMg(CO_3)_2$, oder aus diesem Mineral aufgebautes Sedimentgestein.

Edelmetall: Schwer oxidierbare Metalle, insbesondere Gold, Silber und Platingruppenelemente.

eiserner Hut: Teil der Oxidationszone bei oberflächennahen Sulfidlagerstätten, in dem wasserlösliche Metalle gelöst und abtransportiert wurden. Nichtlösliche Metalle, insbesondere zu Fe^{3+} oxidiertes Eisen, blieben zurück. Engl. gossan.

Einsprenglinge: Größere Kristalle in einem feinkörnigen Vulkangestein.

elektromagnetische Methoden: Geophysikalische Methoden zur Prospektion, bei denen die Induktion elektromagnetischer Felder in leitenden Materialien ausgenutzt wird.

Elektrometallurgie: Elektrolytische Verfahren der Metallherstellung und -reinigung, entweder in einer Lösung oder in einer Schmelze.

Elektrum: Natürlich vorkommende Legierung aus Silber und Gold.

epigenetisch: Die Erze sind jünger als das Nebengestein. Gegenteil von syngenetisch.

epithermal: Früher für Hydrothermalsysteme von geringer Temperatur (< 200 °C), heute für Hydrothermalsysteme in geringer Tiefe. Siehe auch mesothermal, katathermal.

Erdgas: Überwiegend Methan, plus Propan, Butan, H_2S, CO_2 und andere Gase. Feuchtes Gas weist einen höheren Anteil an Propan und Butan auf, trockenes Gas ist fast nur Methan. »Saures Erdgas« hat einen hohen Schwefelgehalt.

Erdöl: Mischung aus Kohlenwasserstoffen, die unter Normalbedingungen flüssig sind.

Erosion: Prozesse der Verwitterung und Abtragung.

Erz: Mineralgemenge bzw. Gestein, das aus ökonomischem Interesse abgebaut werden kann, wobei es in der Regel um die Gewinnung von Metallen geht.

Erzgrad: Gehalt des ökonomisch interessanten Metalls im Erz, angegeben in Prozent oder g/t.

euxinisch: Wasser mit geringem Sauerstoffgehalt und hohem Gehalt an H_2S, wie zum Beispiel in der Tiefsee des Schwarzen Meeres.

Evaporit: Durch Eindampfen von Wasser zurückgebliebenes Sediment, wie Salz oder Gips.

exhalativ: An Quellen am Meeresboden »ausgeatmet«. Siehe auch VMS und SEDEX.

Exploration: Suche nach unbekannten Lagerstätten und genauere Untersuchung potenzieller Lagerstätten.

Fahlerz: Mineralgruppe mit Tetraedrit, Tennantit und ähnlichen Mineralen. Arsen- und antimonhaltiges Kupfererz, oft silberhaltig, oft hohe Gehalte an anderen Metallen.

Fazies: Auf den Ablagerungsraum zurückzuführende Eigenschaften eines Sediments. Metamorphe Fazies: Metamorphosegrad, wird auf die Umwandlungsprodukte von Basalt bezogen (Grünschieferfazies, Amphibolitfazies, Granulitfazies, Blauschieferfazies, Eklogitfazies).

Feldspat: Gruppe von Silikatmineralen, Plagioklas und Kalifeldspat sind wichtige gesteinsbildende Minerale.

Feldspatvertreter (Foide): Gruppe von Silikatmineralen mit Ähnlichkeit zu Feldspat, enthalten aber weniger SiO_2. In siliziumarmen magmatischen Gesteinen.

felsisch: Die (hellen) Minerale Quarz, Feldspat und Foide, beziehungsweise ein Gestein, das überwiegend aus diesen besteht.

Fenitisierung: Metasomatische Umwandlung eines Gesteins in der Umgebung von Karbonatiten oder Alkaligesteinen, mit einer starken Anreicherung an Alkalien.

Fernerkundung: Gewinnung geophysikalischer Daten mithilfe von Satelliten, Flugzeugen oder Helikoptern.

Flöz: Eine schichtförmige Lagerstätte, die sedimentär entstanden ist; insbesondere bei Kohle.

Flözgas: In Kohle enthaltenes Methan.

Fluid: Flüssigkeiten, Gase und überkritische Fluide. Insbesondere Mischungen aus Wasser, gelösten Salzen und Gasen wie Kohlendioxid und H_2S.

Foid: Siehe Feldspatvertreter.

Fracking: Hydraulic Fracturing. Hydraulische Erzeugung von Rissen in einem impermeablen Gestein, macht die Förderung von dicht in Poren eingeschlossenem Öl und Gas möglich.

fraktionierte Kristallisation: Veränderung der Zusammensetzung eines Magmas während der Kristallisation. Führt von Basalt (»basisch«) über Andesit zu Rhyolith (»sauer«). Wichtigster Prozess der Fraktionierung in magmatischen Systemen.

Fraktionierung: An- bzw. Abreicherung verschiedener Elemente bei unterschiedlichen Prozessen.

Frischen: Verringerung des Kohlenstoffgehalts in Roheisen zur Erzeugung von Stahl.

Gabbro: Plutonit mit derselben Zusammensetzung wie Basalt.

Gang: Spalte, die durch hydrothermale Minerale ganz oder teilweise verfüllt wurde. Oder Spalte, in der Magma aufsteigt oder erstarrt ist. Kleine hydrothermale Gänge werden als Ader bezeichnet.

Gangart: Die nicht metallhaltigen Minerale einer (hydrothermalen) Lagerstätte, insbesondere Quarz, Fluorit, Baryt und Karbonate.

Gangtrum: Ein vom Hauptgang abzweigender Nebengang.

Gashydrat: Eisähnliche Substanz aus H_2O und Gasen wie Methan.

gediegen: In elementarer Form in der Natur vorkommende Metalle, zum Beispiel Gold, Platin, Silber, Kupfer.

Gefüge: Geometrie der Mineralkörner im Gestein.

Gestein: Ein natürliches Gemenge von Mineralen.

Glas: »Gefrorene Gesteinsschmelze«, im Gegensatz zu einem Kristall gibt es im Glas keine systematische Anordnung der Ionen.

Glaskopf: Blumenkohlartige (kolloforme) Aggregate mit glänzender Oberfläche. Roter Glaskopf: Hämatit. Brauner Glaskopf: meist Goethit. Schwarzer Glaskopf: Manganhydroxide.

Glimmer: Silikatminerale, insbesondere Biotit (ein Dunkelglimmer) und Muskovit (ein Hellglimmer). Häufig in Granit, Gneis und Glimmerschiefer.

Glück auf: Bergmannsgruß.

Gossan: Siehe eiserner Hut.

Graben: Durch Dehnung entstandene lang gestreckte Senke, die sich auf beiden Seiten von Abschiebungen begrenzt absenkt.

Granat: Gruppe von Silikatmineralen, darunter Almadin und Pyrop.

Granit: Grobkörniges magmatisches Gestein aus Feldspat, Quarz und Glimmer, das in der Tiefe zu einem Pluton abgekühlt ist. Das Äquivalent zum »sauren« Vulkangestein Rhyolith. Entsteht durch Fraktionierung aus einem Basaltmagma oder durch Aufschmelzen kontinentaler Kruste.

Grauwacke: Sedimentgestein aus kleinen Gesteinsbruchstücken, Sand und Tonmineralen. Ablagerung im Meer vor küstennahen Gebirgen.

Gravimetrie: Messung von Variationen des Schwerefelds der Erde.

Greisen: Gestein, das fast nur aus Quarz besteht und manchmal oberhalb eines Granits zu finden ist. Kann Glimmer, Topas, Turmalin und die Erze Wolframit und Kassiterit enthalten. Entsteht durch Umwandlung des festen Granits durch reaktive Lösungen, die aus der letzten Restschmelze des Granitmagmas entweichen.

Grundgebirge: Ältere magmatische und metamorphe Gesteine, also kontinentale Kruste ohne Sedimente.

Grünsteingürtel: Überwiegend aus Grünschiefer (metamorph umgewandelter Basalt) bestehende Gebiete in präkambrischen Kratonen.

Gusseisen: Eisen mit hohem Kohlenstoffgehalt (ca. 2–4 %), ist spröde und nicht schmiedbar.

Halbleiter: Elemente oder Verbindungen mit elektrischen Eigenschaften, die sich sowohl von elektrischen Leitern als auch von Isolatoren unterscheiden.

Halbmetalle: Elemente, die im Periodensystem und in ihren Eigenschaften zwischen Metallen und Nichtmetallen stehen. Halbmetalle sind auch Halbleiter.

Hangendes: Gestein, das die untersuchte Fläche überlagert.

Härte: Die Ritzhärte eines Minerals, also die Resistenz beim Ritzen mit einem scharfkantigen Material. In der Regel wird die Härte auf einer relativen Skala im Vergleich zu zehn bestimmten Mineralen angegeben (Mohs-Härte). Die absoluten Härteunterschiede zwischen diesen Vergleichsmineralen sind sehr unterschiedlich.

High Field Strength Elements (HFSE): Elemente mit hoher Ionenladung im Verhältnis zum Ionenradius. Zum Beispiel Uran, Zirkonium, Niob, Seltenerdelemente.

Hochofen: Ofen zur Eisen- und Stahlerzeugung, in dem Erz bei hoher Temperatur zu flüssigem Roheisen reduziert wird.

Hotspot: Durch einen Manteldiapir ausgelöster Vulkanismus (z. B. Hawaii), unabhängig von Plattengrenzen.

Hüttenwerk (Hütte): Werk zur Gewinnung von Metallen aus Erzen (Verhüttung). Das geschieht entweder in einem speziellen Ofen (pyrometallurgisch), durch Lösung und Fällung (hydrometallurgisch) oder durch Elektrolyse in einer Lösung oder Schmelze (elektrometallurgisch).

Hydrometallurgie: Laugung bestimmter Metalle aus Erzen mithilfe geeigneter Chemikalien wie Säuren oder Cyaniden und anschließende Weiterverarbeitung durch Solventextraktion, Ionenaustauscher, Fällungsreaktionen, Elektrolyse und so weiter.

hydrothermal: Kristallisation aus heißer wässriger Lösung.

hypothermal: Auch katathermal. Wurde früher für Hydrothermalsysteme über 300 °C verwendet, heute für Hydrothermalsysteme in großer Tiefe. Siehe auch epithermal, mesothermal.

I-Typ-Granit: Durch Fraktionerung aus Basaltmagma oder durch Aufschmelzen von Gabbro entstandener Granit.

Ignimbrit: Vulkanit, Ablagerung aus Glutwolken (Bims-und-Asche-Ströme).

Imprägnationserz: Siehe versprengtes Erz.

inkompatibel: Das Ion wird bei der Fraktionierung zwischen Magma und Gestein (sowohl beim Aufschmelzen als auch bei der Kristallisation) in der Schmelze angereichert.

Inselbogen: Eine Kette von Vulkaninseln über einer Subduktionszone.

intermediär (Magma): Schmelze oder Magmatit mit SiO_2-Gehalt zwischen 52 und 66 %.

IOCG: *Ironoxide copper gold deposit*, Eisenoxid-Kupfer-Gold-Lagerstätte.

Kalifeldspat: Wichtiges gesteinsbildendes Silikatmineral der Feldspatgruppe, $(Na, K)(AlSi_3O_8)$.

Kalkalkalin: Typischer Fraktionierungstrend in den Magmen der Subduktionszonen an Kontinentalrändern, von Basalt über Andesit zu Rhyolith.

Kalkstein: Sedimentgestein, das überwiegend aus Kalzit besteht. Wird entweder von Lebewesen wie Korallen, Algen, Bakterien usw. abgelagert oder durch chemische Fällung.

Kalzit: Häufiges Karbonatmineral, $CaCO_3$. Kalkstein besteht überwiegend aus Kalzit.

Karbonat: Mineral mit $(CO_3)^{2-}$ als Anionenkomplex, z. B. Kalzit und Dolomit. Auch kurz für Karbonatgestein.

Karbonatit: Magmatisches Karbonatgestein.

Karbonatplattform: Flacher Meeresbereich mit sehr schneller Karbonatsedimentation, die mit dem langsamen Absinken durch das Eigengewicht mithalten kann, z. B. Bahamas, Großes Barriereriff.

Karst: Durch Lösung von Gesteinen (insbesondere Kalksteine, Gips, Salz) entstandene Geländeformen, einschließlich unterirdischer Systeme wie Höhlen.

katathermal: Auch hypothermal. Wurde früher für Hydrothermalsysteme über 300 °C verwendet, heute für Hydrothermalsysteme in großer Tiefe. Siehe auch epithermal, mesothermal.

Keramik: Werkstoff, der leicht geformt werden kann und beim Brennen beziehungsweise Sintern in ein festes Material übergeht.

Kerogen: Organische Substanz, die nicht in organischen Lösemitteln gelöst werden kann. Zwischenprodukt bei der Entstehung von Erdöl und Erdgas.

Kissenlava: Kissenförmige Basaltlava, entsteht unter Wasser durch Abschrecken der Oberfläche.

Kluft: Riss im Gestein, häufig durch Druckentlastung während des Aufstiegs entstanden.

Kohle: Gestein mit sehr hohem Gehalt an Kohlenstoff.

kompatibel: Das Ion wird bei der Fraktionierung zwischen Magma und Gestein (sowohl beim Aufschmelzen als auch bei der Kristallisation) in den Kristallen angereichert und in der Schmelze abgereichert.

Komplex (Chemie): Verbindung aus einem Zentralteilchen (z. B. Metallion) und einem oder mehreren angelagerten Liganden (z. B. Cl–). Komplexe ermöglichen eine deutlich höhere Löslichkeit des entsprechenden Metalls in einem Fluid.

Komplex (magmatisch): Aus mehreren unterschiedlichen Plutoniten zusammengesetzter Gesteinskörper.

Konglomerat: Sedimentgestein aus verfestigtem Schotter.

Kontaktmetamorphose: Durch Magma hervorgerufene Metamorphose unter hoher Temperatur, z. B. durch Eindringen eines Granitplutons in Sedimentgesteine.

Konverter: Spezieller großer Tiegel in Hüttenwerken, z. B. zum Frischen von Roheisen.

Kraton: Die ältesten (präkambrischen) Kerne der Kontinente.

Kristall: Fester, homogener, anisotroper Körper. In einem Kristall sind die Atome regelmäßig auf festen Gitterplätzen angeordnet. Ideal geformt hat er Kristallflächen, deren Symmetrie sich vom Kristallgitter herleitet. Er kann aber auch unregelmäßig geformt Teil eines Gesteins sein. Fast alle Minerale bilden Kristalle.

kritischer Punkt: Überschreiten Druck und Temperatur den kritischen Punkt (374 °C und 221 bar in reinem Wasser), verschwindet die Phasengrenze zwischen Flüssigkeit und Gas (Siedepunkt) zugunsten eines kontinuierlichen Übergangs.

Kruste: Oberste Schale der Erde, ozeanische (ca. 5 km dick) und kontinentale Kruste (ca. 35 km dick, unter Gebirgen bis zum Doppelten) haben eine unterschiedliche Zusammensetzung.

Kupferporphyr: Wichtiger hydrothermaler Lagerstättentyp.

Lagerstätte: Rohstoffvorkommen.

Large Ion Lithophile: Elemente mit großem Ionenradius, wie Kalium, Rubidium, Strontium.

Laterit: Durch intensive tropische Verwitterung gebildetes, meist rotes Gestein.

Laugung: Lösung bestimmter Stoffe aus einem Erz in geeigneten Chemikalien wie Säuren oder Cyaniden.

Lava: An der Erdoberfläche ausgeflossenes Magma.

Legierung: Metallischer Werkstoff aus mehreren Elementen.

Leichtmetall: Metalle oder Legierungen mit geringer Dichte.

Liegendes: Gesteine, die unter einer untersuchten Fläche liegen.

LIL: *Large ion lithophile*, Ionen mit großem Radius.

Liquidus: Temperatur, an der beim Aufschmelzen die letzten Kristalle verschwinden und damit das Gestein vollkommen geschmolzen ist (bzw. beim Abkühlen des Magmas bilden sich die ersten Kristalle). Siehe auch Solidus.

lithophil: »Gesteinsliebende Elemente« (nach Goldschmidt), insbesondere Elemente, die in Silikatmineralen der Kruste vorkommen, wie Aluminium, Natrium, Kalium, aber auch Seltenerdelemente, Uran, Tantal.

Lithosphäre: Erdkruste und der oberste, starre Teil des Mantels. Darunter befindet sich die weiche Asthenosphäre.

Mächtigkeit: Dicke einer Schicht.

mafisch: Gestein mit hohem Anteil an Mafiten.

Mafit (mafisches Mineral): Alle gesteinsbildenden Minerale außer Quarz, Feldspat und Foide. Überwiegend dunkle Minerale.

Magma: Gesteinsschmelze, einschließlich der darin enthaltenen Kristalle und gelösten Gase.

Magmakammer: Körper aus geschmolzenem Gestein, das zu einem Pluton abkühlen oder weiter aufsteigen kann.

Magmatit: Durch Abkühlen einer Gesteinsschmelze entstandenes Gestein. Entweder Plutonit oder Vulkanit.

Magnetik: Messung von Anomalien des Erdmagnetfelds.

Mantel: Mittlere Schale der Erde, zwischen Erdkruste und Erdkern. Besteht aus Peridotit. Der oberste Teil verhält sich starr (lithosphärischer Mantel), während der Bereich darunter plastisch verformbar ist (asthenosphärischer Mantel). Im unteren Mantel sind die Minerale des Peridotits in andere Minerale umgewandelt, die nur unter extrem hohem Druck stabil sind.

Manteldiapir: Im Erdmantel finger- oder pilzförmig aufsteigendes heißes Mantelmaterial. Auslöser von Hotspots.

Markscheidewesen: Lehre der Vermessung unter Tage.

Marmor: Metamorphes Karbonatgestein.

massives Sulfid: Massiver Erzkörper, der fast ausschließlich aus Sulfiden besteht.

Matte: Künstliches Sulfid (erstarrte Sulfidschmelze), Zwischenprodukt bei der Verhüttung, insbesondere von Kupfer. Auch Kupferstein.

Mennige: Bleioxid (Pb_3O_4), wurde als Farbpigment und Rostschutzmittel verwendet. Toxisch.

mesothermal: Früher für Hydrothermalsysteme von mittlerer Temperatur (200–300 °C), heute für Hydrothermalsysteme in mittlerer Tiefe (wenige Kilometer). Siehe auch epithermal, katathermal.

Metalle: Elemente beziehungsweise Legierungen, in denen metallische Bindung vorherrscht, das heißt, die äußersten Elektronen jedes Atoms sind frei beweglich. Metalle haben eine hohe elektrische Leitfähigkeit, eine hohe Wärmeleitfähigkeit, sind duktil verformbar und haben einen metallischen Glanz.

Metallurgie: Wissenschaft der Metallgewinnung und -verarbeitung; auch: Hüttenwesen.

Melilithit: Alkalireiches, stark quarzuntersättigtes Vulkangestein, das neben dem Mineral Melilith, $(Ca,Na)_2(Mg,Al)Si_2O_7$, vor allem Mafite enthält, eventuell auch Nephelin und Gesteinsglas.

metalumisch: Magmatisches Gestein mit $Na_2O + K_2O < Al_2O_3 < Na_2O + K_2O + CaO$.

Metamorphit: Durch Umwandlung (im festen Zustand) aus anderen Gesteinen durch Erhöhung von Temperatur und Druck entstandenes Gestein, zum Beispiel Glimmerschiefer, Grünschiefer, Gneis, Marmor, Eklogit.

Metasomatose: Veränderung eines Gesteins durch Stoffaustausch mit einer wässrigen Lösung oder einem Magma.

meteorisches Eisen: Eisen aus Meteoriten, im Gegensatz zum terrestrischen Eisen der Erde.

meteorisches Wasser: Regenwasser und daraus gebildetes Grundwasser.

Methan: CH_4, wichtigster Bestandteil in Erdgas.

Methanhydrat: Eisähnliche Substanz aus H2O und CH4. Das Methan ist in den Käfigen des Eiskristallgitters gefangen.

Migmatit: Teilweise aufgeschmolzenes Gestein (Übergang metamorph/magmatisch). Sieht oft aus wie Gneis mit hellen Schlieren (wieder abgekühlte Schmelze).

Mineral: Unbelebter, homogener und natürlicher Festkörper der Erde oder anderer Himmelskörper. Bis auf wenige Ausnahmen sind Minerale anorganisch und bilden Kristalle.

Mittelozeanischer Rücken: Konstruktive Plattengrenze. Gebirge im Ozean, an dessen zentralem Graben neue ozeanische Kruste entsteht.

Moho: Grenze zwischen Erdkruste und Erdmantel. Eigentlich Mohorovičić-Diskontinuität.

Monazit: Phosphat der Seltenen Erden.

Montanwesen: Lehre vom Bergbau einschließlich Exploration, Schacht- und Stollenbau, Markscheidewesen, Verhüttung und Aufbereitung.

Mundloch: Stolleneingang.

Muttergestein: Gestein mit hohem Gehalt an organischen Substanzen, aus denen sich Öl und Gas bilden können.

MVT: Mississippi-Valley-Typ. Wichtiger Typ hydrothermaler Blei-Zink-Lagerstätten.

Mylonit: An einer Verwerfung bzw. Scherzone durch starke Bewegung plastisch verformtes Gestein.

Nephelinit: Alkalireiches, stark quarzuntersättigtes Gestein, das keinen Feldspat enthält. Mit Nephelin und anderen überwiegend alkalireichen Mineralen.

offshore: Auf See, von der Küste entfernt.

Olivin: Silikatmineral, $MgSiO_4$. Wichtig in Mantelgesteinen und in Basalt. Schmuckstein unter dem Namen »Peridot«.

Ölsand: Synonym zu Teersand.

Ölschiefer: Kerogenreiches Gestein, das beim Erhitzen synthetisches Öl und Gas abgibt.

onshore: An Land.

Ophiolith: In ein Gebirge verirrte ozeanische Lithosphäre, bestehend aus Mantelgestein (Peridotit oder Serpentinit), Gabbro, Basaltgängen, Kissenlaven und Sedimenten.

Oxidationszone: Bei oberflächennahen Sulfidlagerstätten kommt es zur Oxidation der Sulfide. Dabei werden bestimmte Metalle wie Kupfer und Silber gelöst und etwas tiefer wieder ausgefällt. Dies passiert entweder in Form von sogenannten »oxidischen« Erzen (Oxide, Karbonate, Sulfate usw.), oder in der Zementationszone unterhalb des Wasserspiegels in Form von sekundären Sulfiden. Eisen bleibt in der ausgelaugten Zone zurück (siehe eiserner Hut).

Paragenese: Vergesellschaftung von gemeinsam entstandenen und daher im Gleichgewicht miteinander stehenden Mineralen.

Pegmatit: Magmatisches Gestein mit riesigen (Zentimeter bis einige Meter großen) Kristallen. Kommt zusammen mit Granit und ähnlichen Plutoniten vor und hat eine ähnliche Zusammensetzung wie diese. Enthält manchmal seltene Metalle.

Pentlandit: $(Ni, Fe)_9S_8$, wichtigstes Nickelerz.

peralkalisch: Magmatit mit $Al_2O_3 < Na_2O + K_2O$.

peralumisch: Magmatit mit $Al_2O_3 > Na_2O + K_2O + CaO$.

Peridotit: Gestein des Erdmantels, besteht aus Olivin, Pyroxenen (Diopsid und Enstatit) und Granat oder Spinell. Wird von Wasser zu Serpentinit umgewandelt.

PGE: Siehe Platingruppenelemente.

Phoscorit: Magmatisches Gestein aus Magnetit, Apatit und Olivin, das manchmal zusammen mit Karbonatit in Alkaligesteinskomplexen vorkommt.

Phosphorit: Phosphorreiches Sedimentgestein.

physikalische Verwitterung: Mechanische Gesteinszertrümmerung, z. B. durch Frostsprengung.

Pinge: Historische Bergbauspuren. Zum einen kleiner obertägiger Abbau in Form von Gräben oder Trichtern. Oder durch Einsturz von Stollen oder Schächten.

Plagioklas: Wichtiges gesteinsbildendes Silikatmineral der Feldspatgruppe, Mischung aus $Na(AlSi_3O_8)$ und $Ca(Al_2Si_2O_8)$.

plastische Deformation: Bruchlose Verformung eines festen Körpers (wie z. B. bei Knetmasse).

Platingruppenelemente (PGE): Zusammenfassung der sehr ähnlichen Metalle Osmium, Iridium, Platin, Ruthenium, Rhodium und Palladium.

Platte (Lithosphärenplatte): Umfassen kontinentale und ozeanische Kruste und den starren Teil des Erdmantels (also die Lithosphäre). Die Platten »schwimmen« beweglich auf der leicht verformbaren Asthenosphäre.

Plattentektonik: Theorie von der Beweglichkeit der Lithosphärenplatten.

Pluton: Größerer, in der Tiefe abgekühlter Körper aus magmatischem Gestein (z. B. Granitpluton, Gabbropluton).

Plutonit: Magmatisches Gestein, das in der Tiefe in einem Pluton langsam abkühlte und daher grobkörnig ist.

pneumatolytisch: Veralteter Begriff für hydrothermale Bildungen bei extrem hoher Temperatur (> 400 °C), bei denen man Druckschwankungen für entscheidend hielt. Dazu wurden Greisen, Zwitter und manche Skarne gezählt.

podiform: Linsenförmig.

Porphyr: Vulkangestein mit großen Einsprenglingskristallen in einer feinkörnigen Grundmasse.

ppb: *Parts ber billion*. 1 ppb = 0,0000001 %.

ppm: *Parts per million*. 1 ppm = 0,0001 %.

Präkambrium: Geologisches Zeitalter, in dem die ersten primitiven Lebewesen auftraten: Von der Entstehung der Erde (vor ca. 4,6 Milliarden Jahren) bis zum Beginn des Kambriums (vor 542 Millionen Jahren, erstes massenhaftes Auftreten von Schalentieren). Aufgeteilt in Hadaikum (keine Gesteine erhalten), Archaikum und Proterozoikum.

Propylitisierung: Leichte Alteration bei relativ geringer Temperatur und wenig magmatischen Fluiden, insbesondere durch erhitztes Grundwasser. Ähnelt einer Grünschiefer-Metamorphose. In der Umgebung von Kupferporphyren und an hydrothermalen Gängen.

Prospektion: Suche nach unbekannten Lagerstätten.

Pyrometallurgie: Verarbeitung von Erzen oder Metallen in einem Ofen. Darunter fallen z. B. die Reduktion von Oxiden mit Kohlenmonoxid und das Rösten von Sulfiden.

Pyroxen: Gruppe von Silikatmineralen (Kettensilikate), darunter Diopsid, Augit und Enstatit.

Quarz: Wichtiges gesteinsbildendes Mineral, SiO_2. Perfekte Kristalle werden Bergkristall genannt.

Radiometrie: Messung von Gammastrahlung mit einem Spektrometer.

Raffination (Metalle): Reinigung von unreinen Metallen.

Raffination (Öl): Auftrennung von Rohöl in unterschiedliche Bestandteile, insbesondere durch Destillation.

Reef: Vor allem in Südafrika verwendete Bezeichnung für geringmächtige erzhaltige Schichten in hartem Gestein, insbesondere wenn sie Platin oder Gold enthalten.

Reifegrad: Reife (abhängig von Temperatur und Zeit) eines Muttergesteins und seines Kerogens hinsichtlich der Entstehung von Öl und Gas beziehungsweise Reife der Kohlebildung.

Rennofen: Diente bis ins späte Mittelalter der Eisenerzeugung. Reduktion des Erzes unterhalb des Schmelzpunktes von Eisen.

Reserven: Gesicherte Vorkommen, die zur gegebenen Marktlage und Technik profitabel gefördert werden können.

Reservoir: Porenreiches Gestein, in das Öl und Gas eingeströmt ist.

Ressourcen: Rohstoffvorkommen einschließlich derzeit nicht profitabler oder nur vermuteter Vorkommen.

rezent: Gegenwärtig oder in jüngster Vergangenheit.

Rhyolith: Vulkanit mit hohem Gehalt an SiO_2 (»sauer«). Entsteht durch Fraktionierung aus Basaltmagma oder durch Aufschmelzen kontinentaler Kruste. Oft als Gesteinsglas (Obsidian) oder fein fragmentiert als Asche.

Roheisen: Im Hochofen erzeugtes nicht schmiedbares Eisen mit sehr hohem Kohlenstoffgehalt (ähnlich Gusseisen), das durch Verringerung des Kohlenstoffgehalts (Frischen) in Stahl verwandelt wird.

Rösten: Brennen von Sulfiderz unter oxidierenden Bedingungen. Wandelt Sulfide in Oxide um und ermöglicht die weitere Verhüttung.

Rotary-Bohrverfahren: Bei Tiefbohrungen angewandtes Verfahren mit rotierendem Bohrgestänge.

S-Typ-Granit: Durch Aufschmelzen von Sedimenten bzw. entsprechenden metamorphen Gesteinen gebildeter Granit.

Saigerverfahren: Diente der Trennung von Silber und Kupfer bei silberhaltigem Kupfererz.

sauer (Magma): Schmelze oder Magmatit mit > 66 % SiO_2.

Sauerstofffugazität: Sauerstoffkonzentration, thermodynamisch korrigiert unter Berücksichtigung der freien Energie verschiedener Phasen.

Schacht: Senkrechter oder schräger (tonnlägiger) Zugang in ein Bergwerk.

Schelf: Flaches Meer über kontinentaler Kruste, am Rand eines Kontinents.

Scherzone: Verwerfung mit plastischer Verformung.

schichtgebunden: Eine Lagerstätte, die auf eine bestimmte Gesteinsschicht (z. B. Kalkstein, Sandstein, Schiefer oder Tuff) begrenzt ist.
Die Lagerstätte kann selbst schichtförmig sein (stratiform), aber auch unregelmäßig geformt oder diskordant.

Schiefer: Tonschiefer oder Glimmerschiefer: Metamorphe Gesteine, die zu Platten zerbrechen, da sie aus eingeregelten blättchenförmigen Mineralen (Tonminerale oder Glimmer) bestehen. Entstanden durch Umwandlung von Tonsteinen, die manchmal umgangssprachlich ebenfalls als Schiefer bezeichnet werden.

Schiefergas: In den Poren von Tonstein fest eingeschlossenes Gas, kann durch Fracking gewonnen werden.

Schieferöl: In den Poren von Tonstein fest eingeschlossenes Öl, kann durch Fracking gewonnen werden. Manchmal auch für das aus Ölschiefer gewonnene synthetische Öl.

Schlacke: Schmelzrückstand aus der Metallverhüttung.

Schlammteich: Dient der Sedimentation von schlammigen Abfällen (Tailings) aus der Aufbereitung.

Schmiedeeisen: Eisen, das nahezu keinen Kohlenstoff enthält. Elastisch, gut schmiedbar, aber relativ weich.

Schwarze Raucher: Heiße (300–400 °C) schlotförmige Quellen am Meeresboden, die Sulfide, Sulfat und amorphes SiO_2 abscheiden. Siehe auch VMS.

Schwarzschiefer: Tonstein mit hohem Gehalt an organischen Substanzen.

Schwermetall: Willkürliche Zusammenfassung von Metallen, die je nach Definition entweder eine hohe Dichte oder ein hohes Atomgewicht haben oder besonders toxisch sind.

SEDEX: Sedimentär-exhalative Lagerstätte. Wichtiger Lagerstättentyp, entsteht an heißen Quellen am Meeresgrund.

Sediment: An der Erdoberfläche abgelagertes Gestein (ausgenommen Vulkanite). Es gibt klastische Sedimente (Sandstein, Tonstein, Konglomerat), biogene Sedimente (fast alle Kalksteine) und durch chemische Fällung (Salz, Gips, manche Kalksteine) entstandene Sedimente.

SEE: Seltenerdelemente.

Seifenlagerstätte (Seife): Sekundäre Lagerstätte von verwitterungsresistenten Mineralen mit hoher Dichte, die in einem Flussbett oder an einem Strand abgelagert wurden. Insbesondere Gold, Platin, Kassiterit (Zinnstein), Monazit, Zirkon.

seiger: Senkrecht.

Seismik: Untersuchung des Untergrunds mit künstlich erzeugten seismischen Wellen.

Seitenverschiebung: Verwerfung, an der zwei Platten seitlich aneinander vorbeigleiten.

Seltenerdelemente (SEE): Gruppe von Elementen, umfasst die Lanthanoide (im Periodensystem Lanthan bis Lutetium), sowie Yttrium und Scandium. Auch: Seltene Erden, Seltenerdmetalle. Engl. *rare earth elements* (REE).

Serizitisierung: Alteration eines Gesteins zu überwiegend Serizit (feinschuppiger Hellglimmer) und Chlorit, tritt bei vielen Lagerstättentypen auf. Fließender Übergang zu Chloritisierung.

Serpentinit: Gestein, das überwiegend aus dem Mineral Serpentin besteht. Bildet sich aus Peridotit (das Gestein des Erdmantels) durch Aufnahme von Wasser.

siderophil: »Eisenliebende Elemente« (nach Goldschmidt), wie Mangan, Kobalt, Nickel, Gold, Platin.

Silikate: Minerale mit (SiO_4)-Tetraedern als Anionenkomplex. Dazu gehören fast alle wichtigen gesteinsbildenden Minerale.

Silizifizierung: Alteration mit Anreicherung von SiO_2 durch Ausfällung von Quarz, Chalcedon oder Opal beziehungsweise durch Auslaugen anderer Stoffe. Insbesondere oberflächennah über Kupferporphyren und bei hochsulfidierten epithermalen Systemen.

Skarn: Durch Reaktion eines Karbonatgesteins mit hydrothermalen Lösungen entstandenes metasomatisches Silikatgestein.

Sohle: Sozusagen eine Etage in einem Bergwerk beziehungsweise dessen Fußboden.

söhlig: Waagrecht.

Sole: Salzreiche wässrige Lösung (engl. *brine*).

Solidus: Temperatur, an der beim Aufheizen eines Gesteins die erste Schmelze entsteht (bzw. beim Abkühlen eines Magmas die letzten Schmelzreste erstarren). Siehe auch Liquidus.

Speis: Alte Bezeichnung für Arsenide und Antimonide.

Sphalerit (Zinkblende): ZnS, häufiges Zinkerz.

Stahl: Eisenlegierung mit einem Kohlenstoffgehalt von 0,01 bis maximal 2 %, enthält gegebenenfalls zulegierte Stahlveredler wie Mangan, Chrom, Vanadium.

Steiger: Aufseher und Ingenieur in einem Bergwerk.

Stockwerk: Erzhaltiges Kluftnetz.

Stollen: Zugang zu einem Bergwerk, der von der Oberfläche aus waagrecht oder leicht geneigt in einen Berg führt. Siehe auch Strecke.

***stratabound*:** Siehe schichtgebunden.

stratiform: Schichtförmige Lagerstätte, die parallel zu den Gesteinsschichten liegt; z. B. Kohleflöz, SEDEX.

Strecke: Waagrechter oder leicht geneigter, als Zugang dienender Grubenbau, der im Gegensatz zu Stollen nicht direkt an die Oberfläche führt, sondern in einen Schacht mündet.

Strichfarbe: Beim Reiben eines Minerals über eine Keramiktafel entsteht ein Strich mit charakteristischer Farbe. Wichtiges Bestimmungsmerkmal.

Subduktionszone: Plattengrenze, an der ozeanische Kruste unter einen Kontinent (z. B. Anden) oder eine andere ozeanische Platte (z. B. Marianen) abtaucht.

Sulfid: Mineral mit S^{2-} als Anion. Viele Erzminerale sind Sulfide, z. B. Chalkopyrit, Sphalerit, Galenit.

Sulfosalz: Oberbegriff für Verbindungen mit $(AsS_3)^{3-}$ oder $(SbS_3)^{3-}$. Auch als »komplexe Sulfide« bezeichnet.

Supergen: Nahe der Erdoberfläche ablaufende Prozesse beziehungsweise deren Ergebnis, zum Beispiel die Anreicherung in der Oxidationszone.

Supraleiter: Material, dessen elektrischer Widerstand unterhalb der »Sprungtemperatur« auf 0 abfällt. Die Sprungtemperatur liegt meist nahe des absoluten Nullpunkts (–273,15 °C), bei Hochtemperatursupraleitern deutlich höher (das sind zwar noch immer eisige Temperaturen, die aber durch Kühlen mit z. B. flüssigem Stickstoff erreicht werden können).

Sutur: Naht zwischen zwei Kontinenten nach einer Kollision. Enthält oft Ophiolithe.

syngenetisch: Erze und Nebengestein sind gemeinsam entstanden. Gegenteil zu epigenetisch.

Tagebau: Abbau an der Erdoberfläche (»über Tage«).

Tailings: Schlammige Rückstände aus der Aufbereitung, die in einem Schlammteich sedimentiert werden.

taubes Gestein: Ökonomisch nicht nutzbares Nebengestein einer Lagerstätte.

Teersand: Sandstein mit hohem Gehalt an Asphalt und sehr schweren Ölen, die durch Degradation von Erdöl entstanden sind.

Tektonik: Durch Spannungen verursachte Beanspruchung von Gesteinen und die resultierende spröde oder plastische Verformung.

telethermal: Veralteter Begriff für hydrothermale Bildungen unter 100 °C.

Terran: Krustenscholle wie Bruchstücke von Kontinenten verschiedener Größe (z. B. Madagaskar, Seychellen), aber auch Tiefseeberge, Inselbögen, submarine Basaltplateaus. Können an Subduktionszonen an den Rand eines Kontinents angeschweißt werden.

Tethys: Durch die alpidischen Gebirgsbildungen (in den Alpen, dem Taurus und Zagros und dem Himalaja) verschwundener Ozean.

Teufe: Tiefe unter der Erdoberfläche in einem Bergwerk.

Teufenunterschied: Variation der Erzzusammensetzung mit der Tiefe.

Tholeiit: Basalt, der im Gegensatz zu Alkaliolivinbasalten Orthopyroxen und evtl. auch Quarz enthält. Bei der Fraktionierung kommt es zunächst zu einer starken Zunahme des Eisengehalts (tholeiitischer Trend).

***tight oil*:** In einem Reservoirgestein mit sehr geringer Permeabilität eingeschlossenes Öl, kann durch Fracking gewonnen werden.

Tuff: Lockere oder nachträglich verfestigte Ablagerungen vulkanischer Asche. Das Material kam entweder als Glutwolke den Vulkankegel herunter oder regnete bei einer Ascheeruption aus der Eruptionswolke ab.

Turbidit: Lawinenartiger Trübestrom unter Wasser beziehungsweise dessen Ablagerungen.

Übergangsmetalle: Metalle, die im Periodensystem in der Nebengruppe stehen (Ordungszahlen 21–30, 39–48, 57–80, 89–112). Fast alle Metalle zählen dazu.

überkritisch: Siehe kritischer Punkt.

Überschiebung: Flache Aufschiebung, der Begriff wird vor allem im Zusammenhang mit Deckenüberschiebungen verwandt.

ultrabasisch: Schmelze oder Magmatit mit < 45 % SiO_2.

ultramafisch: Gestein, das zu mehr als 90 % aus mafischen Mineralen besteht.

unter Tage: Im Bergbau: unter der Erdoberfläche.

Verbundstahl: Aus Lagen unterschiedlicher Stahlsorten zusammengesetzter Stahl.

Verhüttung: Metallgewinnung aus Erzen und anschließende Weiterverarbeitung. Siehe auch Hüttenwerk.

versprengtes Erz: Mit Erzmineralen gesprenkeltes Gestein. Die Erzminerale sind entweder syngenetisch mit dem Gestein oder epigenetisch durch Mineralisation in den Gesteinsporen entstanden. Auch disseminiertes Erz oder (wenn epigenetisch) Imprägnationserz.

VHMS: Vulkanitgebundene massive Sulfide (volcanic-hosted massive sulfide). Entspricht vulkanogenen massiven Sulfidlagerstätten (VMS), aber ohne genetische Interpretation.

VMS: siehe vulkanogene massive Sulfidlagerstätte.

Vulkanit: An der Erdoberfläche abgelagertes magmatisches Gestein (Vulkangestein) wie Basalt, Andesit oder Rhyolith. Kann ein festes Gestein (z. B. durch einen Lavastrom) sein, Gesteinsglas (Obsidian) oder auch lockere Ascheablagerungen (Tuff), die sich wiederum mit der Zeit verfestigen.

vulkanogene massive Sulfidlagerstätte (VMS): Wichtiger Lagerstättentyp, entsteht durch heiße Quellen am Meeresgrund.

Weiße Raucher: Schlotförmige Quellen am Meeresboden, die vor allem Anhydrit oder Baryt abscheiden. Sie ähneln den Schwarzen Rauchern, sind aber etwas kühler (250–300 °C).

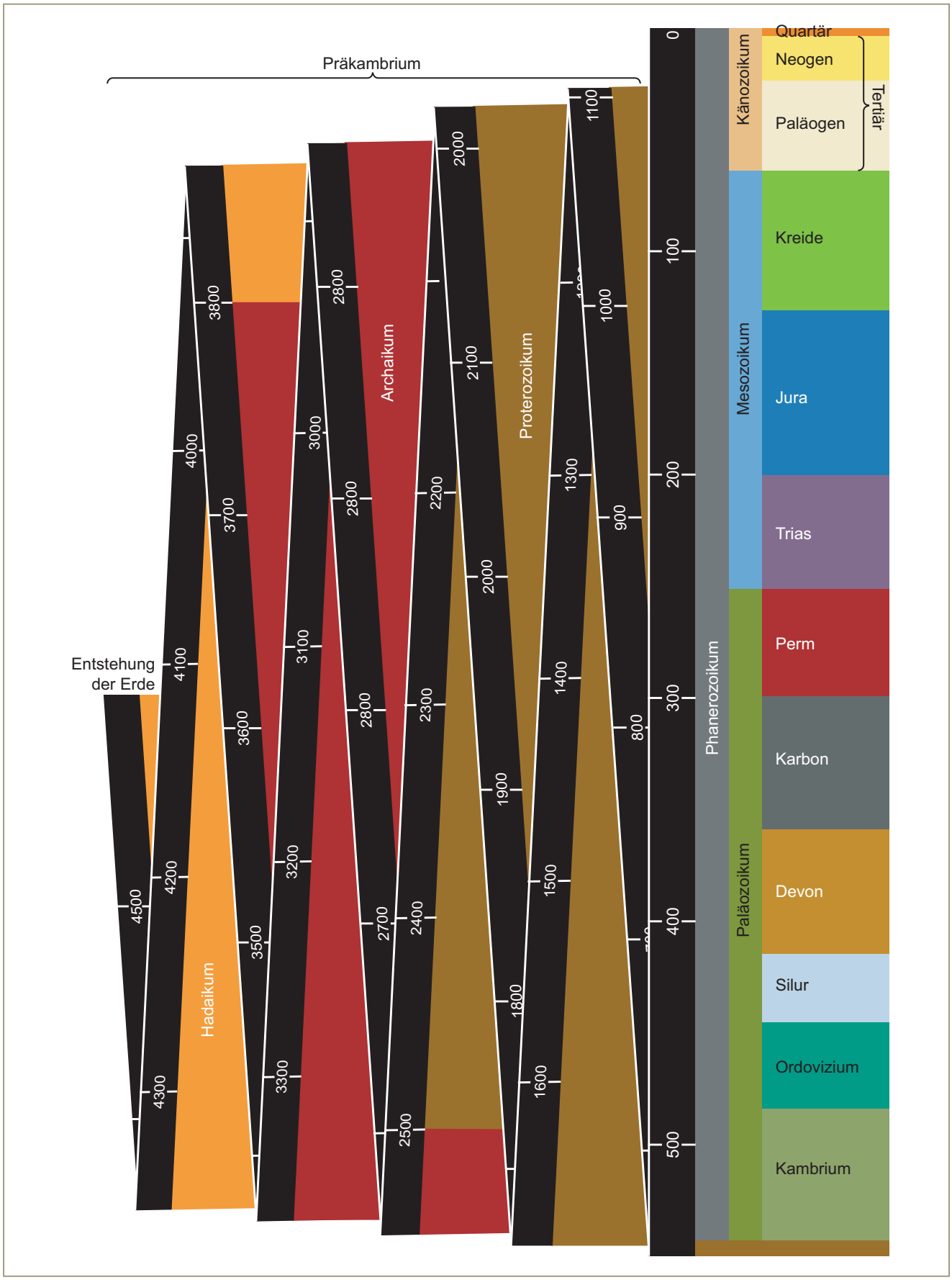
WTI: West Texas Intermediate, leichte Ölsorte, an deren Preis sich an Börsen der Preis anderer Ölsorten orientiert. Siehe auch Brent.

Zementationszone: Im Zusammenhang mit der Ausbildung einer Oxidationszone in einer oberflächennahen Sulfidlagerstätte kann es knapp unterhalb des Grundwasserspiegels zur Anreicherung von Metallen wie Kupfer und Silber kommen, dabei entstehen sekundäre Sulfide.

Zeolith: Gruppe von Silikatmineralen (Gerüstsilikate), deren weitmaschiges Kristallgitter austauschbare Ionen und Wasser enthält.

Ziselieren: Feine, zur Verzierung dienende Metallbearbeitung mit Sticheln und Stempeln. Im Gegensatz zur Gravur nicht durch Abspanen, sondern durch Treiben des Metalls.

Zwitter: Kassiteritäderchen in Greisen.



Geologische Zeitskala, Angaben in Millionen Jahren.

Weiterführende Literatur

Best, M. G. und E. H. Christiansen, 2001. Igneous Petrology. Blackwell Science, Malden, Massachussetts.

Bjørlykke, K., 2011. Petroleum Geoscience. Springer, Heidelberg.

Diessel, C. F. K., 1992. Coal-bearing depositional systems. Springer, Heidelberg.

Gluyas, J. und R. Swarbrick, 2004. Petroleum Geoscience. Blackwell Publishing, Malden, Massachussetts.

Guilbert, J. M. und C. F. Park, 1986. The geology of ore deposits. WH Freeman, New York.

Hunt, J. M., 1995. Petroleum Geochemistry and Geology. Freeman & Co, New York.

Laznicka, P., 2010. Giant Metallic Deposits: Future sources of industrial metals. 2. Auflage. Springer, Heidelberg.

Lohmann, D. und N. Podbregar, 2012. Im Fokus: Bodenschätze. Auf der Suche nach Rohstoffen. Springer, Heidelberg.

Markl, G., 2008. Minerale und Gesteine: Mineralogie – Petrologie – Geochemie. 2. Auflage. Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg.

Misra, K. C., 2000. Understanding mineral deposits. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Niederlande.

Naldrett, A. J., 2004. Magmatic sulfide deposits. Springer, Heidelberg.

Neukirchen, F., 2012. Edelsteine: Brillante Zeugen für die Erforschung der Erde. Springer Spektrum, Heidelberg.

North, F. K., 1985. Petroleum Geology. Allen & Unwin.

Okrusch, M. und S. Matthes, 2009. Mineralogie: Eine Einführung in die spezielle Mineralogie, Petrologie und Lagerstättenkunde. 8. Auflage. Springer, Heidelberg.

Pirajno, F., 2009. Hydrothermal processes and mineral sytems. Springer, Heidelberg.

Pohl, W. L., 2005. Mineralische und Energie-Rohstoffe. 5. Auflage. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart.

Robb, L., 2005. Introduction to ore-forming processes. Blackwell Science, Malden, Massachussetts.

Rothe, P., 2010. Schätze der Erde, Primus Verlag, Darmstadt.

Seidler, C., 2012. Deutschlands verborgene Rohstoffe: Kupfer, Gold und seltene Erden. Hanser, München.

Strunz, H., 2001. Strunz mineralogical tables: chemical-structural mineral classification system. 9. Auflage. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart.

Taylor, G. H., M. Teichmüller, A. Davis, C. F. K. Diessel, R. Littke und P. Robert, 1998. Organic Petrology. Gebrüder Borntraeger, Berlin und Stuttgart.

Thomas, L., 2012. Coal Geology. 2. Auflage. Wiley-Blackwell, Oxford.

US Geological Survey. Mineral Yearbooks. http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/myb.html.

Winter, J. D., 2001. Igneous and metamorphic petrology. Prentice Hall, New Jersey.

F. Neukirchen, G. Ries, *Die Welt der Rohstoffe*,
DOI 10.1007/978-3-662-48242-1, © Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2016

Bildnachweis

Abkürzungen

FN: Florian Neukirchen.
FN-BW: Florian Neukirchen / Blickwinkel.
GR: Gunnar Ries.
TUB: Mineralogische Sammlungen der TU Berlin.
CC-BY: Creative Commons, Namensnennung (http://creativecommons.org/licenses/by/3.0/).
CC-BY-SA: Creative Commons, Namensnennung, Weitergabe unter gleichen Bedingungen (http://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/).
CC-BY-ND: Creative Commons, Namensnennung, keine Bearbeitung (http://creativecommons.org/licenses/by-nd/3.0/).
PD: Public Domain.

Kapitel 1

Titelbild: FN, Sammlung Markl / Tübingen. 1.1: Monika Günther / Archiv TUB. 1.2: Géry Parent, CC-BY-SA, Wikimedia Commons. 1.3: FN / TUB. 1.4: Rob Lavinsky / iRocks.com. CC-BY-SA, Wikimedia Commons. 1.5: FN, Sammlung Markl / Tübingen. 1.6: Rob Lavinsky/irocks.com. CC-BY-SA, Wikimedia Commons. 1.7: FN / TUB. 1.8: Andrew Silver, USGS. PD. 1.9: FN. 1.10: Rob Lavinsky / iRocks.com. CC-BY-SA, Wikimedia Commons. 1.11: FN / TUB. 1.12: FN, Sammlung Markl / Tübingen. 1.13: Monika Günther / Archiv TUB. 1.14: Bernd Kleeberg / Archiv TUB. 1.15: FN, Sammlung Markl / Tübingen. 1.16: Bernd Kleeberg / Archiv TUB. 1.17: Monika Günther / Archiv TUB. 1.18: FN. 1.19: Nach USGS Minerals Yearbooks. 1.20: NASA, PD. 1.21: NASA, GSFC, MITI, ERSDAC, JAROS und das US/Japanische ASTER-Team. 1.22: USGS. 1.23: Thomas Finkenbein. 1.24, 1.25: USGS. 1.26: FN. 1.27: Interfase, CC-BY, Wikimedia Commons. 1.28, 1.29: Thomas Finkenbein. 1.30: FN. 1.31: Hhakim / iStockphoto. 1.32: Raimond Spekking. CC-BY-SA, beschnitten, Wikimedia Commons. 1.33: Geomartin, CC-BY-SA, Wikimedia Commons. 1.34: Tim Jarett, CC-BY-SA, Wikimedia Commons. 1.35: James Byrum, CC-BY-ND, www.flickr.com. 1.36: Sven Teschke, CC-BY-SA, Wikimedia Commons. 1.37, 1.38: FN. 1.39: Verändert nach Wirtschaftsvereinigung Bergbau 1994. 1.40: Riotinto2006, PD, Wikimedia Commons. 1.41: Geomartin, CC-BY-SA, Wikimedia Commons. 1.42: Xtremizta, CC-BY-SA, Wikimedia Commons. 1.43, 1.44: FN. 1.45: Getty Images/iStockphoto. 1.46: FN. 1.47: Industrieblick / Fotolia. 1.48: NASA, PD. 1.49, 1.50: FN. 1.51: Nach USGS. 1.52: Nach Markl 2008.

Kapitel 2

Titelbild: FN. 2.1: FN / TUB. 2.2: Samson00, CC-BY-SA, Wikimedia Commons. 2.3: Unbound, PD, Wikimedia Commons. 2.4: Rob Lavinsky / iRocks.com, CC-BY-SA, Wikimedia Commons. 2.5: Rob Lavinsky / iRocks.com, CC-BY-SA, Wikimedia Commons. 2.6, 2.7: FN, Sammlung Markl / Tübingen. 2.8: FN / TUB. 2.9: Rob Lavinsky / iRocks.com, CC-BY-SA, Wikimedia Commons. 2.10, 2.11: FN / TUB. 2.12: Rob Lavinsky / iRocks.com, CC-BY-SA, Wikimedia Commons. 2.13: FN / TUB. 2.14: FN-BW. 2.15: FN / TUB. 2.16: Didier Descouens, CC-BY-SA, Wikimedia Commons. 2.17: FN, Sammlung Markl / Tübingen. 2.18: Apollo 2005, CC-BY-SA, Wikimedia Commons. 2.19: FN, Sammlung Markl / Tübingen. 2.20: FN. 2.21: Rob Lavinsky / iRocks.com, CC-BY-SA, Wikimedia Commons. 2.22: FN nach Daten aus Long et al. 2010. 2.23: FN / TUB. 2.24: GR. 2.25: FN / TUB. 2.26: FN / Museum Reich der Kristalle München. 2.27: FN. 2.28: FN / TUB. 2.29: Geomartin, CC-BY-SA, Wikimedia Commons. 2.30, 2.31: FN / TUB. 2.32: Achim Kübelbeck, CC-BY-SA, Wikimedia Commons. 2.33: Benjah-bmm27, PD, Wikimedia Commons.

Kapitel 3

Titelbild, 3.1: FN. 3.2: FN-BW. 3.3–3.12: FN. 3.13: Nach Okrusch & Matthes 2009. 3.14: FN / TUB. 3.15–3.17: FN. 3.18: FN / TUB. 3.19: FN . 3.20: Nach Hoover 1978, McBirney 1989. 3.21: Nach Wager & Brown 1968, Naslund 1983. 3.22, 3.23: FN. 3.24: Nach Irvine 1977. 3.25: FN. 3.26: Nach Naldrett et al. 2008. 3.27: Nach Naldrett et al. 2008. 3.28: Nach Cawthorn & Webb 2001. 3.29: Nach Cawthorn 2007. 3.30: Kevin Walsh, CC-BY, Wikimedia Commons. 3.31: Nach Naldrett & Wilson 1990, Wilson et al. 2000. 3.32: Nach Ames et al. 2008. 3.33: NASA, PD. 3.34: Nach Ames et al. 2008. 3.35: FN. 3.36: Nach Dowling & Hill 1998, Hoatson et al. 2006. 3.37: Nach Ashwal 1993. 3.38: FN / TUB. 3.39, 3.40: FN. 3.41 Nach Černý 1992, Černý & Ercit 2005. 3.42: Nach Černý & Ercit 2005. 3.43: FN / TUB. 3.44: Monika Günther / TUB. 3.45: FN. 3.46: Getty Images/iStockphoto. 3.47, 3.48: FN. 3.49: Nach Brooker & Kjarsgaard 2011. 3.50: FN. 3.51: FN / TUB. 3.52: NASA, PD. 3.53: Nach Zaitsev & Bell 1995. 3.54: FN. 3.55: Nach Ferguson 1964, Markl 2001. 3.56–3.58: FN. 3.59, 3.60: Nach Arzamastsev 1994. 3.61: FN. 3.62: FN / TUB.

F. Neukirchen, G. Ries, *Die Welt der Rohstoffe*,
DOI 10.1007/978-3-662-48242-1, © Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2016

Kapitel 4

Titelbild, 4.1, 4.2: FN. 4.3, 4.4: FN / TUB. 4.5: a), b) FN, c) nach Micklethwaite et al. 2010. 4.6: Nach Staude et al. 2009, Schwinn et al. 2006, Pfaff et al.. 2009. 4.7: FN, Sammlung Markl / Tübingen. 4.8, 4.9: Nach Seifert & Sandmann 2006. 4.10: Rachel Harris, CC-BY, Wikimedia Commons. 4.11: Getty Images/iStockphoto. 4.12: Jeffrey Daly / Fotolia. 4.13: Inspiriert von Bons 2001. 4.14: Rosino, CC-BY-SA, www.flickr.com. 4.16: FN. 4.17: Nach Cooke et al. 2000. 4.18: Tom Hilton, CC-BY, www.flickr.com. 4.19: Parent Géry, PD, Wikimedia Commons. 4.20: FN. 4.21: Nach World Minerals Project, Geological Survey of Canada. 4.22: James Byrum, CC-BY-ND, www.flickr.com. 4.23: PhotoQ, CC-BY, Wikimedia Commons. 4.24: Nach Cooke et al. 2005. 4.25: Frei nach Sillitoe 2011. 4.26: Prof. Dr. Gerhard Wörner. 4.27: Frei nach Sillitoe 2011. 4.28: FN / TUB. 4.29: Nach Vry et al. 2010. 4.30: Kombiniert nach Richards 2003 und Sillitoe 2002. 4.31: FN. 4.32: Nach Robb 2005. 4.33: Melanie Brandmeier. 4.34: Neils Photography, CC-BY, www.flickr.com. 4.35: Nach Bartos 2000. 4.36: Nach World Minerals Project, Geological Survey of Canada. 4.37: Nach Dietrich et al. 2005, Mlynarczyk & Williams-Jones 2005. 4.38: FN. 4.39: Nach Dunham et al. 1978. 4.40: FN / TUB. 4.41: a) Nach Okrusch & Matthes 2009, b) Norbert Kaiser, CC-BY-SA, Wikimedia Commons. 4.42–4.44: FN. 4.45: Karte nach Cline et al. 2005, Satellitenbild: NASA. 4.46: FN. 4.47: Nach Leach et al. 2001, 2010, World Minerals Project, Geological Survey of Canada. 4.48: Mike Beauregard, CC-BY, www.flickr.com. 4.49, 4.50: FN / TUB. 4.51: FN, gezeichnet nach dem Text von Bradley & Leach 2003. 4.52: FN. 4.53: Nach Jefferson et al. 2007. 4.54: NOAA, PD, Wikimedia Commons. 4.55: NOAA, PD. 4.56: Nach Okrusch & Matthes 2009. 4.57: Nach Large 1992. 4.58: FN. 4.59: Nach Schmidt et al. 2003. 4.60: Nach Franklin et al. 2005. 4.61: FN-BW. 4.62: Mike Beauregard, CC-BY, www.flickr.com. 4.63: Nach Dilek & Furnes 2009, Pearce & Robinson 2010, Eddy et al. 1998. 4.64: FN. 4.65: Vereinfacht nach Thurston et al. 2008. 4.66, 4.67: FN. 4.68: Umgezeichnet nach Ohmoto 1996. 4.69: Nach Tornos 2006. 4.70: FN. 4.71: F. C. G. / Fotolia. 4.72: FN. 4.73: Nach Lissmann 2010. 4.74: Nach World Minerals Project, Geological Survey of Canada. 4.75–4.77: FN / TUB. 4.78: FN. 4.79: Nach Cooke et al. 2000.

Kapitel 5

Titelbild: FN. 5.1, 5.2: FN / TUB. 5.3: a) Nach Liedtke & Vasters 2008, b) nach Oszczepalski 1999. 5.4: Nach Oszczepalski 1999. 5.5: Rob Lavinsky / iRocks.com, CC-BY-SA, Wikimedia Commons. 5.6: FN / TUB. 5.7: André Karwath, CC-BY-SA, Wikimedia Commons. 5.8: a) FN, b) nach Klein 2005. 5.9: Nach Bekker et al. 2010. 5.10: FN. 5.11, 5.12: Thomas Finkenbein. 5.13: FN / TUB. 5.14: Nach Garrels & Christ 1965. 5.15: FN / TUB. 5.16: FN. 5.17, 5.18: FN / TUB. 5.19, 5.20: FN. 5.21: FN-BW. 5.22: Nach Warren 2010. 5.23: Umgezeichnet nach Warren 2010. 5.24: Nach Pohl 2005. 5.25: Nach Warren 2010. 5.26, 5.27: NASA, PD. 5.28: Nach Warren 2010. 5.29: Vereinfacht nach BGR. 5.30: NASA, PD. 5.31–5.33: FN. 5.34: Vereinfacht nach Warren 2010. 5.35: Nach Warren 2010, Kesler et al. 2012. 5.36: FN. 5.37: FN / TUB. 5.38: Nate Cull, CC-BY, Wikimedia Commons. 5.39: Nach Minter 1978. 5.40: Getty Images/iStockphoto. 5.41: FN / TUB. 5.32: FN. 5.43: Siimsepp / Fotolia. 5.44: Loloieg, CC-BY-ND, www.flickr.com. 5.45: Didier Descouens, CC-BY-SA, Wikimedia Commons. 5.46: Nach Guilbert & Park 1986, Troly et al. 1979.

Kapitel 6

Titelbild: FN. 6.1: W. C. Mendenhall, USGS. PD. 6.2, 6.3: FN / TUB. 6.4: Nach Taylor et al. 1998, Pohl 2005. 6.5: FN-BW. 6.6: Twicepix, CC-BY-SA, www.flickr.com. 6.7: Nach Gruber & Sachsenhofer 2001. 6.8: Bert Kaufmann, CC-BY, www.flickr.com. 6.9: Aus Mayers Konversationslexikon, 1885. 6.10: Mjtmail, CC-BY, www.flickr.com. 6.11: Jasmin Stieger, CC-BY-SA, Wikimedia Commons. 6.12: NASA, PD. 6.13: Nach North 1985. 6.14: FN. 6.15: FN / TUB. 6.16–6.20: FN. 6.21: Nach USGS World Petroleum Assessment 2000. 6.22: FN. 6.23: Agência Brasil, CC-BY-SA, Wikimedia Commons. 6.24: I. D. Pack, USGS, PD. 6.25: FN. 6.26: Getty Images/iStockphoto. 6.27: US Coast Guard / USGS, PD. 6.28: FN. 6.29, 6.30: Bill Cunningham, USGS, PD. 6.31: Nach EIA 2011. 6.32: Nach Jacome et al. 2003. 6.33: dan_prat / iStockphoto. 6.34: J. Pinkston und L. Stern, USGS, PD.

Kapitel 7

Titelbild: GR. 7.1: FN. 7.2: Nach USGS. 7.3: FN / TUB. 7.4: Nach Gauckler 2005. 7.5, 7.6: FN. 7.7: FN / TUB. 7.8: FN, Sammlung Markl / Tübingen. 7.9: Verändert nach Hermann Luyken / PD, Wikimedia Commons. 7.10: FN / TUB. 7.11, 7.12, 7.13: FN.

Glossar

Geologische Zeitskala: FN.

Stichwortverzeichnis

A

Aachen 283
abiotische Kohlenwasserstoffe 288
Abitibi-Grünsteingürtel (Kanada) 113, 180, 212
Abraum 25
Absorber 323, 328f
Abteufen 26
abyssaler Pegmatit 119
Acheson-Prozess 330
acid mine drainage 32
Acidithiobacillus ferrooxidans 10, 35
Acidithiobacillus thiooxidans 35
Ader 148
Aenigmatit 130, 135
Aeromagnetik 19
Ägirin 117, 124, 131
Agpait 117, 130–136
Ägypten 118, 161, 297
airborne geophysics 17
Aitik (Schweden) 188
Akanthit 61, 165, 183
Akkretionsorogen 159, 181
Akku 53, 57, 67, 254
Aktinolith 190, 327
akzessorisch 65, 74, 118, 130
Alabaster 247
Alaska-Ural-Typ 102
Alaun 179
Albanien 211
Albit 320
Alemão (Brasilien) 188
Alge 285
Algenmatte 238
Algerien 309
Algoma-Typ 235
Aljustrel (Portugal) 215
Alkalifeldspat 320
Alkaligestein 83, 123–136
Alkali-Mangan-Batterien 50
Alkane 291
Allanit 66, 69, 119
Allard Lake Anorthosit-Komplex 115
Allchar (Mazedonien) 195
Aller-Serie (Zechstein) 253
Alligator River District (Australien) 201
allochthon 230, 281
Allophane 321
alluviale Seife 260
Almadén (Spanien) 166
Almadin 323
alpidische Gebirgsbildung 196, 285, 297
alpiner Typ Blei-Zink ▶ Mississippi-Valley-Typ
Altenberg (Erzgebirge) 35, 155, 187
Alter Mann 26
Alterationszone 17, 173
Alucrete 267, 272
Aluminium 62, 267
– Verhüttung 38
Aluminiumbronze 56
Alumosilikate 323
Alunit 174, 179
Alvikit 124
Amalgam 72
Amalgamverfahren 35, 60, 72
Amazonit 119
Amblygonit 70, 119, 122
Amboss 40
Ammoniumphosphat 259
amorpher Grafit 330
Amosit 327
Amphibol-Asbest 327
Anatas 63
Andacollo (Chile) 177
Andalusit 323, 324
Andesit 83
Andradit 190
Anglesit 57, 180
Anhydrit 246–254, 292, 296
Ankerit 193, 236
Anlassen 39, 52
Annaberg (Erzgebirge) 155
Annabergit 73
Anodenschlamm 38, 60, 72
Anorthit 320
Anorthosit 83, 95, 114
anoxisch 221, 231, 244, 287
anoxygene phototrophe Bakterien 237
Anreicherung 44
Antamina (Peru) 192
Antarktis 96, 258
Anthrazit 279
Antigorit 326
Antiklinale 292
Antimon 72, 194
– kritische Rohstoffe 12
Antimonglanz ▶ Stibnit
Antimonit ▶ Stibnit
Antimonocker 72
Antimon-Quarzgänge 157
Antlerit 180
Äolische Seife 263
Apatit 115, 128, 135, 258, 328
API-Grad 292
Appalachen (USA) 25, 283, 323
APT ▶ Mississippi-Valley-Typ
Aquamarin 119
Arab-Formation 297
Arabische Halbinsel 295
Araxá (Brasilien) 128, 272
Arbeitssicherheit 32
Archaikum 113, 159, 212, 234, 265
Arfvedsonit 117, 124, 131
Argentinien 161, 256, 309
Argillisierung 163, 174
Argyrodit 155
arid 15, 180, 250, 272
Armerz 3, 27
Aromaten 291
Arsen 31, 73
Arsenkies ▶ Arsenopyrit
Arsenopyrit 10, 36, 60, 73, 164, 195
artisanaler Bergbau 56
Asbest 239, 327
Asche 54, 281
Asche (Vulkan) 82, 321
Aserbaidschan 278
Asphalt 295, 302, 310
Asphaltene 291, 302
Assimilation 87
ASTER 16
Asthenosphäre 44
Astrophyllit 131
Atacama (Chile) 180, 256
Atacamit 180
Athabasca (Kanada) 201, 310
Atlantis II 205
atmophile Elemente 47
A-Typ-Granit 118, 121, 131, 136, 157, 185, 187, 189
Aucanquilcha (Chile) 331
Audiomagnetotellurik 20
Auermetall 67
Aufbereitung 32
Aufschmelzen 85
Aurichalcit 180
Auripigment 73, 166, 194
Ausschütteln ▶ Solvent-Extraktion
Austenit 51
Austernlinie 262
Australien
– fossile Energie 279, 309
– hydrothermal 161, 181, 188, 192, 198, 201, 206, 217, 222
– magmatisch 94, 113, 122
– Phosphat 258
– Salz 254
– sedimentär 236, 243, 261
– Verwitterungslagerstätten 268f 271f
Auswaschung 281
Autobatterie 57, 332
autochthon 230
Autunit 74
Avnik (Türkei) 116
Aznalcóllar (Spanien) 32, 215
Azurit 9, 57, 180

B

Backarc 91, 165, 190, 193, 202, 208, 209
Backenbrecher 26, 33
Bad Hall (Österreich) 246
Baddeleyit 74, 129, 259
Bafq (Iran) 116
Baggersee 317
Baguio (Philippinen) 164
Baia Mare (Rumänien) 32
Baimak-Typ 209
Baku (Aserbaidschan) 278
Balkan 94, 206, 211
banded iron formation ▶ Bändereisenerz
Bändereisenerz 234–241
Bändererz ▶ Bändereisenerz
Banderz (Rammelsberg) 219
Bangka (Indonesien) 185, 262
Barberton-Grünsteingürtel (Südafrika) 161
Barrel 279
Barren 39, 60
Barrentheorie 250
Baryt 153f, 203, 213, 219
– Verwendung 23, 328
Basalt 81–87, 90–92, 318
basisch (Magma) 80, 95
Bastnäsit 64, 66, 128, 129
Batholith 116, 171, 186, 190
Bathurst (Kanada) 206
Bathurst-Typ 208
Batterie 39, 50, 57–59, 330, 332
Baukeramik 324
Baumfarn 283
Bauxit 38, 63, 267
Bayan Obo (China) 129
Bayer-Verfahren 38
BBO 279
Belgien 258, 283
Belichtungstrommel 71
Belitung (Indonesien) 185, 262
Bentonit 23, 322
Benzin 302
Bergfreiheit 15
Berggold 157
Bergrecht 15
Bergregal 15
Bergschäden 27
Bergsucht 155
Bergwerk 26
Bergzehnt 15
Bermudadreieck 313
Berthier, Pierre 267
Bertrandit 71
Beryll 70, 119, 162
Beryll-Columbit-Pegmatit 121
Beryllium 70, 118
– kritische Rohstoffe 12
Berzelius, Jöns Jakob 64
Besshi (Japan) 211
Besshi-Typ 208
Beton 317, 318
Beurteilung 14
Bewetterung 26
Bibi Eibat (Aserbaidschan) 278
BIF ▶ Bändereisenerz

F. Neukirchen, G. Ries, *Die Welt der Rohstoffe*,
DOI 10.1007/978-3-662-48242-1, © Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2016

Billiton (Indonesien) 185, 262
bimodaler Vulkanismus 87, 165, 213, 215
Bims 319, 321
Bingham (USA) 25, 168, 192
Biodegradation 295, 310
biogenes Methan 285, 288
Biokeramik 325
bioklastische Phosphate 258
Biolaugung 35
Biomining 35
Biooxidation 36
Biotit 320
Birimian-Grünsteingürtel (Westafrika) 161
Bischofit 250
Bismit 73
Bismut 73, 155, 181
Bismuthinit 73
Bismutit 73, 183
Bitumen 288, 310
Black Smoker ▶ Schwarzer Raucher
Blattgold 60
blauer Asbest 327
Blech 40
Blei 57
– Deutschland 151–156, 217, 230
– Lagerstätten 150–156, 190, 192, 195–199, 206–221, 230, 232
Bleiakku 57
Bleiberg (Österreich) 195
Bleiberg-Typ ▶ Mississippi-Valley-Typ
Bleichmittel 70, 254, 322
Bleiglanz ▶ Galenit
Bleiglas 321
Bleilettern 57
Bleistift 330
Blei-Zink-Manto 190
blinde Lagerstätte 14
Blindschacht 26
Blockbruchbau 28
Blowout 24, 298, 304
blumenkohlartig 197
Blut-Coltan 56, 123
Boddington (Australien) 271
Boden 264–272, 320
Bodenradar 20
Bodie (USA) 165
bog iron 272
Boghead-Kohle 281
Böhmit 267
Bohnerz 243
Bohrkern 22
Bohrklein 23
Bohrkopf 23
Bohrspülung 23, 328
Bohrung 22, 298
Boliden (Schweden) 72, 73
Bolivien 181, 254
Bonanza 157, 165
bone bed 258
Boninit 94
Bor 70, 246
Bor (Serbien) 161
Borat 256
Borax 70, 256
Borazit 250
Bornit 4, 57, 169, 188, 191, 232
Börse 12
Borsilikatglas 321
botryoidal 197
bottom kill 304
Bouguer-Anomalie 18
Boulangerit 183
Bowen-Becken (Australien) 283
Braggit 62
Bramme 39
Brannerit 265
Branntkalk 318
Brasilianit 119
Brasilien
– fossile Energie 303, 310
– hydrothermal 161f, 188
– magmatisch 95, 122, 128, 131
– sedimentär 236, 244, 262
– Verwitterungslagerstätten 268f, 272
Brauneisenstein ▶ Limonit
brauner Asbest 327
Brauner Glaskopf 8, 197
Braunit 52
Braunkohle 25, 279–285
Brea Tar Pits (USA) 295
Brekzie 109, 137, 176, 181, 188, 194, 199, 201
Brekzienlagerstätte 176, 188
Brennen 324
Brent 12, 292
Brewery Creek (Kanada) 181
Brochantit 180
Broken Hill (Australien) 217
Brom 246
Bronze 56, 217
Bruchbau 27, 36
Brucit 63
Bühl bei Kassel 90
Bukusu (Uganda) 260
Bulgarien 161
Buntkupferkies ▶ Bornit
Buntmetalle 56
Burgan (Kuwait) 297
Burkina Faso 161
Burning Mountain Reserve (Australien) 285
Bushveld (Südafrika) 52, 95, 103–108
Busumbu (Uganda) 260
Butan 279, 291, 301
Butte (USA) 32

C

Calaverit 60, 72
Calcrete 272
Caliche 272
Caltanisetta (Italien) 332
Candelaria (Chile) 188
Cannel-Kohle 281
Cantarell (Mexiko) 294
Cape-Smith-Gürtel (Kanada) 113
Carajás (Brasilien) 188, 236
Carlin-Typ 193–195
Carlsbad (USA) 247
Carnallit 63, 247
Carnotit 54, 74, 199, 272
Carrollit 53
Casing 24, 304
Cäsium 70, 121, 246
Cassiterit ▶ Kassiterit
Catalão (Brasilien) 128
Catapleiit 131
Central Missouri (USA) 198
Cer 63
Cerit 64
Cerro Rico von Potosí (Bolivien) 182
Cerro Vanguardia (Argentinien) 165
Cerussit 57, 180
Chabasit 329
Chalcopyrit ▶ Chalkopyrit
Chalcopyrite Disease 204
Chalk 326
Chalkanthit 180
Chalkogenid-Glas 321
Chalkogenidglas 71
chalkophile Elemente 44
Chalkopyrit 4, 37, 57, 169, 188, 191, 232
Chalkosin 5, 57, 175, 179, 188, 232
Chamosit 241
channel-iron deposit 261
Charleroi (Belgien) 283
Chelopech (Bulgarien) 161
chemische Gasphasenabscheidung 325
chemische Verwitterung 264
Chert 203, 234, 237
Chevron-Halit 250
Chibiny (Russland) ▶ Khibina
Chicxulub-Impakt 112, 294
Chile
– hydrothermal 161, 168–180
– Kiruna-Typ 116
– Kupferporphyr 165–180
– Salar de Atacama 254
Chililabombwe (Sambia) 233
Chimney 190
China
– fossile Energie 279, 309, 310
– Grafit 330
– hydrothermal 72, 116, 128, 177, 192f
– magmatisch 96, 116, 122, 128, 129, 131
– Phosphat 258
– Porzellan 321
– Salz 256, 257
– Seltenerdelemente 14, 129, 271
– Verbrauch 9, 301
– Verwitterungslagerstätten 268, 271
Chineyskoye (Russland) 96
Chlorargyrit 61, 183
Chloritisierung 173
Chondrit 41, 43
CHOPS 311
christmas tree 298
Chrom 52, 94f, 102–108
Chromit 6, 52, 94f, 102
Chromitit 94, 102
Chrysoberyll 119, 162
Chrysokoll 180
Chrysopras 269
Chrysotil 326, 327
Chuquicamata (Chile) 25, 31, 168
Cigar Lake (Kanada) 201
Cinnabarit 72, 157, 164, 166
Claim 15
Clara (Schwarzwald) 29, 151
Clarain 281
Clarion-Bruchzone 244
Clathrat 312
Clausthalit 72
Clayton Valley Playa (USA) 256
Climax (USA) 181
Climax-Typ 181
Clinton 241
Cloncurry (Australien) 188
Club of Rome 12
coalbed methane 285
coalseam methane 285
Cobaltit 53
Coelestin 247
Coffinit 74, 199
Cold Lake (Kanada) 310
Colemanit 70, 256
Collahuasi (Chile) 17
colloform 197
Colorado-Plateau (USA) 199
Coltan 56, 119, 122, 259
Columbit 56, 119, 122, 261
Common Depth Point Stacking 22
Common Midpoint Stacking 22
compressed natural gas 301
Comstock Lode (USA) 164
Cooperit 62
copper porphyry ▶ Kupferporphyr
Cordierit-Keramik 324
Cornubischer Batholith (Großbritannien) 186
Cornwall (Großbritannien) 186
Coticule 211
Coulsonit 55
Covellin 5, 57, 179
Cracken 289, 302, 312, 329
Crandallit 260
Creede (USA) 164
Cripple Creek (USA) 165
Cristallino (Brasilien) 188
Critical Zone (Bushveld) 106
Cuprit 57, 180
Curie, Marie 155
Cyanide 31, 32
Cyanobakterien 236, 238
Cyclohexan 291
Cyclopentan 291

D

Dakota-Segment (USA) 161
Dalnegorsk (Russland) 70
Dampffluten 300
Darling Ranges (Australien) 268
Data-Mining 15
Dazit 182
deep hot biosphere 295
Deepwater Horizon 304
Degradation 295, 310

Delamination 159
Delaware-Becken (USA) 246
Delitzsch (Sachsen) 29
Delta 281
Dentalkeramik 325
Destillation 38, 302
Deutschland 29
– fossile Energie 278, 282, 308
– hydrothermal 151–157, 199, 217, 221
– Massenrohstoffe 317, 321, 328
– Salz 246, 253
– sedimentär 230, 242f
Dharwar-Block (Indien) 161
Diagenese 4, 220, 222, 230–234, 288
Diamant 261, 327
diamond drilling rig 22
Diaspor 8, 267
Diatomeen 285, 328
Diatomit 328
Diatrem 189
Dickit 321
Didynium 64
Diesel 302
Digenit 57, 175
Diopsid 190
Diorit 83, 116, 192, 318
DISCOLL-Experiment 245
Diskoinsel (Grönland) 90
diskordant 4
Diskordanz 200f, 294
Diskordanzlagerstätte 200f
disseminiertes Erz 171
Disthen 323, 324
Dodd-Frank-Gesetz 32, 123
Doggererz 242
Doline 268
Dolomit
– Gestein 195, 199, 234, 238, 318f, 326
– Mineral 124, 156, 193, 195, 250, 319
– Verwendung 63, 318, 319
Dolomitisierung 319
Dolomitkarbonatit 124
Dom 294
Domeyko-Verwerfung 177
Donez-Becken (Ukraine) 284
Donlin Creek (Alaska, USA) 181
Dosenherstellung 40
Dotierung 67, 75, 324
Dotternhausen (Schwäbische Alb) 310
Drahtziehen 40
Drake, Edwin 278
Drehtisch 23
Dublin Gulch (Kanada) 181
Duckelbergbau 233
Dufek (Antarktis) 96
Duluth (USA) 96
Dünger 124, 128, 246, 258, 332
Dunit 94, 105, 114, 269, 325
dunkles Rotgültigerz ▶ Pyrargyrit
Duplex 216
Durain 281
Duricrust 272
Dysprosium 65

E

Eastern Goldfields (Australien) 113, 161
Edelmetalle 60
Edelstein 95, 118, 162, 261, 326f
Edelsteinpegmatit 118, 162
edle Braunspatformation 157
Egergraben 157
Eh ▶ Redoxpotenzial
Ehrenfriedersdorf (Erzgebirge) 155
Einsturzpinge 27, 188
Eisen
– Deutschland 221, 241
– gediegen 90
– Geschichte 272
– hydrothermal 150, 192f, 221
– magmatisch 96, 115
– Österreich 193
– sedimentär 234–243
– Verhüttung 36
Eisenerz (Österreich) 193
Eisenglimmer 7
Eisengürtel (Chile) 177
Eisenkatastrophe 43
Eisenoolithe 241
Eisenoxid-Kupfer-Gold-Lagerstätten 188–190
Eisenoxidschmelze 116
Eisenquarzit ▶ Bändereisenerz
Eisenrogenstein 241
Eisenskarn 192
Eisenspat ▶ Siderit
Eiserner Hut 146, 179
Eklogit 323
El Indio (Chile) 161
El Laco (Chile) 116
El Pachon (Chile) 176
El Peñón (Chile) 165
El Teniente (Chile) 168, 176
Elba (Italien) 193
Elbait 119, 122
electroplating 34
electrowinning 34
elektrische Methoden 19
Elektroauto 66, 67, 70
Elektrode 19f, 37, 55, 57, 60, 67, 70, 330
Elektrokeramik 325
Elektrolyse 36, 37
Elektromagnet 50
elektromagnetische Methoden 19
Elektrometallurgie 36
Elektronegativität 47
Elektroplattieren 41
Elektroschrott 39
Elektrum 60, 157, 164, 263
Elk Point (Kanada) 246
Elko 122
eluviale Seife 260
Embolit 180
Emei Shan (China) 96
Emperor (Fiji) 165
Enargit 5, 57, 73, 164f
Endoskarn 191
Energiesparlampe 66, 67, 72
Energiewende 14
England ▶ Großbritannien
Enhanced Oil Recovery 300
Enstatit 87
Entlastungsbohrung 304
Entmischung (Magma) 89, 103, 116, 121, 127f
Entschwefelung 332
EOR 300
Epidot 190
epigenetisch 4
epigenetische Grafitlagerstätte 330
epikontinentales Meer 253
epithermal 145, 161
epithermale Gold-Silber-Lagerstätten 161–165
epizonal 145
Epsomit 250, 257
Erbium 67
Erdbeben 149, 307
Erdgas 277–313
– Flözgas 285
– Flüssiggas 301
– konventionelles Erdgas 288–295, 297–301
– Methanhydrate 312f
– Schiefergas 303–309
Erdkern 43–46
Erdkruste 41f
Erdmantel 42f, 81, 94, 326
Erdöl 277f, 285–312
– Degradation 295, 310
– Entstehung 285–289
– Fallen 292–295
– Förderung 297–309
– Fracking 303–309
Ergani Maden (Türkei) 211
Erionit 329
Ernest Henry (Australien) 188
Erythrin 53, 73
Erz 3
Erzausbiss 14
Erzberg (Österreich) 193
Erzgebirge 154–157, 187, 261
– aktuell 29, 35
Erzgrad 3, 45
Erzkonzentrat 32
Erzrolle 28
Escondida (Chile) 168
Esquel (Argentinien) 165
Estland 310
Etagenbruchbau 28
Ethan 279, 291
Euböa (Griechenland) 270
Eudialith 66, 74, 130
Europium 63
Eutektikum 86
Euxenit 66, 119
euxinisch 231, 240, 244, 287
Evaluation 15
Evaporite 246–258
Ewigkeitskosten 27
exhalativ 201–222, 244
– sedimentär-exhalativ 217–221
Exinite 281
Exoskarn 191
Exploration 13

F

Fahlerz 5, 57, 61, 155, 164f
Falle 292
Fällungsreaktion 145
Falte 157, 219, 254, 285, 292, 296
Farbpigment 50–53, 57–59, 63, 67, 167, 328
Fasergips 247
Faserkohle 281
Faserserpentin 326
Fass 279
Faulschlamm 231
Fayalit-Magnetit-Quarz-Puffer 89
feasability study 15
Feingehalt 60
Feldspat 118, 320, 321, 324
Feldspatvertreter 81
felsisch 82, 95
Fenitisierung 123, 127
Fergusonit 66, 119
Fernerkundung 15
Ferricrete 267
Ferricrust 267, 272
Ferrierit 329
Ferrit (Keramik) 50f, 325
Ferrochrom 52
Ferrokarbonatit 124
Feste (Bergbau) 28
Fettkohle 285
Feuerfestmaterialien 52, 323–327
Feuervergolden 72
Feuerverzinken 41, 58
Feuerverzinnen 41
Fiji 165
Finnland 95, 129
Firste 26
Firstenbau 28
Firstenstoßbau 28
Fischer-Tropsch-Synthese 132, 280, 288, 301
Flachbildschirm 35, 53, 60, 67, 71
Flächenverbrauch 30
Fliesen 325
Fließpressen 40
Flintglas 321
Flinzgrafit 330
Flitter 60
Flockengrafit 330
Flotation 33, 330
Flöz 25, 230, 279–285
Flözgas 285
Flugasche 63, 71
Flugzeug 15, 17
Fluid 144
Fluor 328
Fluorapatit ▶ Apatit
Fluoridgläser 321
Fluorit 153, 328
– kritische Rohstoffe 12
Fluoritglas 321
flüssige Entmischung ▶ Entmischung (Magma)
Flüssiggas 301
Flüssigkeitseinschlüsse 148
Flussmittel 119, 320, 325, 328
Flusssäure 328, 332
Flussspat ▶ Fluorit

Flutbasalt 96, 104
FMQ 89
fO_2 ▶ Sauerstofffugazität
Foid 81, 124
Folie 40
Fördermaximum 301
forebulge 198
Formationswasser 150
Forsterit 87, 323
Forsterit-Keramik 324
Fort Knox (Alaska, USA) 181
Fort Knox (Kentucky, USA) 60
fossile Energie 277–313
Fotodetektor 71
Fotodiode 71
Fotokopierer 71
Fotosynthese 237f, 277, 285
Fox, Josh 306
Foyait 131–136
Fracking 29, 303–309
Fraktionierung 2, 44
– magmatisch 81–91, 102–105
Framboid 231
Frankolit 260
Frankreich 246, 258, 268, 283, 309, 323
Frasch-Verfahren 332
Freiberg (Sachsen Erzgebirge) 35, 155
Freibergerit 61, 155
Freiburg im Breisgau 125
Freigold 157
Fresnillo (Mexiko) 164
Friesland-Serie (Zechstein) 253
Frischen 37
Frühdiagenese 230, 234
Fugger 167
Fulda-Serie (Zechstein) 253
Füllstoff 302, 328, 330
Fumarole 331
Fungurume (Kongo) 233
Fusain 281
Fushun (China) 282, 284, 310
Fusinite 281
Futures 12

G

Gabbro 83f, 91, 95–111, 114f, 117, 192, 318
Gabun 200, 244
Gadolin, Johan 64
Gadolinit 64, 66, 119
Gadolinium 65
Galenit 6, 57, 61
– Vorkommen 149–157, 190f, 195f, 201–221, 232
Galizien (Polen) 278
Gallium 12, 71, 196, 268
– kritische Rohstoffe 12
Galliumarsenid 73
Gällivare (Schweden) 115, 188
Galmei 59
Galvanisieren 41, 58
Gammastrahlung 20, 305
Gamsberg (Südafrika) 217
Gang (hydrothermal) 148–165
Gangart 3, 144, 148, 328
Gangdise Shan (China) 177
Gangformation 150, 157
Gangkomplex 91
Gao-ling (China) 321
Garkupfer 37
Garnier, Jules 269
Garnierit 53, 269
Garzweiler (Nordrhein-Westfalen) 282
Gas ▶ Erdgas
gas to liquids 301
Gasentladungslampe 67
Gaskohle 285
Gaskondensat 279
Gasöl 302
Gastrieb 299
gebändertes Eisenerz ▶ Bändereisenerz
gediegen 3
gediegen Arsen 73
gediegen Bismut 73
gediegen Eisen 90
gediegen Gold 60, 157, 164, 193, 261–263
gediegen Kupfer 57, 167, 180
gediegen Platin 62, 261–263
gediegen Quecksilber 166
gediegen Silber 61, 155, 165, 180, 183
Gefüge 15, 39
Geiseltal (Sachsen-Anhalt) 282
Gel 197, 237, 321
Gelbbleierz ▶ Wulfenit
gelbes Erz (Kuroko-Typ) 213
Gelpyrit 197
geochemische Exploration 22
Geoinformationssystem 15
Geophon 21
geophysikalische Exploration 17
Georadar 20
Georgien 243
Germanium 12, 71, 155, 196
– Deutschland 35
– kritische Rohstoffe 12
Gersdorffit 53
Geschiebe 69
Geschirrkeramik 325
Gesenkbiegepresse 40
Gewürzmetalle 49
Geyer (Erzgebirge) 29, 155
Ghana 161, 244
Ghawar (Saudi Arabien) 296
Gibbsit 8, 267
Gichtgas 36
Gießen 39
Gips 246–254, 318
Gipshut 254, 294, 331
GIS 15
Glanzkohle 281
Glas 67, 320f
Glasfaser 67, 71
glasieren 325
Glaskopf 7, 197
Glauberit 257
Glaubersalz 251, 257
glazigene Seife 263
Gleithang 260
Glimmer 118, 320
Glomar Explorer 245
Glomel (Frankreich) 323
Glückauf 29
Glühbirne 55
Glühstrumpf 67, 73
Godlevskit 114
Goethit 8, 50, 179, 197
Gold 60
– Aufbereitung 36
– hydrothermal 157–181, 188, 193, 206, 232
– magmatisch 90, 104, 109, 125
– Nugget 60, 263
– sekundär 259–263, 271
Gold, Thomas 288
Goldberyll 119
Golden Lane (Mexiko) 294
Goldfield (USA) 161
Goldporphyr 181
Goldschmidt, Victor Moritz 44
Goldskarn 193
Goldtelluride 60
Golf von Mexiko 205, 252f, 294, 303f
Gondwana-Kohlen 285
Goschenit 119
Goslar ▶ Rammelsberg
gossan 146, 179
Gotnia-Formation 297
Gottesberg (Vogtland) 29, 188
Gove (Australien) 268
Graben
– fossile Energie 283, 292
– hydrothermal 147, 150
– Magma 84, 96, 109, 123
Grafit 38, 330
– kritische Rohstoffe 12
Granat 261, 323
Grängesberg (Schweden) 115
Granit 84–87, 116–118, 318
– Pegmatit 118–123
– Zinngranit 118, 157, 183, 187
Granitpegmatit ▶ Pegmatit
Granitstock 169, 175
Granodiorit 113, 212
Granophyr 107, 111
grassroots exploration 13
Graupen (Erzgebirge) 155
Gravieren 40
Gravimetrie 18
Great Dyke (Simbabwe) 95, 108
Great Salt Lake (USA) 256
Greenalit 236
Greenockit 59
Green-River-Formation (USA) 310
Greenstone Belt ▶ Grünsteingürtel
greenstone-hosted gold 159
Greisen 29, 185
Griechenland 211, 268
Grönland 90, 97, 132, 136, 236, 284
Groote Eylandt (Australien) 243
Großbritannien 283
Grossular 190, 323
ground penetrating radar 20
Grube Clara (Schwarzwald) 29, 151
Grube Messel 310
Grubenbahn 28
Grubenbau 26
Grubengas 26, 285
Grubenwasser 10, 32, 35
Grunerit 327
Grünling 325
Grünschiefer ▶ Grünsteingürtel
Grünsteingürtel 113, 159, 212, 240
Guanajuato (Mexiko) 164
Guano 259
Guarapari (Brasilien) 262
Guinea 161, 268
Guizhou (China) 195
Gusseisen 50
Guyana 268
Gypcrete 272

H

Hafnium 74
Halbleiter 71, 75
Halbzeug 39
Halde 25f, 35
Haldenlaugung 35
Halit 246, 332
Halle 246, 321
Hall-Héroult-Prozess 38
Halloysit 321
Hallstatt (Österreich) 246
Halokinese 253
Hämatit 7, 50, 197, 221, 234
Hämatitquarzit ▶ Bändereisenerz
Hambach (Nordrhein-Westfalen) 282
Hamersley Range (Australien) 236
Hanaoka-Mine (Japan) 213
Hanifa-Formation 297
Harz 151, 217, 222, 233
Harz (Substanz) 281, 291, 302
Harzburgit 91, 94, 108, 269
Haufenlaugung 35
Hauptkomponentenanalyse 16
Hausmannit 52
Heazlewoodit 114
Hedenbergit 190
Heizöl 302
Helikopter 17
Heliodor 119
Hemimorphit 59
Heptan 291
Hexahydrit 250
Hexan 291
HFSE ▶ High Field Strength Elements
Hiddenit 122
High Field Strength Elements 47, 88
Hightech-Metall 49
Highwall-Mining 25
Hirschau-Schnaittenbach (Oberpfalz) 321
Hishikari (Japan) 165
Hisinger, Wilhelm von 64
Hith-Anhydrit 253, 297
Hitzebehandlung 39, 52
Hochfrequenztechnik 71
Hochofen 36
hochsulfidiert epithermal 161
Hochtemperatursupraleiter 68
Hohe Tauern (Österreich) 159

Holmium 65
Holzzinn 7, 185, 197
Honigblende 6
Hormuz-Salz 254, 296
Hornstein 234
hot shale 296
Hotspot 81, 96, 123, 202
Howards Pass (Kanada) 217
Huancavelica (Peru) 167
Huanghoit 129
Huayna Cápac 183
Hubbert, Marion King 301
Hubschrauber 15
Huminite 281
Huminkohle 281
Hüttenwerk ▶ Verhüttung
Hüttenwesen 36
Hutzone 175
HYC (Australien) 217
hydraulic fracturing 303
hydraulische Äquivalenz 262
hydraulischer Zement 318
hydrodynamische Falle 295
Hydrometallurgie 33, 36
Hydrophon 21
Hydrothermal 143–222
hydrothermaler Gang 148–165
Hydroxide 6
hyperagpaitischer Lujavrit 131
hyperspektral 16
hypothermal 145
hypozonal 145

I

Ibbenbüren (Nordrhein-Westfalen) 283
Iberischer Pyritgürtel 32, 215
ICE Futures 12
Idrija (Slowenien) 167
Ignimbrit 168, 319, 330
Ijolith 135
Ilimaussaq (Grönland) 101, 130–134
Illit 321
Ilmenit 7, 63, 96, 115, 119, 261
Impakt 109, 240
Imprägnationserz 171
Inden (Nordrhein-Westfalen) 282
Indien
– Bauxit 268
– Energie 279, 285
– hydrothermal 161, 217, 222
– magmatisch 95
– sedimentär 236, 244, 262
Indigolith 119
Indium 12, 71, 155, 196
– Deutschland 29, 35
– kritische Rohstoffe 12
Indium-Zinn-Oxid 60
Indonesien 185, 195, 269, 285, 331
Industrieminerale 317
induzierte Polarisation 19
Inertinite 281
Infrarotoptik 71, 321
Ingenieurkeramik 325
Injektionsbohrung 299, 311
Inkohlung 279, 330
inkompatibel 84, 88
Inselbogen 91, 171, 195f, 202, 209
In-situ-Laugung 29
intermediär (Magma) 80
intermittent layering 99
International Seabed Authority 244
intramagmatisch 79
intramontanes Becken 283
Intrusion 95, 124
intrusion-related gold 161, 181
Inversion 18
IOCG ▶ Eisenoxid-Kupfer-Gold
Ionenabsorbtionston 271
Ionenaustauscher 35, 63, 329
Ionenbindung 47
Ionenpotenzial 47, 88, 148
Irak 297, 303, 332
Iran 94, 116, 292, 295
Iridium 61, 102, 265
Iridiumanomalie 112
Irischer Typ ▶ Mississippi-Valley-Typ
Irland 195, 217, 222
iron stone 241
ironoxide copper gold ▶ Eisenoxid-Kupfer-Gold
IRT ▶ Mississippi-Valley-Typ
iso-Alkane 291, 302
Isocubanit 203
Isomerisierung 302
Israel 246
Isua-Gürtel (Grönland) 236
Itabirit ▶ Bändereisenerz
Italien 167, 193, 332
I-Typ-Granit 116, 121, 169
Ivigtut (Grönland) 136
Ivittuut (Grönland) ▶ Ivigtut
Izu-Ogasawara-Inselbogen 213

J

Jáchymov (Erzgebirge) 155
Jamaika 268
Jamesonit 183
Japan 30, 94, 165, 211
Jarosit 179
Jaspilit ▶ Bändereisenerz
Jaspis 234
Jinchuan (China) 96, 103
J-M Reef 95, 104
Johannesburg (Südafrika) 265
Johanngeorgenstadt (Erzgebirge) 155
Jordanien 246, 310

K

Kabwe (Sambia) 199
Kadmium 59, 196
Kainit 247, 250
Kaiserstuhl (Baden) 128
Kakortokit 101, 131, 133
Kalahari-Erzfeld (Südafrika) 244
Kalamiten 283
kaledonische Gebirgsbildung 159
Kalifeldspat 320, 324
Kalimetasomatose 173
Kalisalz 246, 254, 321
kalkalkalin (Magma) 84
Kalk-Natron-Glas 321
Kalkstein 145, 190, 193, 195, 238, 242, 292, 294, 297
– Verwendung 37, 318, 321
kalte Umformung 40
Kalzit 124, 148, 156, 163, 193–195, 199, 242, 257, 272, 318
Kalzitkarbonatit 124
Kambalda (Australien) 113
Kambalda-Typ 114
Kammerbau 28
Kammerpfeilerbau 28
Kamoto (Kongo) 233
Kanada
– fossile Energie 285, 310, 312
– hydrothermal 161, 181, 192f, 201, 206, 212, 217
– magmatisch 94, 109–115, 122, 124, 128, 131
– Salz 246, 257
– sedimentär 236
Kansk-Achinsk-Becken (Russland) 283
Kantbank 40
Kaolin 320f
Kaolinit 174, 186, 321
Kara-Bogas-Gol (Turkmenistan) 251, 257
Karat 60
Karbon 283
Karbonatfazies (BIF) 236
Karbonatit 124–129
Karelien (Russland) 284
Karijini-Nationalpark (Australien) 239
Karnataka (Indien) 236
Karoo 96, 284, 307
Karst 247, 285, 292
– hydrothermale Lagerstätte 196, 199, 328
– sekundäre Lagerstätte 234, 243, 267, 270
Karstbauxit 267
Kartierung 15
Kasachstan 94, 159, 181, 193, 195
Kassiterit 7, 60, 119, 182–187, 215, 261
Katagenese 289
Katalysator 61, 62, 329
Katanga (Kongo) 233
Katar 297, 301
katathermal 145
Kathodenkupfer 34, 37
Kaukasus 243, 278
Kawah Ijen (Indonesien) 331
Keiko (Kuroko-Typ) 213
Kemi (Finnland) 95, 102
Kemmlitz (Sachsen) 321
Kentucky (USA) 283
Kepirsai-Ophiolith (Kasachstan) 94
Kerala (Indien) 262
Keramik 320, 324
Kern ▶ Erdkern
Kernbohrkrone 22
Kernfusion 41, 70
Kernit 70, 256
Kernkraftwerk 73
Kernspinresonanz 306
Kerogen 288, 309
Kerosin 302
Keweenaw-Halbinsel (USA) 167
Khibina (Russland) 131, 135
Khibinit 131, 135
Khuff-Anhydrit 253, 296
Khusib Springs (Namibia) 199
Kidd Creek (Kanada) 212
Kidston (Australien) 181
Kies 317
Kieselalgen ▶ Diatomeen
Kieselgalmei ▶ Hemimorphit
Kieselgur 328
kieseliges Erz (Kuroko-Typ) 213
Kieselzinkerz ▶ Hemimorphit
Kieserit 250
Kiesgrube 69, 317
kiesig-blendige Formation 157
Kiirunavaara (Schweden) 115
Kimberley (Australien) 268
Kipushi (Kongo) 199
Kiruna (Schweden) 115
Kiruna-Typ 115
Kissenlava 91
Klaproth, Martin Heinrich 64, 155
Klassifizierung
– Lagerstätten 2
– magmatische Gesteine 82
Kleinenbremen (Westfalen) 243
Klinoptilolith 329
Klopffestigkeit 302
Kluft 144, 147, 149, 150, 264
Kniest (Rammelsberg) 219
Knistersalz 247
Kobalt 53, 104, 109, 155, 233
– kritische Rohstoffe 12
Kobaltblüte ▶ Erythrin
Kobaltglanz ▶ Cobaltit
Kobaltkruste 244
Kobaltnickelkies ▶ Linneit
Kochsalz 246
Kodaro-Udokan-Becken (Russland) 230
Kohle 277, 330
Kohlebürste 330
Kohlehobel 27
Kohlenhydrate 286
Kohlenwasserstoffe ▶ Erdöl, Erdgas
Kohleverflüssigung 280
Kokardenerz 94
Kokille 39
Koks 36, 280, 302, 330
Kola-Halbinsel (Russland) 128, 135
kolloform 197
Kolonne 302
Kolumbien 285
Kolwezi (Kongo) 233
Komatiit 113
Kombat (Namibia) 199
Kompaktion 101, 230, 288
kompatibel 84, 88
Komplex (Chemie) 148
Komplex (Magma) 95–109, 114, 123–136

Kondensator 55, 122
Kongo 122, 199, 233, 261, 310
Kongsberg (Norwegen) 61
Königstein (Sachsen) 30, 199
Königswartha-Caminau (Lausitz) 321
Konkola-Chililabombwe (Sambia) 233
Konkretion 243, 258, 270, 272
Kontaktmetamorphose 191
Kontakt-Typ-Platin 95, 105
Kontamination 31
kontinentale Kruste 42
konventionelles Öl 290
Konverter 37
Korallenriff 294
Kordilleren-Typ 165
Kori Kollo (Bolivien) 181
Korrosionsschutz 41, 50–53, 57–59
Korund 261, 324, 326
kotektisch 86, 102
Kouaoua (Neukaledonien) 269
kovalente Bindung 47
Kovdor (Russland) 128
Kraton 113
Krennerit 60, 72
Kristallglas 321
Kristallite 39, 51
Krokydolith 327
Kryolith 38, 63, 136, 328
kryptisches Layering 95, 99, 105
Kuba 94, 269
Kugelmühle 33
Kukersit 310
Kumulat 82, 91, 96, 99, 105, 124
kumulative Förderung 301
Kunzit 122, 162
Kupfer 56
– Aufbereitung 33
– Deutschland 29, 217, 230
– diagenetisch 230
– hydrothermal 155, 165–180, 188–192, 201–221
– magmatisch 96, 104, 109, 113, 115, 125
– Verhüttung 37
Kupferglanz ▶ Chalkosin
Kupferindig ▶ Covellin
Kupferkies ▶ Chalkopyrit
Kupferlasur ▶ Azurit
Kupfermanto 190
Kupferporphyr 165–180
Kupferschiefer 29, 230–233
Kupferskarn 192
Kupferstein 37
Kuroko (Japan) 211
Kuroko-Typ 208
Kursk (Russland) 240
Küstenkordillere (Chile) 116, 188, 190
Kuwait 297
Kvanefjeld (Grönland) 131
Kyanit 323, 324

L

La Brea Tar Pits (USA) 295
La Colorada (Mexiko) 330
La Escondida (Chile) 168
La Zarza (Spanien) 215
Lac Tio (Kanada) 115
Lachlan-Faltengürtel (Australien) 161
Ladolam (Papua-Neuguinea) 165
Lagererz (Rammelsberg) 219
Lagermetall 57
Lagerstätte 3
Laguna del Rey (Mexiko) 257
Lagune 251, 253, 281
Lahn-Dill-Typ 221
Lake Eyre (Australien) 254
Lake Superior (USA, Kanada) 167, 236
Lamprophyr 157
Landsat 16
Langbeinit 247
Langer Heinrich (Namibia) 272
Lanthan 62, 63
Lanthanoide 47, 63
Lanthanoidenkontraktion 65f
Lanthan-Perowskit 62, 67
laramidische Gebirgsbildung 194, 196, 285, 310
Large Ion Lithophile 47, 88
Laser 67, 71, 327
Laserdiode 71
Laserdrucker 71
Laterit 266–272
Lateritbauxit 267
lateritische Goldlagerstätte 271
lateritische Nickellagerstätte 269
Late-Veneer-Theorie 46
Latrobe Valley (Australien) 282
Lauge 246, 255
Laugung 33
Laugungskammer 246
Laurit 62
Lausitz 29, 230, 283
Lava 82
Låvenit 131
Layered Mafic Intrusion 95–111
Layering (magmatisch) 95, 99, 133
LCT-Pegmatit 121
Leadville (USA) 190
Leadville-Typ 190
Lehm 323
leichte Seltenerdelemente 65, 127, 131
Leichtöl 292
Leine-Serie (Zechstein) 253
Leopardenerz 94
Lepanto (Philippinen) 161
Lepidodendron 283
Lepidokrokit 50, 243
Lepidolith 70, 119, 122
Les-Baux-des-Provence (Frankreich) 267
Leuchtdiode 71
Leuchtstoffe 67
Leucit 81, 82, 124
Leukogranit 118, 267
Leukoxen 63
Lewis-Base, Lewis-Säure 148
Liberia 236
Libethenit 180
Lichtbogen 37, 41, 75, 271, 330
lichtes Rotgültigerz ▶ Proustit
Ligand 148
Lignin 279, 286
LIL ▶ Large Ion Lithophile
limnisch 281
Limonit 8, 179, 243
Linneit 53
Linz-Donawitz-Verfahren 37
Lipid 286
Liptinite 281
liquefied natural gas 301
liquefied petroleum gas 301
liquidmagmatisch 79
Liquidus 81, 85
Lithium 70, 118, 187, 254
Lithium-Ionen-Akku 70, 254
Lithium-Kobaltoxid-Akku 53
Lithium-Pegmatit 118, 122
lithocap 175
lithophile Elemente 44
Lithosphäre 44
Lithotyp 281
Llallagua (Bolivien) 185
LMI ▶ Layered Mafic Intrusion
LNG 301
lode 149, 157
Löllingit 73
Lomonosovit 131
London (Rohstoffhandel) 12
Longnan (Jiangxi) 271
longwall mining 27
Loparit 66, 135
Los Bronces (Chile) 176
Los Frailes (Spanien) 32, 215
Los Pelambres (Chile) 176
Los Pijiguaos (Venezuela) 267
Löschkalk 318
Lösungsmittelextraktion ▶ Solventextraktion
Löten 40
Lothringen 241
Lötzinn 41, 57, 59
Lovozerit 131
Lovozero (Russland) 101, 131, 135
LPG 301
LTM ▶ Leadville-Typ
Lubin (Polen) 230
Lucky Hill (Malaysia) 195
Luftbild 15
Luftkanone 21
Lujavrit 101, 131–136
Lula-Feld (Brasilien) 303
Lutetium 63, 65
Luxemburg 242

M

Madagaskar 95
mafisch 82, 95
Magadisee (Tansania) 257
magmatische Lagerstätten 79–136
Magnesia 326
Magnesit 63, 326
Magnesium 63, 246, 257, 326
– kritische Rohstoffe 12
Magnet 50, 67
Magnetik 18
Magnetit 6, 50, 54, 96, 115, 128, 191, 193, 234, 261
Magnetometrie 18
Magnetotellurik 20
Magnetresonanztomografie 68
Magnetscheider 33
Magnitogorsk (Russland) 193
Main Magnetite Layer 96
Main Range (Malaysia) 185
makrorhythmisches Layering 99
Malachit 8, 57, 180
Malaysia 185, 195, 262
Mali 161
Malmberget (Schweden) 115
Mangan 50, 210, 243, 244
Manganit 52
Manganknollen 30, 244
Mansfeld (Sachsen-Anhalt) 230, 233
Mantel ▶ Erdmantel
Manteldiapir 87, 96
Manto 190
Manto Verde (Chile) 188, 190
Mantogürtel (Chile) 177
Maoniuping (China) 128
Marienberg (Erzgebirge) 155
Marienglas 247
Marikana (Südafrika) 31
marine Seife 261
Markasit 231
Markscheidewesen 28
Markt 12
Marmor 318
Marokko 258, 310
Martensit 51
Martit 239
Masa Valverde (Spanien) 215
Massenrohstoffe 317
massive Anorthosite 115
massives Sulfid 171, 190, 204, 206, 217
Matrize 40
Matsumine (Japan) 213
Matte 37
Mattkohle 281
Mavrovouni (Zypern) 209
Maymeicha-Kotui (Russland) 128
Mazedonien 195
Mazeral 281
McArthur River (Australien) 217
McArthur River (Kanada) 201
measurement while drilling 25, 303
Meggen (Sauerland) 219
Meißelspat 154
Melanit 124
Melilith 124
Melilithit 87, 123
Melonit 72
Melteigit 135
Mennige 57
MEOR 301
Merensky-Reef 95, 104, 108
Mergel 318
Merkers (Thüringen) 248

Mesel (Indonesien) 195
mesothermal 145, 157
mesothermale Goldader 157
mesozonal 145
Messel 310
Messing 56, 58
messinische Krise 250
metallische Bindung 47
Metallurgie 36
metalumisch 117
Metamorphose 326
Metasomatose 127, 173, 190–195, 323, 326
meteorisches Wasser 150
Meteorit 41–47, 109–112, 240
– Chondrit 43
– Eisenmeteorit 47
Methan 132, 279, 285, 289, 291, 301
Methanhydrat 312
methanogene Archaeen 285, 288, 295, 312
Mexiko
– fossile Energie 294, 309
– Geschichte 278
– Grafit 330
– hydrothermal 164, 190
– Salz 257
– Schwefel 332
Miargyrit 155
miarolitische Tasche 120
miarolitischer Pegmatit 122
miaskitisch 117, 131
microbial enhanced oil recovery 301
Migmatit 116, 119
Migration 290
Mikrochip 75
Mikroklin 320
Mikrolith 119
mikrorhythmisches Layering 99
Mikrowellentechnik 67f
Millerit 114
Mimetesit 57
Minas Gerais (Brasilien) 128, 131, 161f, 236, 244
mineral deposit 3
Mineral-Indizes 16
Mineralseparation 33
Mineralwasser 151
Mines-Formation (Kongo) 234
Minette 241
Minjingu (Tansania) 259
Minnesotait 236
Mirabilit 257
Mirdita (Albanien) 211
Mischmetall 67
Mischungslücke 89
Mississippi-Valley-Typ 195–199
mitteldeutsches Braunkohlerevier 283
Mittelozeanischer Rücken 81, 91, 202
mittelsulfidiert epithermal 161
modales Layering 95, 99
Molekularsieb 329
Moliagul (Australien) 263
Molybdän 53, 165, 181, 186, 192
Molybdänglanz ▶ Molybdänit
Molybdänit 54, 61, 175, 186, 192
Molybdän-Porphyr 181
Monazit 65f, 74, 119, 129, 261, 272
Moncheit 62
Mond 43
Mongolei 159, 257
Monopol 13
Mont Saint-Hilaire (Kanada) 131
Montanwesen 28
Monte Amiata (Italien) 167
Montmorillonit 321
Montroseit 54
Moor 279
Mordenit 329
Morganit 119
Morion 119
Morococha (Peru) 165
Morro do Niquel (Brasilien) 270
Mörtel 318
Mosambik 262
Mosander, Carl Gustav 64
Moschellandsberg (Rheinland-Pfalz) 167
Moskauer Glas 320
Mother Lode (USA) 149, 159
Mount Elliott (Australien) 189
Mount Isa (Australien) 217
Mount Keith (Australien) 113
Mount Weld (Australien) 14, 272
Mountain Pass (USA) 14, 128
mountain top removal mining 25
Mount-Keith-Typ 114
M-Typ-Granit 117
mud motor 25
mud pulse 25
Muffel 38
Mufulira (Sambia) 233
Mühle 33
Muldenkipper 25
Mullit 324
multispektrale Fernerkundung 16
Mundloch 26
Münze 61
Murmanit 131, 136
Muruntau (Usbekistan) 161
Muskovit 117, 320
Muskovit-Lithium-Pegmatit 121
Muskovit-Pegmatit 121
Muskovit-Seltenerdelement-Pegmatit 121
Muskox (Kanada) 96
Musoshi-Formation (Sambia) 234
Muttergestein 287f, 303, 309
MVT ▶ Mississippi-Valley-Typ

N

Nadeleisenerz ▶ Goethit
Nadelzinn 7, 185
Nahcolit 257
Nakrit 321
n-Alkane 291
Namibia 119, 193, 199, 262, 272
Naphtene 291
nasses Gas 279, 289
Natriumkarbonat ▶ Soda
Natriumsulfat ▶ Glaubersalz
Natrokarbonatit 124
Natronsee (Tansania) 257
Naturstein 317
Naujait 131f
Naujakasit 131
Naumannit 72, 165
Nauru 259
Navachab (Namibia) 193
Naxos (Griechenland) 326
Nchanga (Sambia) 233
Neodym 65
Neodym-Eisen-Bohr-Magnet 67
Nephelin 63, 81f, 124, 129, 131
Nephelinit 87, 123
Nephelinsyenit 84, 87, 119, 123, 130
Nepui (Neukaledonien) 269
Neuenkirchen-Tewel (Niedersachsen) 308
Neukaledonien 94, 269
Neutroneneinfang 42
Neves Corvo (Portugal) 215
New Brunswick (Kanada) 206
New York (USA) 241
New York Mercantile Exchange 12
nichtoxidische Keramik 325
Nickel 53, 96, 102, 104, 109, 113, 115, 269
Nickelarsenkies ▶ Gersdorffit
Nickelin 53, 73
Nickel-Kadmium-Batterie 39, 59
Nickelmagnetkies ▶ Pentlandit
Nickel-Metallhydrid-Akku 67
Nickel-Skutterudit 53
Niederdruckgießen 39
Niederschlag (Sachsen) 29
niedrigsulfidiert epithermal 161
Niger 199
Nigerdelta 242, 292
Nigeria 292
Nikopol (Ukraine) 243
NiMH-Akku ▶ Nickel-Metallhydrid-Akku
Niob 55, 124, 131
– kritische Rohstoffe 12
Nkana (Sambia) 233
Nobel, Ludvig und Robert 278
Noranda (Kanada) 212
Noranda-Typ 208
Nordsee 292
Norilsk (Russland) 95, 104
Norit 83, 95, 105, 108, 115
North Dome (Katar) 297
Northern Arkansas (USA) 196
Norwegen
– Energie 292, 313
– Industrieminerale 325, 330
– Metalle 61, 94, 115, 206
NSO-Verbindungen 291
Nsuta (Ghana) 52
nubischer Schild 161
Nugget 60, 61, 263
NYF-Pegmatit 121
NYMEX 12

O

obduziert 92
Oberer See (USA, Kanada) 167, 236
Oberharz 151
Oberrheingraben 125, 150, 198, 246
Oberschlesien (Polen) 195, 283
Obsidian 321
Ochsenius, Carl 250
Octan 291
ÖE 279
offshore 278, 298
offshore placer 261
Ohre-Serie (Zechstein) 253
oil wet 293
Okinawa-Trog 213
Oklo (Gabun) 200
Oko (Kuroko-Typ) 213
Oktanzahl 302
Öl ▶ Erdöl
Öläquivalent 279
Old Lead Belt (USA) 198
Oldoinyo Lengai (Tansania) 124
Öleinheit 279
Ölfenster 289
Olivin 87, 323
Olivinmelilithit 87
Ölsand 310
Ölschiefer 309
Olympic Dam (Australien) 189
Oman 206, 296
Onkoide 241
onshore 298
onshore placer 261
oolithisches Manganerz 243
Ophiolith 91–94, 209, 244, 269, 325f
Ordos-Becken (China) 285
ore 3
ore grade 3
ore shoot 209, 216
Orinoco-Gürtel (Venezuela) 310
Orissa (Indien) 236, 262
orogene Goldader 157
Orogenkollaps 157, 177
Örterbau 28
Orthoklas 320
orthomagmatische Lagerstätten 79
Orthopyroxen 87
Ortstein 272
Oruro (Bolivien) 185
Osborne (Australien) 189
Osmium 61, 102, 265
Österreich 193, 195
Otavit 59
Othrys (Griechenland) 211
Ouachita-Berge (USA) 198
Ouro Preto (Brasilien) 162
Oxidationszone 146, 179, 215
Oxide 6
Oxidfazies (BIF) 236
oxidische Erze 6
Oxidkeramik 325
ozeanische Kruste 42, 91

P

Pachuca (Mexiko) 164
Pakistan 94
Palabora (Südafrika) ▶ Phalaborwa
Pallacos 183
Palladium 61, 102, 104, 232
– Katalysator 62
Papua-Neuguinea 165
Paradox-Becken (USA) 230
Paraffine 291
Paraffinwachs 291
Paragenese 150, 157
paralisch 281
Parisit 66, 128
Parnass (Griechenland) 268
Pascua-Lama (Chile, Argentinien) 161
Patagonien 285
Patina 58
PCA 16
Peace River (Kanada) 310
Peak Oil 12, 301
Peak Phosphorus 259
Pechblende 8, 74, 155, 189, 197, 265
Pechelbronn (Elsass) 278
Pechenga (Russland) 96
Pegmatit 118–123, 162
Pektin 279
pelletoide Phosphate 258
Pellets 36
Pennsylvania (USA) 278, 283
Pentan 291
Pentlandit 5, 53, 103, 114
peralkalisch 117
peralumisch 117, 183
Perborate 70
Perdido Spar 303
Peridotit 44, 81–88, 91, 95, 128, 210, 269, 323–326
Peritektikum 87
Perlit 51, 319
Permeabilität 293, 298, 306
Perowskit 63, 124, 129, 325
Persischer Golf 295
Peru 161, 188, 192
Petalit 70, 119, 122
Petrolkoks 302, 330
Petzit 72
Pfadfinderelemente 22
Pferdekopf-Pumpe 298
PGE ▶ Platingruppenelemente
Phalaborwa (Südafrika) 125, 128
phase layering 99
Phasendiagramm 85, 89
Philippinen 94, 161, 269
Phillipsit 329
Phlogopit 129, 320
Phonolith 84, 87, 123
Phoscorit 128
Phosphat 124, 128, 135, 258
Phosphore 67
Phosphoreszenz 66
Phosphorit 258
Phosphorsäure 247, 259
pH-Wert 144, 153, 173, 179, 180, 242f, 267
phyllic alteration 173
physikalische Verwitterung 264
Phytomining 36
Phytoplankton 285
Piceance-Becken (USA) 310
Picos de Europa (Spanien) 198
Pilanesberg (Südafrika) 131
Pimelit 269
pinch and swell 149
Pindos (Griechenland) 211
Pinge 27, 188
Pipeline 298, 301, 312f
Pitch Lake (Trinidad) 295
Placer ▶ Seifenlagerstätte
Plagioklas 320
Planetesimale 43
Platin 61, 90, 95, 102, 105, 232
– Katalysator 62
Platingruppenelemente 47, 61
– Katalysator 62
– kritische Rohstoffe 12
– Vorkommen 90, 95, 102, 232, 265
Platinoide ▶ Platingruppenelemente
Platreef 95, 105
Plattform-Evaporite 253
Playa 254
Plinius 167
Plumbogummit 272
Pluton 82, 95
Plutonite 82
pneumatolytisch 145
Poços de Caldas (Brasilien) 131
podiforme Chromitlagerstätte 94
Pogo (Alaska, USA) 181
poikilitisch 135
Polen 195, 230, 247, 309, 332
Poliermittel 67, 326, 327
Pollucit 70
Polybasit 61
Polydymit 114
Polyhalit 247
Polymer-Fluten 300
polymetallischer Gang 153–157, 165
Poro (Neukaledonien) 269
Porphyr 168, 318
Porphyrstock 172
Porta Westfalica 243
Portlandzement 318
Portugal 185, 215
Porzellan 324
Porzellanerde ▶ Kaolin
Posidonienschiefer 307
postrift 252
potassic alteration 173
Potosí (Bolivien) 182
Powellit 54
Pozzulan 319
Prägen 40
Präkambrium 96, 113f, 159, 189, 234, 244
prä-Salz 294
Praseodym 67
pre-feasability study 15
Preise 13
Presse 40
primäre Migration 290
Primärförderung 299
primordiale Nukleosynthese 41
Promethium 65
Prominent Hill (Australien) 189
Propan 279, 291, 301
Propylitisierung 173
prospects 15
Prospektion 13
Protein 286
Proterozoikum 113f, 201, 234
Proustit 61, 155
Pseudotachylit 109
Psilomelan 50, 243
Pueblo Viejo (Dominikanische Republik) 161
Pulaskit 132
Pull-Apart-Becken 215, 283
Pulvergrafit 330
Punta del Cobre (Chile) 188
Punze 40
Pyknit 187
Pyrargyrit 61, 155, 164, 183
Pyrit 36, 60, 217, 231
Pyrobitumen 289
Pyrochlor 56, 127
Pyrolusit 7, 52, 243
Pyrolyse 309
Pyrometallurgie 36
Pyromorphit 57, 180
Pyrop 323
Pyrophyllit 174
Pyroxenit 95, 104, 128
Pyrrhotin 4, 53, 90, 103, 114

Q

Quadrilatero Ferrifero (Brasilien) 234
Quang Ninh (Vietnam) 282
Quarz 87, 118, 157, 318
– Verwendung 75, 320f, 324
Quarzglas 321
Quarzsättigung 81, 83
Quecksilber 35, 72, 161, 166, 194
Qusaiba-Tonstein 296

R

radioaktiver Zerfall 42
Radiometrie 20
Radlader 28
Radon 155
Raffination (Metallurgie) 36
Raffinationselektrolyse 37
Raffinerie (Öl) 302
Rajpura-Dariba (Indien) 217
Ralstonia metallidurans 263
Rammelsberg (Harz) 217
Rammelsbergit 53, 73
Randpegmatit 119
Rapitan-Typ 236, 241
rare earth element ▶ Seltenerdelemente
Raseneisenstein 272
ratio images 16
Rauchgasentschwefelung 247
Rauchquarz 119
Real del Monte (Mexiko) 164
Realgar 73, 166, 194
Recycling 39
red beds 199
Red Dog (Alaska, USA) 217
Redoxpotenzial 89, 144
REE ▶ Seltenerdelemente
Reef 95, 265
Reef-Type Platin 95
Reflexionsseismik 20
Regolith 264
Reichweite 9
remote sensing 15
Reserven 9
Reservoir 292
Residualboden 260
residuale Lagerstätte 266, 266–272
residuale Seife 260
Ressourcen 9
Retorte 38
reverse circulation drilling 22
R-Faktor 90
Rhabdophan 272
rheinisches Braunkohlerevier 282
Rhenium 61, 165
Rhodium 61f, 102
Rhodochrosit 52, 243
Rhyolith 84
rhythmisches Layering 95, 99
Richelsdorf (Hessen) 230
Richtungsbohren 25
Riebeckit 327
Riesenschachtelhalm 283
Riff 95, 196, 294, 318
Riffkalk 292, 294
Ringelerz 94
Ringkomplex 125
Rinkit 130
Rio Blanco (Chile) 176
Rio Tinto (Spanien) 32, 215
Rio-das-Velhas-Grünsteingürtel (Brasilien) 161
Rischorrit 135
Rockefeller, John D. 278
Rocky Mountains 194, 196, 285, 310
RÖE 279
Rogaland Anorthositprovinz 115
Roheisen 36f, 50
Rohkupfer 37
Rohling 40
Rohöl ▶ Erdöl
Rohöleinheit 279
Rollenmeißel 23
Rollfront-Uranlagerstätte 199
room and pillar 28
Rosenbuschit 131
Rosenquarz 119
Rosia Montana (Rumänien) 164
Rössing (Namibia) 119
Rösten 36f, 73
rostfreier Stahl 50–53
Rostschutz ▶ Korrosionsschutz
Rotary-Bohrverfahren 23
Rote Fäule 231
Roteisenstein 221
Roter Glaskopf 7, 197

Rotgültigerz ▶ Proustit, Pyrargyrit
Rotkupfererz ▶ Cuprit
r-Prozess 42
Rubellit 119
Rubidium 70, 246
Rubin 326
Rückfallbrekzie 109
Rückstandslagerstätte 266–272
Ruhrgebiet 27, 283
Rumänien 32, 164
Rus-Anhydrit 297
Rus-Formation 253
Russland
– Bauxit 268
– fossile Energie 279, 297, 309, 310, 312
– hydrothermal 70, 161, 165, 193, 209
– magmatisch 94f, 104, 128, 135
– Salz 246
– sedimentär 102, 240
Rustenburg Layered Series 105
Ruthenium 61, 102
Rutil 63, 119, 261

S

Saarland 283
Sabkha 252, 319
SAGD 311
Sagduktion 113
Saiger 26
Saima (China) 131
Saint-Honoré (Quebec, Kanada) 128
Salar de Atacama (Chile) 254
Salar de Hombre Muerto (Argentinien) 256
Salar de Uyuni (Bolivien) 254
Salcrete 272
Salobo (Brasilien) 188
Saltation 262
Salton Sea (USA) 222
Salz 246–258, 292
Salzburg (Österreich) 246
Salzdethfurt (Niedersachsen) 246
Salzdiapir 253, 292, 331
Salzdom ▶ Salzdiapir
Salzgitter (Niedersachsen) 242
Salzhausen (Niedersachsen) 246
Salzpfanne 254
Salzsäure 332
Salzsee 254, 330
Salzspiegel 254
Salzstock ▶ Salzdiapri
Salztektonik 253
Salzton 250, 255
Samarium 67
Samarskit 66, 119
Sambia 199, 233
San Cristóbal (Bolivien) 164
San Rafael (Peru) 185
Sanbagawa-Gürtel (Japan) 211
Sand 317
Sandbank 260, 294
Sandguss 39
Sandstein 166, 199, 281, 292, 296, 318
– sandsteingebundene Lagerstätten 199
Sangerhausen (Sachsen-Anhalt) 230
Sanitärkeramik 325
Sankt Joachimsthal (Erzgebirge) 155
Saphir 259, 261, 326
Saprolith 265, 266
Sapropel 231, 287
Sapropelkohle 281, 309
Sarbai-Sokolov (Kasachstan) 193
Sargelu-Formation 297
Saskatchewan 201
Satelliten 15
Saudi Arabien 296
sauer (Magma) 80, 84, 319
Sauergas 332
Sauerstofffugazität 89, 144
Sauerstoffpartialdruck 89
saures Öl 291
Scandium 63
Schacht 26
Schachtofen 36
Schalenbau 41
Schalenblende 6, 59, 197
Schamott 52
Scharnier 149
Schaufelradbagger 25
Scheelit 55, 186, 192, 261
Schelfmeer 236, 244, 258, 287
Scherbenkobalt 73
schichtgebunden 4, 196
Schichtung (Magma) 99
Schiefer 159, 216f, 230
– fossile Energie 288, 303, 309
– Massenrohstoffe 318, 323
Schiefergas 303–309
Schieferöl 303–309
Schiene 40
Schildausbau 27
Schlacke 36
schlagende Wetter 285
Schlagstempel 40
Schlammteich ▶ Tailings
Schleifmittel 325–327
Schlema (Erzgebirge) 155
Schlesischer Typ ▶ Mississippi-Valley-Typ
Schmelzbildung 81
Schmelzdiagramm 85
Schmelzflusselektrolyse 38, 330
Schmiedeeisen 50
Schmieden 40
Schmiergel 326
Schmiermittel 54, 326, 330
Schmieröl 302
Schneeberg (Erzgebirge) 155
Schneeberger Krankheit 155
Schnellarbeitsstahl 52
Schriftgranit 121
Schrott 39
Schuchardit 269
Schungit 284
Schuppenbaum 283
Schwarze Raucher 202
Schwarzenberg (Erzgebirge) 155
Schwarzer Glaskopf 7, 197
schwarzes Erz (Kuroko-Typ) 213
Schwarzmeer-Typ 243
Schwarzpelit ▶ Schwarzschiefer
Schwarzschiefer 217, 230f, 287, 296
Schwarzwald 151
Schwebe 28
Schweden 64, 72f, 115, 188, 206
Schwefel 312, 331
Schwefelkies ▶ Pyrit
Schwefelsäure 10, 25, 32–37, 168, 332
Schweißen 40
Schweiz 12, 242f
Schwemmfächer 260, 265
schwere Seltenerdelemente 65, 68, 131, 271
Schwerefeld 18
Schwergasöl 302
Schweröl 292, 295, 300, 310
Schwerspat ▶ Baryt
Schwert 272
SEDEX ▶ sedimentär-exhalative Lagerstätten
sedimentäre Lagerstätten 229–263
sedimentärer Schwefel 331
sedimentär-exhalative Lagerstätten 217–221
sediment hosted massive sulfide ▶ sedimentär-exhalative Lagerstätten
SEE ▶ Seltenerdelemente
Seifenlagerstätte 102, 259–263, 323
Seiffen (Erzgebirge) 155
Seilkernrohr 22
Seismik 20
seismisches Pumpen 147, 159
sekundäre Migration 292
sekundäre Rohstoffe 39
Sekundärförderung 299
Selen 71, 161, 165, 230
Selenide 72, 321
Selenit (Gips) 247
Seltene Erden ▶ Seltenerdelemente
Selten-Element-Pegmatit 121
Seltenerdelemente 47, 63
– Aufbereitung 35
– China 14, 129, 271
– Deutschland 29
– Geschichte 64
– kritische Rohstoffe 12
– magmatisch 118, 124, 129, 131
– sekundär 259, 271
– Tiefsee 30
Seltenerdpegmatit 118
Semail-Ophiolith (Oman) 211
Serbien 72, 161
Serizitisierung 173
Serpentin 63, 94
Serpentinasbest 326, 327
Serpentinit 91, 318, 326
shatter cone 112
Shetland-Inseln 94
Shields-Parameter 262
Shinkolobwe (Kongo) 234
SHMS ▶ sedimentär-exhalative Lagerstätten
Sibirien 128, 159, 228, 230, 283, 297, 310, 312
sibirische Trapps 104
Siderit 9, 50, 151, 156, 193, 195, 222, 236
siderophile Elemente 44
Siegel 292
Siegelbaum 283
Siegerland 151, 222
Sierra Foodhills (USA) 161
Sigillaria 283
Silber 61
– Deutschland 150, 153, 155, 217, 230
– hydrothermal 150, 154, 161, 182, 190, 206, 217
Silberfahlerz 61
Silberglanz ▶ Akanthit
Silicrete 272
Silikatfazies (BIF) 236
Silikon 75
Silizifizierung 174
Silizium 75, 320
Sill 96, 100, 104
Sillimanit 323, 324
Silver Peak (USA) 256
Simbabwe 161
Sintern 324
SiO_2-Sättigung 81
Skaergaard (Grönland) 97
Skarn 190–193, 323
SKE 279
Skorodit 73
Skouriotissa (Zypern) 209
Skutterudit 53, 155
slate belt hosted gold 159
Slave Provinz (Kanada) 161
Smektit 322
Smithsonit 59, 180
Snowball Earth 241
soapstone 326
Soda 257, 321
Sodalith 81f, 124, 131
Sodalith-Foyait 132
Sohle 26
Söhlig 26
Sokli (Finnland) 129
Sokolov (Kasachstan) 193
Solarzelle 53, 71, 75f
Sole 246
Solfatare 331
Solidus 81, 84–87
Solventextraktion 33, 56, 63
Solvus 89
Sonnensystem 43
Sorelzement 326
Sossego (Brasilien) 188
Sotiel-Migollas (Spanien) 215
Southeast Missouri (USA) 198
Sövit 124
Spallation 41
Spanien 166, 215, 258, 284
Spätdiagenese 230
Speckstein 324, 326
Speichergestein ▶ Reservoir
Speiskobalt ▶ Skutterudit
Spekulation 13
Sperrylith 62

Spessart 233
Spessartin 190, 323
Spezialkeramik 323
Sphalerit 6, 59, 71
– Vorkommen 149–157, 190f, 195f, 201–221, 232
Spinell 261
Spinifex-Struktur 113
Spitzbergen (Norwegen) 284
Spodumen 70, 119, 122
Spot-Markt 12
Spremberg (Lausitz) 29, 230
s-Prozess 42
Spülteich ▶ Tailings
Sri Lanka 262, 330
SSC 230
Stahl 37, 49–52
Stahlberg (Rheinland-Pfalz) 167
Stahlveredler 49, 63
Standard Oil Company 278
Stanniol 60
Stannit 60, 215
Stanzen 40
Staßfurt-Serie (Zechstein) 253
Steam Assisted Gravity Drainage 311
Steatit 324
Steenstrupin 66, 131
Steifenkohle 281
Steine und Erden 317
Steingut (Keramik) 324
Steinkohle 279–285
Steinkohleeinheit 279
Steinzeug (Keramik) 324
Stempel 27
step over 149
Stephanit 61, 183
Sterlingsilber 61
Stibnit 72, 157, 166, 194
Stichel 40
Stillwater (USA) 95, 101
Stilpnomelan 236
Stockscheider 119, 187
Stockwerk 171, 204, 206, 210, 215
Stokes, Gesetz von 262
Stollen 26
Storkwitz (Sachsen) 29
Storraga-Rutschung 313
Strahlenkegel 112
Strandseife 261
Strange Lake (Quebec) 131
Stranggießen 39
Strangpressen 40
Strass 321
stratabound 4
strategische Ellipse 297
stratiform 4, 95, 230
stratiforme Chromitlagerstätten 95
stratiforme PGE-Lagerstätte 95
stratiforme sedimentgebundene Kupferlagerstätte 230
stratigrafische Falle 294
Strebbau 27
Strecke 26
Streckeisen-Diagramm 82
Streifenart 281
stringer zone ▶ Stockwerk
Stromatolith 238
Strossenbau 28
strukturelle Falle 292
Strukturkeramik 325
Sturzguss 39
S-Typ-Granit 117f, 121, 155, 181, 186f
Subduktionszone 81, 92, 116, 159, 169, 181, 193, 198, 208f
Sublayer (Sudbury) 111
Subrosion 254
Südafrika
– fossile Energie 307, 309
– hydrothermal 161, 217, 222
– Industrieminerale 323
– magmatisch 105, 125
– sedimentär 236, 244, 262, 265
Sudan 94
Sudbury (Kanada) 96, 103, 109, 240
Suevit 109, 112
Sukulu (Uganda) 260
sulfatreduzierende Bakterien 196, 220, 231, 234, 240, 281, 287, 295, 319, 331
Sulfide 4, 102, 144, 206, 217
Sulfidmagma 90, 103
Sulfidverwitterung 25, 35
Sulfosalze 72f, 165, 185
Sullivan (Kanada) 217
Sumpferz 272
superalloy 53
Superior-Provinz (Kanada) 161, 212
Superior-Typ 236
Superlegierung 53
Supernova 42
Supra-Subduktionszone 92, 94
Suspension 262
süßes Öl 291
Suzdal-Trend (Kasachstan) 195
SX/EW 34
Syenit 84, 123, 192
Sylvanit 60, 72
Sylvin 247
Synchisit 66, 128
syngenetisch 4, 219
synrift 252
synsedimentär 234
Synthesegas 280
synthetisches Rohöl 309, 312

T

tabulare Uranlagerstätte 199
Taconit ▶ Bändereisenerz
Tagebau 25
Taijinaier See (China) 256
Tailings 31–36
Talk 326
Talnakh (Russland) 104
Tamil Nadu (Indien) 262
Tanklaugung 35
Tansania 259
Tantal 55, 118, 122, 131, 259
– kritische Rohstoffe 12
Tantalit 56, 119, 122, 259
TAS-Diagramm 83
taubes Gestein 3
Tayoltita (Mexiko) 164
technische Keramik 325
Teersand 310, 332
Teilsohlenbruchbau 28
tektono-lithologische Uranlagerstätte 199
Telescoping 146, 165
telethermal 145
Tellnes (Norwegen) 115
Tellur 71, 161, 194
Telluride 72, 321
Teniente (Chile) 176
Tenke-Fungurume (Kongo) 233
Tennantit 5, 57, 73
Tenorit 180
Terbium 65
Termingeschäft 12
tertiäre Förderung 300
Tetraedrit 5, 57, 61, 72
Tetraethylblei 57, 302
Teufe 26
Teufenunterschied 146, 157
Thailand 185, 262
Thallium 72, 155, 194
Tharsis (Spanien) 215
Thermalwasser 151
thermische Schwelle 87
Thermitschweißen 41, 62
Thernadit 257
Thio (Neukaledonien) 269
thixotrop 322
Tholeiit 84, 97, 115, 116
Thompson-Nickelgürtel (Kanada) 113
Thor Lake (Kanada) 124
Thorianit 74, 119
Thorit 74
Thorium 65, 73
Thulium 65
Thüringer Wald 222
Tian Shan 161
Ticapampa (Peru) 35
Tiefenregel 292
Tiefsee 30, 244, 303, 312
Tiefseeberg 202
Tiefziehen 40
Tigerauge 239
tigth gas 303–309
tight oil 303–309
Tikhvin (Russland) 268
Timmins (Kanada) 212
Tinkal 256
Tintina-Goldgürtel 181
Titan 63, 96, 114, 259
– Verhüttung 39
Titan-Vanadium-Magnetit 54
TOC 288
Ton 320, 324
Tonalit 113, 212
Tonopah (USA) 164
Tonstein 159, 167, 183, 213, 215, 217, 230, 247
– fossile Energie 281, 287, 292, 296, 305
– Massenrohstoffe 320
Tonware 324
top kill 304
Topas 119, 162, 186, 261
Topasgranit 187
Torbernit 74
Torf 279
total organic carbon 288
Totes Meer 254
Touchscreen 35, 71
Trachyt 84, 123
Transvaal (Südafrika) 236
Trass 319
Travertin 318
Treiben 40
Treibhausklima 241, 253, 287, 313
Tremolit 190, 327
Trimouns (Frankreich) 326
Tripelsuperphosphat 259
Tri-Phosphor 67
Tri-State (USA) 196
trockenes Gas 279, 289
Troktolith 83
Trona 257
Trondhjemit 113, 212
Troodos-Ophiolith 209
Tropen 242f, 264, 266–271 281, 286, 321
True North (Kanada) 181
Trümmererz 242
Tschiaturi (Georgien) 243
Tsumeb (Namibia) 199
Tuff 318, 319, 330
Tujamunit 54, 199
Tunesien 258
Tungsten ▶ Wolfram
Tunguska-Becken (Russland) 283
Turbidit 157, 208f, 215, 239, 294
turbidite-hosted gold 157
Türkei 94, 116, 206, 257
Turmalin 119, 186
Turov (Polen) 282
Tuwaiq-Formation 297

U

Übertritt 149
UG2-Chromitit 95, 102, 104
Uganda 260
Uintah-Becken (USA) 310
Ukraine 195, 236, 243, 284, 309
Ulexit 70, 256
ultrabasisch (Magma) 80
ultramafisch 82f, 95, 99, 128, 326
Umber 50, 210, 244
Umformung 40
UNCLOS 244
Ungarn 222, 268
uniform layering 99
United Nations Convention on the Law of the Sea 244
unkonventionelles Öl 303–312
unsichtbares Gold 157
Upper-Mississippi-Valley (USA) 196
upwelling 258, 286
Ural 94, 102, 161, 193, 209, 283, 297

Ural-Platingürtel 102
Urals-Typ 209
Uran 73, 119, 155, 189, 199, 233, 272
– Aufbereitung 35
Uranglimmer 74
Uraninit 8, 74, 119
Uranocircit 74
Uran-Quarz-Formation 157
Urknall 41
Urtit 135
USA
– fossile Energie 278f, 310
– hydrothermal 161, 167f, 181, 190–201
– Industrieminerale 332
– magmatisch 94f
– Phosphat 258
– Salz 246, 256
– sedimentär 236, 261
Usbekistan 161
Ussingit 131
Uvala 268
UV-Filter 67

V

Vanadinit 54
Vanadium 54, 96, 105, 199
Van-Krevelen-Diagramm 289
Vares (Bosnien-Herzegowina) 222
variszische Gebirgsbildung 151, 155, 159, 185f, 196, 215, 283
Vasilkovskoe (Kasachstan) 181
vein 149
Venezuela 267, 285, 310
Verbrauch 9
Verchromen 41, 52
Verdelith 119
Vereinigte Arabische Emirate 252, 297
Vergolden 41, 60, 72
Verhüttung 36
verlorene Form 39
Vermiculit 125, 129, 321
Verneuil-Verfahren 326
Vernickeln 53
Versatz 26
Versatzbau 27
Versilbern 41
versprengtes Erz 171
Verteilungskoeffizient 90
Verwerfung 15, 149, 292
Verwitterungslagerstätte 266–272
Verzinken 41
Verzinnen 41, 59
Vesuvian 190
VHMS ▶ vulkanogene massive Sulfidlagerstätte
Vibroseis 21
Viburum (USA) 198
4-D-Seismik 20
Vietnam 268, 282
Vikinggraben (Nordsee) 292
Villiaumit 131
Visiergraupe 8
Viskosität 298
Vitrain 281
Vitrinite 281
Vitrinitreflexion 281
Vitrol 219
VMS ▶ vulkanogene massive Sulfidlagerstätte
Vogesen (Frankreich) 151
Voisey's Bay (Kanada) 115
volcanic hosted massive sulfide ▶ vulkanogene massive Sulfidlagerstätte
Vorlandbecken 146, 283, 310
vuggy silica 163, 174
Vulcano (Italien) 331
Vulkan 82, 84, 319
vulkanisch-sedimentärer Komplex 215
Vulkanite 82, 321
vulkanogene massive Sulfidlagerstätte 206–217

W

Wachsausschmelzverfahren 39
Wachse 291
Wad 50, 244
Walzenschrammlader 27
Walzstraße 40
Warmumformung 39
Waschpfanne 33, 60
Wassertrieb 299
water wet 293
Weihnachtsinseln 259
Weipa (Australien) 268
Weißblech 59
Weißbleierz ▶ Cerussit
Weiße Raucher 203
weißer Asbest 327
Weitungsbau 28
Welcome Stranger 263
Wendelstrecke 26
Werra (Deutschland) 247
Werra-Serie (Zechstein) 253
Wesergebirge 243
West Texas Intermediate 12, 292
West Virginia (USA) 283
Westsibirien (Russland) 297
White Pine Mine (USA) 167
Wieliczka (Polen) 247
Wiesloch (Baden) 198
Wietze (Niedersachsen) 278
Willemseit 269
Winderhitzer 36
Windrad 66, 67
Wirtschaftlichkeitsstudie 15
Wismut ▶ Bismut
Wismutglanz ▶ Bismuthinit
Wismutocker ▶ Bismit
Wismut SDAG 73, 155
Wittichen (Schwarzwald) 153
Witwatersrand (Südafrika) 28, 265
Wodgina (Australien) 13, 56, 122
Wodginit 56, 119
Wöhlerit 131
Wohlverwahrt-Nammen (Westfalen) 243
Wolfram 55, 182–186, 192
– kritische Rohstoffe 12
Wolframit 55, 182–186, 261
Wolframskarn 192
Wolga-Ural (Russland) 297
Wollastonit 190, 323
Woxi (China) 72
WTI 12, 292
Wulfenit 54
Wurtzit 6, 59, 76
Wyoming 257

X

Xenotim 66, 119, 261
Xikuanshan (China) 72

Y

YAG 67
Yanacocha (Peru) 161
Yelirrie (Australien) 272
Yellow Cake 35
Yilgarn-Kraton (Australien) 113, 161
Ytterbium 68
Ytterby (Schweden) 64
Yttrium 63
Yttrium-Aluminium-Granat 67
Yulong (China) 180

Z

Zabuye-See (China) 256
Zacatecas (Mexiko) 164
Zagros-Gebirge 292, 295
Zajača (Serbien) 72
Zechstein 230, 253
Zellulose 279
Zement 318
Zementation (Diagenese) 230
Zementationsgold 271
Zementationszone 146, 179
Zementit 51
Zentralafrikanischer Kupfergürtel 233
Zeolithe 67, 328
Zeunerit 74
Ziegel 324
Ziehring 40
Zigong (China) 248
Zink 58, 232
– Deutschland 150, 153, 155, 217
– hydrothermal 155
– Lagerstätten 150–157, 190f, 195–199 201–221
– Verhüttung 38
Zinkblende ▶ Sphalerit
Zinkgürtel (Australien) 221
Zinkspat ▶ Smithsonit
Zinn 59, 155, 181–188, 192, 259
– Deutschland 29, 155, 187
Zinngranit 118, 157, 183, 187
Zinngürtel (Anden) 181
Zinngürtel (Südostasien) 185, 262
Zinninseln (Indonesien) 185, 262
Zinnkies ▶ Stannit
Zinnmanto 190
Zinnober ▶ Cinnabarit
Zinnporphyr 181
Zinnseife 261
Zinnstein ▶ Cassiterit
Zinnwald (Erzgebirge) 155
Zinnwaldit 70, 119
Zirconia Toughened Alumina 324
Zirkon 74, 119, 261
Zirkonium 74
Ziselieren 40
zone refining 204
Zooplankton 286
Zündstein 67
Zwitter 187
Zyklothem 282
Zypern 94, 209
Zypern-Typ 208–211