

Wie Wasser Lagerstätten bildet

Joseph M. Magnall, Christof Kusebauch, Michael Kühn, Sarah A. Gleeson
Deutsches GeoForschungsZentrum GFZ, Potsdam

Gewaltige Mengen unterschiedlicher Metalle werden für die weltweit angestrebte Energiewende benötigt, welche vielfach aus hydrothermalen Erzlagerstätten stammen. Diese Lagerstätten bilden sich nur unter bestimmten geologischen Bedingungen durch das Zusammenspiel verschiedener physikalischer und chemischer Prozesse. Die Erforschung dieser stark gekoppelten Prozesse auf unterschiedlichen räumlichen und zeitlichen Skalen ist essentiell für die Entdeckung und nachhaltige Nutzung neuer Rohstoffvorkommen.

Die nachhaltige Gewinnung von Rohstoffen ist eine der größten Herausforderungen, vor der unsere Gesellschaft beim Übergang zu einer grünen, digitalen und kreislauforientierten Wirtschaft steht. Obgleich Recycling eine wichtige Rolle bei der Versorgung spielt, wird der Abbau von Metallen aus primären Lagerstätten entscheidend dafür sein, dass die Energiewende in der erforderlichen Zeitspanne gelingt. Um die Vorhersage und Entdeckung neuer Metallagerstätten zu verbessern, erforschen wir am Deutschen GeoForschungsZentrum GFZ die Schlüsselprozesse für die chemische Anreicherung und entwickeln neue Modelle für die Entstehung sedimentgebundener Lagerstätten.

Die kontinentale Erdkruste ist fast vollständig (zu 99,6 %) aus nur zehn Elementen aufgebaut (Rudnick und Gao, 2003): Sauerstoff (O), Silizium (Si), Aluminium (Al), Eisen (Fe), Kalzium (Ca), Magnesium (Mg), Natrium (Na), Kalium (K), Titan (Ti) und Wasserstoff (H). Nur ein Bruchteil des verbleibenden Rests von 0,4 % machen die Elemente aus, die wir für die Energiewende benötigen,

z. B. Kobalt (Co), Kupfer (Cu), Zink (Zn), Lithium (Li)). In den meisten Gesteinsarten und Böden treten diese Metalle in der Regel in nur sehr geringen Konzentrationen auf. Um Metalle wirtschaftlich abbauen zu können, müssen jedoch sehr hohe Konzentrationen dieser Elemente möglichst nahe der Erdoberfläche gefunden werden (Tabelle 1). Dies erfordert hohe Anreicherungen, die häufig in räumlich sehr kleinen Bereichen vorkommen (siehe Infokasten „Mineralsysteme“).

Kernaussagen

- Metalle sind für die Energiewende und grüne Technologien heute und in Zukunft unerlässlich. Diese stammen oftmals aus hydrothermalen Erzlagerstätten, die in Sedimentbecken der Erdkruste gebildet wurden.
- Wasser spielt bei allen Prozessen zur Entstehung von hydrothermalen Lagerstätten eine entscheidende Rolle und ist eine wesentliche Komponente in vielen Erzsyste-men.
- Die Entdeckung und Erkundung neuer Lagerstätten erfordert ein tiefgreifendes Verständnis der in Mineralsystemen ablaufenden Prozesse (z. B. Lösung, Transport und Anreicherung, Ablagerung) sowie die Entwicklung neuer Modelle zu deren Entstehung.

Im Allgemeinen lassen sich drei geologische Umgebungen in der Erdkruste eingrenzen, in denen verschiedene Prozesse wirtschaftlich interessante Mineralvorkommen bilden können, welche zu Gruppen ähnlicher Lagerstättentypen zusammengefasst werden. Die erste Umgebung sind Magmenkammern, in denen magmatische Prozesse bei sehr hohen Temperaturen in seltenen Fällen Lagerstätten hervorbringen, z. B. Platin-Lagerstätten im Bushveld-Komplex in



Abb. 1: Bohrkernprobe mit hydrothermalen Erzmineralen; Macmillan Pass, Kanada (Foto: J. Magnall, GFZ)

Südafrika. Die zweite Umgebung ist auf oberflächennahe Zonen begrenzt, in denen bestimmte Prozesse (z. B. Verwitterung, Auswaschung) Metalle anreichern können, z. B. supergene Kupfer-Lagerstätten oder Nickel-Laterit-Lagerstätten in den Tropen. Die dritte Gruppe bildet sich in allen Arten von Gesteinen in einem weiten Temperatur- und Druckbereich, wobei jedoch immer Wasser als Transportmedium für die Metalle beteiligt ist; dies sind die hydrothermalen Lagerstätten (Abb. 1). Der Begriff „hydrothermal“ bedeutet, dass das beteiligte Wasser heißer ist als das Wirtsgestein, d. h. es ist eine Wärmequelle erforderlich. Hydrothermale Lagerstätten bilden die größte Gruppe.

Erzlagerstätten sind selten: Warum einige Bereiche der Erdkruste „mineralisiert“ (Abb. 2) sind, d. h. sich Metalle angereichert haben und andere nicht, ist noch nicht vollständig verstanden. Dies spiegelt sich in der geringen Erfolgsquote bei der Suche nach neuen Erzlagerstätten wider.

Wasser in Form eines hydrothermalen Fluids stellt eine entscheidende Komponente dar, um Erze zu bilden. Es verbindet die Quelle der Metalle, das Ausgangsgestein, über den Transport mit der Ablagerung in einer Erzlagerstätte (Infokasten „Mineralsysteme“). Fluide in der oberen Erdkruste können aus verschiedenen Quellen stammen (Abb. 3): i) Wasser meteorischen Ursprungs (Regenwasser, Seen, Grundwasser), ii) Meerwasser, iii) Poren- und Formationswasser

in Sedimenten, das ursprünglich auch aus meteorischem Wasser oder Meerwasser stammt, iv) magmatische Fluide, die aus abkühlenden magmatischen Systemen freigesetzt werden, sowie v) metamorphe Fluide, die aus Mineralumwandlungsreaktionen stammen. Sie alle können zu mineralisierenden Fluiden von hydrothermalen Lagerstätten werden.

Die Forschung am GFZ befasst sich mit der Art, Zusammensetzung und Herkunft solcher Fluide. Ein Ansatz besteht darin, rezente Systeme zu untersuchen, z. B. schwarze Raucher am Meeresboden oder geothermische Systeme; diese geben Einblicke in die Prozesse, die auch bei der Lagerstättenbildung stattgefunden haben könnten. Die meisten Informationen über hydrothermale Fluide stammen jedoch von Fluideinschlüssen, d. h. winzigen Mengen dieser Fluide, die während der Mineralausfällung in Mineralen eingeschlossen werden können (Abb. 4). Fluideinschlüsse sind aber nicht in allen Mineralen zu finden, und in einigen Lagerstätten sind sie sehr selten. Es ist daher eine Herausforderung, belastbare Informationen zur Zusammensetzung der mineralisierenden Wässer zu bekommen.

Bei Erzlagerstätten, die in Sedimentbecken entstanden sind, können erzbildende Fluide auch im Porenraum von Sedimentgesteinen untersucht werden. Diese Fluide bestehen hauptsächlich aus Wasser mit gelösten Salzen und gesteinsbildenden Komponenten in verschiedenen Konzentrationen. Durch

ihre hohe Porosität bilden Sedimentbecken das größte Reservoir an Fluiden in der oberen Kruste (Kharaka und Hanor, 2014). In den 1960er Jahren zeigte der Vergleich rezenter Wässer mit Daten von Flüssigkeitseinschlüssen aus karbonathaltigen Zink-Blei-Lagerstätten, dass einige dieser rezenter Wässer tatsächlich große Mengen an Metallen enthalten und daher potenziell Erzlagerstätten bilden könnten.

Am Beispiel von Zink-Lagerstätten, die zu den größten hydrothermalen Erzlagerstätten in Sedimentbecken gehören, zeigen wir die Rolle des Wassers in diesen Mineralsystemen. Diese geht von der Lösung von Metallen aus dem Ausgangsgestein, dem Transport durch Fluide bis hin zur Metallausfällung und -anreicherung und somit zur Bildung einer Erzlagerstätte.

Löslichkeit von Metallen in Wasser

In Sedimentbecken ist das Wasser meist meteorischen Ursprungs oder stammt aus dem Meer. Grundlegende Prozesse wie Sedimentation, Diagenese, Verdunstung, Temperaturveränderungen, Phasentrennung und die Wechselwirkung zwischen Wasser und Gestein führen zu einer starken Veränderung seiner Zusammensetzung. Das resultierende Fluid ist in seinen Eigenschaften weitgehend durch das Ausmaß dieser Wechselwirkung und die Gleichgewichtsbedingungen sowohl der flüssigen als auch der festen Phasen bestimmt.



Kontakt: Joseph M. Magnall
(magnall@gfz-potsdam.de)

Element	Gemittelte Konzentrationen in Gesteinen der kontinentalen Erdkruste	Typische Konzentration für Erzgesteine	Anreicherungsfaktor
Zink (Zn)	65 ppm (0,0065 Gew. %)	> 8 Gew. %	1200
Kupfer (Cu)	25 ppm (0,0025 Gew. %)	> 0,5 Gew. %	200
Gold (Au)	2,5 ppb (0,00000025 Gew. %)	7 g/t	2800
Platin (Pt)	0,4 ppb (0,00000004 Gew. %)	2 g/t	5000

Tabelle 1: Konzentrationen wichtiger Elemente in der Erdkruste und in Lagerstätten (ppm: parts per million; ppb: parts per billion)

Infokasten: Mineralsysteme

Der Begriff „Mineral systems“ (Mineralsysteme bzw. Erzsysteme) ist ein konzeptioneller Ansatz, der beschreibt, wie Mineralvorkommen entstehen und welche Prozesse und Parameter erforderlich sind, um Metalle in geologischen Formationen anzureichern. Dieser ganzheitliche Ansatz berücksichtigt den „Lebenszyklus“ von Metallen vom Ausgangsgestein (Quelle), das sich durch ein großes Volumen und niedrige Metallkonzentrationen auszeichnet, bis zu den Orten der Erzablagerung, die in der Regel ein kleines Volumen und hohe Metallkonzentrationen aufweisen. Ebenso wichtig sind der Transport und die Anreicherung von Metallen mit Hilfe von Fluiden

von der Quelle bis zur Lagerstätte. In hydrothermalen Lagerstätten ist Wasser, als Hauptbestandteil des Fluids, die entscheidende Komponente. Die Zirkulation hydrothermalen Fluids innerhalb der Erdkruste wird durch die Zufuhr von Energie in Form von Wärme über thermische Gradienten angetrieben. Lagerstätten bilden sich aus einer Reihe teilweise miteinander gekoppelter, grundlegender, geologischer und chemischer Prozesse auf verschiedenen Ebenen und Skalen. Der Ansatz der Mineralsysteme wird mittlerweile häufig verwendet, um neue Mineralvorkommen zu finden.

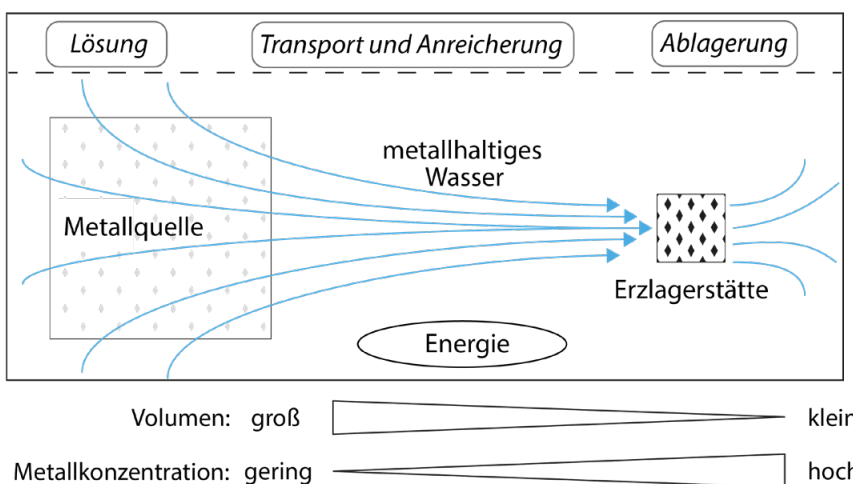


Abb. 2.: Schematische Darstellung von „Mineralsystemen“ (nach Heinrich und Candela, 2014)

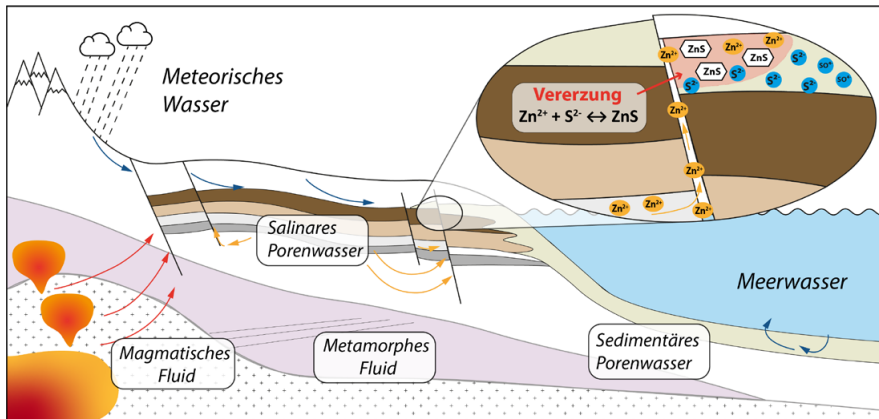
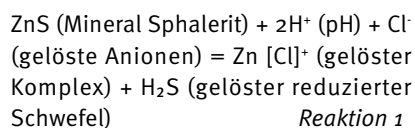


Abb. 3: Fluide in der Erdkruste haben unterschiedliche Zusammensetzungen und Eigenschaften (z. B. pH-Wert, Sauerstoff-Fugazität (fO_2), Salzgehalt, Temperatur) und damit eine unterschiedliche Fähigkeit, Metalle aus dem Wirtsgestein zu lösen und zu transportieren. Durch die Mischung verschiedener Fluide (z. B. salzhaltiges Porenfluid mit gelöstem Zink (Zn), sedimentäres Porenfluid mit reduziertem Schwefel (S)) kann es durch die Ausfällung metallhaltiger Minerale (z. B. Zinkblende) zur Bildung von Erzlagerstätten kommen. (Grafik: C. Kusebauch, GFZ)

Zu den wichtigsten Parametern von Fluiden in der Erdkruste gehören der pH-Wert, das Oxidations- bzw. Reduktionspotenzial, die Anionenzusammensetzung (z. B. Chlorid, Schwefel, Karbonat) sowie Temperatur und Druck. Alle diese Parameter steuern grundlegend die Löslichkeit von Metallen im Wasser und damit am Ende das Potenzial für die Bildung von Erzlagerstätten. Damit sich riesige Erzlagerstätten bilden können, müssen große Mengen an Metallen durch das Auflösen von Mineralen ausgelagert und aus dem Ausgangsgestein abtransportiert werden (Abb. 2). Wie viel von einem Mineral gelöst werden kann, hängt stark von den Eigenschaften der Flüssigkeit ab. Zum Beispiel für Zink:



Diese Reaktionsgleichung beschreibt, wie sich das wichtigste Zink-haltige Sulfidmineral Sphalerit (Zinkblende) auflöst und wie verschiedene Komponenten daran beteiligt sind:

- pH-Wert: In saurem Wasser (niedriger pH-Wert) wird Sphalerit bevorzugt gelöst.
- Chloridgehalt (Cl⁻): Gelöste Metallkationen (z. B. Zn²⁺, Pb²⁺) bilden stabile Chloridkomplexe, die es den

Metallen ermöglichen, in Lösung und damit mobil zu bleiben.

- Redoxpotenzial: Das Verhältnis von Sulfat (SO₄²⁻) zu Sulfid (H₂S) und damit die Gesamtmenge an reduziertem Schwefel im Fluid wird vereinfacht durch die „verfügbare“ Menge Sauerstoffs in der Flüssigkeit (Sauerstoffugazität fO_2) gesteuert. Niedrige Konzentrationen von reduziertem Schwefel (H₂S) tragen zur Auflösung von Sulfidmineralen bei, während hohe Konzentrationen zu deren Ausfällung führen.
- Temperatur: Die Löslichkeit von Sulfidmineralen nimmt generell mit der Temperatur zu.

Für die wirksame Lösung von Metallen aus einem Ausgangsgestein sind bestimmte Bedingungen erforderlich, die für jedes Metall verschieden sind. Im Allgemeinen gilt, dass jedes heiße, saure und salzige Fluid in der Erdkruste Metalle mobilisiert (Yardley, 2005). Um jedoch genügend Metalle aus einer Gesteinsquelle für eine Lagerstätte zu extrahieren, müssen Wasser-Gesteins-Wechselwirkungen über einen räumlich und zeitlich großen Maßstab verlaufen, was wiederum entsprechend ausgedehnte Fließsysteme voraussetzt.

Fließsysteme zum Transport von Wasser

Hydrothermales Wasser spielt nicht nur bei der Auflösung von Metallen eine entscheidende Rolle, sondern auch beim Transport der gelösten Metalle innerhalb des Sedimentbeckens mittels Fluidfluss. Für den Grundwasserfluss auf regionaler Skala gibt es verschiedene Ursachen, die jeweils ein bestimmtes geologisches bzw. tektonisches Regime widerspiegeln. Eine Form ist die topographisch (durch Schwerkraft) bedingte Strömung. Für diese vorherrschende Form der Grundwasserströmung ist das Relief verantwortlich, sie ist vorwiegend in den oberflächennahen Bereichen, örtlich aber auch im tiefen Untergrund relevant. Zusätzlich zum schwerkraftgetriebenen Wasserfluss gibt es Strömungen, die aufgrund thermischer oder chemischer Dichteunterschiede (Gradienten) entstehen. Diese Gradienten und somit auch Strömungen können entstehen, wenn z. B. Fluide aus einem Reservoir, welches unter hohem Druck (Überdruck) steht, freigesetzt werden, oder Wasser durch Sedimentverdichtung, abkühlendes Magma oder metamorphe Reaktion freigesetzt wird. Die rasche Sedimentation während der Absenkung junger Beckenstrukturen kann Fluidüberdrücke erzeugen, die dem Gewicht des Deckgebirges entsprechen. Dehydratisierungsreaktionen, Drucklösung und die Bildung von Kohlenwasserstoffen können ebenfalls zur Entstehung sehr hoher Porendrücke beitragen (Kühn und Gessner, 2009).

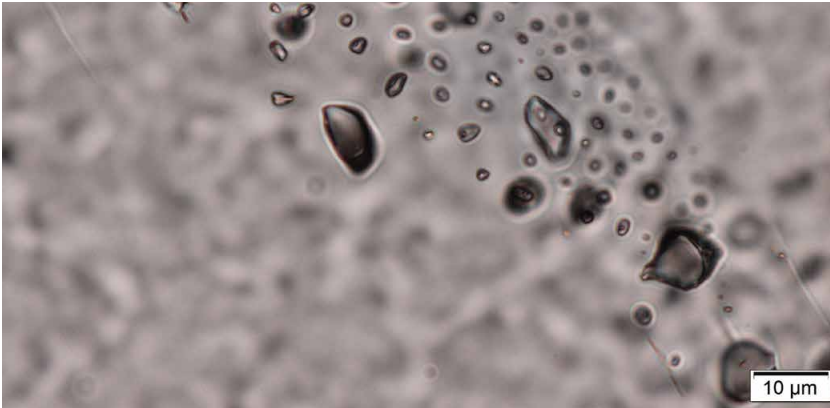


Abb. 4: Fluideinschlüsse aus einer hydrothermalen Zink-Lagerstätte, Macmillan Pass, Kanada (Foto: J. Magnall, GFZ)

Ein Verständnis hydrothermaler Lagerstätten setzt daher die Kenntnis über das transportierende Fließsystem voraus. Fließsysteme in porösen Medien werden in den meisten Fällen mit Hilfe der Darcy-Strömung quantifiziert und lassen sich aufgrund der homogenen Beschaffenheit der meisten Sedimentgesteine recht einfach modellieren. Eine Ausnahme bilden geologische Verwerfungen und Störungen, in denen die Gesteinseigenschaften wesentlich heterogener sind. Diese können sowohl als Barrieren wie auch als Verbindungen für den Fluidtransport dienen.

Die Permeabilität von Gesteinen ist der wichtigste hydrogeologische Parameter, auch wenn ihr Wert oft sehr schwer zu bestimmen ist. Die gemessene Permeabilität gängiger Gesteine variiert um fast 16 Größenordnungen, von Werten von 10^{-20} m^2 in kristallinen Gesteinen, intakten Schiefen und Steinsalz bis hin zu Werten von 10^{-7} m^2 in gut sortierten Kiesen. In vielen Gesteinen und Sedimenten besteht eine starke Korrelation zwischen Porosität und Permeabilität. Es gibt keine direkte Möglichkeit, die Permeabilität im großen Maßstab zu messen, deshalb werden größere „regionale“ Permeabilitätswerte oft aus den Ergebnissen numerischer Modellierungsexperimente abgeleitet. Permeabilität ist auch eine zeitabhängige Eigenschaft, die sich aufgrund fortlaufender geologisch-tektonischer Prozesse oder der Auflösung und Ausfällung von Mineralen verändern kann.

Ausfällung von Metallen aus Fluiden im Wirtsgestein

Die im hydrothermalen Fluid gelösten und transportierten Metalle müssen ausgefällt werden, um eine Erzlagerstätte zu bilden. Doch wie wird der Raum für die Bildung einer riesigen Lagerstätte geschaffen? Der pH-Wert des metallhaltigen Fluids kann hierbei eine große Rolle spielen, da er großen Einfluss auf die Auflösung und Durchlässigkeit des Wirtsgesteins hat. So führt beispielsweise die Destabilisierung der Chloridkomplexe zur Ausfällung des Erzminerals Sphalerit und zur lokalen pH-Absenkung (siehe Reaktion 1). Dieses saure Milieu wiederum führt dazu, dass Mineralphasen des umgebenden Wirtsgesteins aufgelöst werden, was wiederum Raum und Transportwege schafft, um weitere Erzminerale abzulagern. Wie aus Reaktion 1 ersichtlich wird, braucht es für die Bildung von Sulfidmineralen reduzierten Schwefel.

Da die Löslichkeit von unedlen Metallen (z. B. Pb, Zn, Cu) in sulfidhaltigen Fluiden äußerst gering ist, müssen die Metalle und der reduzierte Schwefel von zwei verschiedenen Orten bzw. aus verschiedenen Reservoiren stammen. Durch Mischung oder Wechselwirkung dieser Reservoire, z. B. eines metallhaltigen Fluids mit einem schwefelhaltigem Fluid oder Gestein, können sulfidische Erze ausfallen. Häufig befinden sich diese Sulfidmineralisierungen in Sediment-

einheiten, die reich an organischem Kohlenstoff sind, welcher aus biologischer Aktivität während der Sedimentablagerung stammt. Der zur Erzbildung benötigte reduzierte Schwefel (H_2S) kann in diesen Einheiten aus Sulfat (SO_4), welches im Meerwasser und sedimentärem Porenwasser vorkommt, entweder durch mikrobielle (unter 100°C) oder thermische Reduktion (ab 110°C) gebildet werden. In beiden Fällen wird der organische Kohlenstoff für die chemische Reaktion gebraucht. Als „Metal trap“ (Metallfalle) wird die geologische Einheit bezeichnet, die das H_2S enthält, welches durch Interaktion mit dem metallhaltigen Fluid eine Erzlagerstätte bilden kann. Neben den Unterschieden bzw. Gradienten in der Zusammensetzung spielen auch die unterschiedlichen Temperaturen der Reservoire eine Rolle.

Studien an einigen Zink-Lagerstätten konnten steile thermische und chemische Gradienten nachweisen, bei denen die Wechselwirkung zwischen Fluid und Gestein und die Durchmischung verschiedener Fluide zur Erzausfällung führten (z. B. Magnall et al., 2016). In diesen Fällen war das hydrothermale Fluid mit hohen Zn-, Pb- und Cu-Konzentrationen heiß (275 bis 300°C) und kühlte sich während der Fluid-Gesteins-Wechselwirkungen und der Vermischung mit kalten sedimentären Porenwässern in den oberen Schichten des Sedimentpakets über eine kurze Strecke schnell ab (auf $\sim 100^\circ\text{C}$). In Regionen mit hohen Temperaturen bildete sich reduzierter Schwefel vor allem durch thermochemische Sulfatreduktion. An den Rändern des hydrothermalen Systems waren die Temperaturen jedoch niedrig genug, um die mikrobielle Aktivität und somit die mikrobielle Sulfatreduktion aufrechtzuerhalten. Die Lagerstätten bildeten sich dann dort, wo die Metalle aus dem Fluid an der Metal trap auf H_2S trafen.

Das Ziel von Explorationsunternehmen ist es, diese Zone mit Hilfe integrierter geophysikalischer, geochemischer und geologischer Ansätze zu finden. Neue

Explorationsinstrumente wie die Geomikrobiologie könnten in Zukunft ebenfalls zu einer effektiven Exploration beitragen (Levett et al., 2021). Basis dafür ist ein tiefgreifendes Verständnis des Mineralsystems.

Zusammenfassung und Ausblick

In Sedimentbecken bilden sich Metall-erzlagerstätten in dynamischen Umgebungen, die durch ein chemisches und thermisches Ungleichgewicht gekennzeichnet sind. Unedle Metalle sind in hydrothermalen Fluiden mit hoher Temperatur, hohem Salzgehalt, niedrigem pH-Wert und unter oxidierenden Bedingungen gut löslich. Als Reaktion auf lokale Veränderungen (z. B. pH-Wert, Redoxpotenzial, Temperatur) können sulfidische Erzminerale gebildet werden. Die Metalllöslichkeit in hydrothermalen Fluiden, welche ursprünglich mit tiefen geologischen Einheiten im Gleichgewicht waren, kann sich durch raschen Aufstieg der Fluide in flachere Bereiche eines

Beckens ändern und dort zur Erzausfällung führen. Die chemischen und physikalischen Faktoren, die diese Mineralreaktionen verursachen und die Erzbildung kontrollieren, haben alle mit Wasser zu tun.

Um neue Modelle für sedimentgebundene Lagerstätten zu entwickeln und dadurch die Entdeckung neuer Metallerze zu erleichtern, erforschen wir diese Mineralsysteme auf verschiedenen Skalen: Auf der größten Skala werden wir zukünftig ein besseres Verständnis der geodynamischen Bedingungen, die für den Transport von Fluiden und Metallen in der Erdkruste günstig sind, entwickeln. Auf regionaler Ebene untersuchen wir, wie sich die zeitliche Dauer und räumliche Ausdehnung des Fließsystems auf das gesamte Mineralsystem auswirkt und dadurch letztlich die Größe von Metall-erzlagerstätten bestimmt. Auf kleinst-er Ebene liefert die Erforschung gekoppelter Wechselwirkungen zwischen Fluidströmung, Wärmeübertragung und

(bio-)chemischen Reaktionen Kenntnisse über die Randbedingungen der Mineralisierungsprozesse auf dem Lagerstättenmaßstab.

Die Versorgung mit Metallen, die für die Energiewende gebraucht werden, stellt unsere Gesellschaft vor große Herausforderungen. Am GFZ erforschen wir die Prozesse, die zur Entstehung riesiger Metalllagerstätten führen, insbesondere sedimentgebundene Zink-Blei-Lagerstätten sowie Kupferschiefer-vorkommen.

Literatur

- Kharaka, Y. K., Hanor, J. S. (2003). Deep Fluids in the Continents: I. Sedimentary Basins. In H. Holland & K. Turekian (Eds.), *Treatise on Geochemistry* (Vol. 5, pp. 471–515). <https://doi.org/10.1016/b0-08-043751-6/05085-4>
- Kühn, M., Gessner, K. (2009). Coupled Process Models of Fluid Flow and Heat Transfer in Hydrothermal Systems in Three Dimensions. *Surveys in Geophysics*, 30 (3), 193–210. <https://doi.org/10.1007/s10712-009-9060-8>
- Levett, A., Gleeson, S. A., Kallmeyer, J. (2021). From exploration to remediation: A microbial perspective for innovation in mining. *Earth-Science Reviews*, 216. <https://doi.org/10.1016/j.earsci-rev.2021.103563>
- Magnall, J. M., Gleeson, S. A., Blamey, N. J. F., Paradis, S., Luo, Y. (2016). The thermal and chemical evolution of hydrothermal vent fluids in shale hosted massive sulphide (SHMS) systems from the MacMillan Pass district (Yukon, Canada). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 193, 251–273. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2016.07.020>
- Rudnick, R. L., Gao, S. (2003). Composition of the Continental Crust. In H. Holland & K. Turekian (Eds.), *Treatise on Geochemistry* (Vol. 3, pp. 1–64). <https://doi.org/10.1016/b0-08-043751-6/03016-4>
- Yardley, B. W. D. (2005). 100th Anniversary Special Paper: Metal Concentrations in Crustal Fluids and Their Relationship to Ore Formation. *Economic Geology*, 100 (4), 613–632. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.100.4.613>