



ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ
ΤΟΜΕΑΣ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΑΣ - ΠΕΤΡΟΛΟΓΙΑΣ -
ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΟΛΟΓΙΑΣ



ΙΩΣΗΦΙΑ ΣΙΣΚΟΥ

ΑΕΜ 4751

«ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΑ ΣΕ ΖΩΝΕΣ ΟΞΕΙΔΩΣΕΙΣ ΚΑΙ ΕΜΠΛΟΥΤΙΣΜΟΥ»

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ



Επιβλέπων Καθηγητής: ΜΕΛΦΟΣ ΒΑΣΙΛΗΣ

ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ

2023



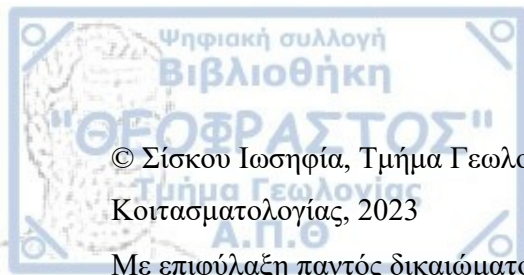
ΙΩΣΗΦΙΑ ΣΙΣΚΟΥ

«ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΑ ΣΕ ΖΩΝΕΣ ΟΞΕΙΔΩΣΕΙΣ ΚΑΙ ΕΜΠΛΟΥΤΙΣΜΟΥ»

Υποβλήθηκε στο Τμήμα Γεωλογίας
Τομέας Ορυκτολογίας - Πετρολογίας - Κοιτασματολογίας

Επιβλέπων Καθηγητής

ΜΕΛΦΟΣ ΒΑΣΙΛΗΣ



© Σίσκου Ιωσηφία, Τμήμα Γεωλογίας Α.Π.Θ., Τομέας Ορυκτολογίας, Πετρολογίας, Κοιτασματολογίας, 2023

Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος. All right reserved.

«ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΑ ΣΕ ΖΩΝΕΣ ΟΞΕΙΔΩΣΗΣ ΚΑΙ ΕΜΠΛΟΥΤΙΣΜΟΥ» - *Διπλωματική Εργασία*

© Siskou Iosifia, School of Geology, Department of Mineralogy, Petrology, Economic Geology, 2021

All rights reserved.

« SUPERGENE OXIDATION AND ENRICHMENT ZONES » - *Bachelor Thesis*

Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για σκοπό μη κερδοσκοπικό, εκπαιδευτικής ή ερευνητικής φύσης, υπό την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης και να διατηρείται το παρόν μήνυμα. Ερωτήματα που αφορούν τη χρήση της εργασίας για κερδοσκοπικό σκοπό πρέπει να απευθύνονται προς το συγγραφέα.

Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σε αυτό το έγγραφο εκφράζουν το συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευτεί ότι εκφράζουν τις επίσημες θέσεις του Α.Π.Θ.

Εικόνα Εξωφύλλου: azurite with malachite & adamite, Πηγή: pixabay





ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Περίληψη	1
Abstract	2
Ευχαριστίες	3
1. Πρόλογος - Αντικείμενο Εργασίας	4
2. Εισαγωγή	5
3. Υπεργενή κοιτάσματα σε ζώνες οξείδωσης και εμπλουτισμού	8
3.1 Υποκατηγορίες αυτών των κοιτασμάτων	9
3.1.1 Υπεργενή κοιτάσματα από την οξείδωση πορφυριτικών κοιτασμάτων Cu	9
3.1.2 Λατεριτικά κοιτάσματα	11
3.1.3 «Μη θειούχα» μεταλλεύματα Zn	18
3.1.4 CIDs (Channel iron deposits)	24
3.2 Διεργασίες χημικής αποσάθρωσης	26
3.3 Δημιουργία υπεργενών κοιτασμάτων ως αποτέλεσμα ανθρώπινων ενεργειών	28
3.4 Σημασία αυτών των κοιτασμάτων	34
4. Ορυκτά με κοιτασματολογικό ενδιαφέρον στα υπεργενή κοιτάσματα	36
5. Δευτερογενή κοιτάσματα οξείδωσης και εμπλουτισμού στην Ελλάδα	40
6. Βιβλιογραφία	48

ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΑ ΣΕ ΖΩΝΕΣ ΟΞΕΙΔΩΣΗΣ ΚΑΙ ΕΜΠΛΟΥΤΙΣΜΟΥ

Ιωσηφία Σίσκου

Τα κοιτάσματα σε ζώνες οξείδωσης και εμπλουτισμού ή υπεργενή κοιτάσματα αποτελούν σημαντικές συγκεντρώσεις μετάλλων λόγω του οικονομικού και περιβαλλοντικού τους ενδιαφέροντος. Από οικονομικής άποψης, αυτά τα κοιτάσματα είναι εύκολο να εξορυχθούν με μικρό κόστος εξαιτίας της σχεδόν επιφανειακής τους ανάπτυξης. Επιπλέον, αποτελούν πηγές χρήσιμων μετάλλων και παρουσιάζουν εξαιρετικό ενδιαφέρον λόγω της μεγάλης ποικιλομορφίας τους. Από περιβαλλοντικής άποψης, αυτά τα κοιτάσματα μπορούν να δώσουν πληροφορίες τόσο για την κλιματική ιστορία της Γης, όσο και για την επίδραση της διάβρωσης και αποσάθρωσης στους διάφορους τύπους πετρωμάτων και κοιτασμάτων. Διάφοροι τύποι πετρωμάτων ή πρωτογενών κοιτασμάτων μπορούν να αποτελέσουν το μητρικό υλικό για την δημιουργία των υπεργενών κοιτασμάτων όταν βρεθούν σε επιφανειακές συνθήκες. Ακόμη, μπορούν να εξαχθούν συμπεράσματα για τη συμπεριφορά κατά την αποσάθρωση διάφορων φυσικών και ανθρωπογενών υλικών. Τα μέταλλα που μπορούν να ανακτηθούν από αυτού του τύπου τα κοιτάσματα ποικίλουν και εξαρτώνται τόσο από την πηγή όσο και από τις συνθήκες που επικρατούν (κλιματικές, pH, Eh, μικροοργανισμοί). Μερικά από τα πιο σημαντικά κοιτάσματα αυτού του τύπου είναι τα υπεργενή κοιτάσματα από την οξείδωση πορφυριτικών κοιτασμάτων Cu, τα λατεριτικά κοιτάσματα, τα «μη θειούχα» μεταλλεύματα Zn και τα CIDs (Channel iron deposits). Στην Ελλάδα τα σημαντικότερα κοιτάσματα αυτού του τύπου είναι το κοιτάσμα του Λαυρίου, της Σερίφου, της Θάσου καθώς και τα κοιτάσματα Fe-Ni λατερίτη, τα βωξιτικά κοιτάσματα και τα κοιτάσματα οξειδίων του Mn στη Δράμα.



Abstract

Title: SUPERGENE ORE IN OXIDATION AND ENRICHMENT ZONES

By Iosifia Siskou

Ore deposits in oxidation and enrichment zones or supergene deposits are important concentrations of metals because of their economic and environmental interest. From an economic point of view, these deposits are easy to mine at low cost because of their almost surface distribution. In addition, they are sources of useful metals and are of significant interest because of their great mineral variety. From an environmental point of view, these deposits can provide information on both the climatic history of the Earth and the effect of erosion and weathering on the different types of rocks and deposits. Various types of rocks or primary deposits can be the parental material for the formation of the supergene deposits when found in surface conditions. Furthermore, conclusions can be drawn about the weathering behavior of various natural and man-made materials. The metals that can be recovered from this type of deposits vary and depend both on the source and on the prevailing conditions (climatic, pH, Eh, micro-organisms). Some of the most important deposits of this type are the supergene deposits from the oxidation of porphyry Cu deposits, lateritic deposits, "non-sulfide" Zn ores and CIDs (channel iron deposits). In Greece, the most important deposits of this type are the Lavrion, Serifos and Thassos deposits, as well as the Fe-Ni laterite deposits, the bauxite deposits and the Mn oxide deposits in Drama.



Ευχαριστίες

Με την ολοκλήρωση της παρούσας πτυχιακής εργασίας θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους όσους συνέβαλλαν στην περάτωσή της.

Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή μου και καθηγητή του Τομέα Ορυκτολογίας - Πετρολογίας - Κοιτασματολογίας, κ. Βασίλη Μέλφο. Τον ευχαριστώ για την ανάθεση του θέματος, για όλη την βοήθεια που μου προσέφερε καθ' όλη την διάρκεια καθώς επίσης και την υποστήριξη και την κατανόηση που μου έδειξε από την πρώτη στιγμή.

Ευχαριστώ θερμά τα αδέρφια μου Πετρίνα, Ρωμανό και Ηλέκτρα για την υποστήριξη και συμπαράστασή τους καθώς και την καλύτερή μου φίλη Πωλίνα που πάντα είναι εκεί.

Τέλος εκφράζω το πιο βαθύ ευχαριστώ στην μητέρα μου για όλα όσα μου έμαθε. Με την δύναμη και τις αρετές της κατάφερα να φτάσω ως το τέλος.

Στη μητέρα μου
Χρυσάνθη Βιάρου



1. Πρόλογος - Αντικείμενο Εργασίας

Τα κοιτάσματα σε ζώνες οξείδωσης και εμπλουτισμού αποτελούν σημαντικές πηγές μετάλλων και ορυκτών και σχηματίζονται από την οξείδωση πετρωμάτων σε επιφανειακές συνθήκες.

Αντικείμενο της παρούσας πτυχιακής εργασίας που γίνεται στα πλαίσια του προπτυχιακού προγράμματος σπουδών του τμήματος Γεωλογίας Α.Π.Θ. είναι η μελέτη των κοιτασμάτων που δημιουργούνται σε ζώνες οξείδωσης και εμπλουτισμού.

Η παρούσα εργασία έχει ως σκοπό:

- Την παρουσίαση των κοιτασμάτων σε ζώνες οξείδωσης και εμπλουτισμού.
- Την εξήγηση του τρόπου σχηματισμού και τις περιοχές που μπορεί να δημιουργηθούν.
- Την ανάλυση των υποκατηγοριών στις οποίες χωρίζονται.
- Την ανάδειξη της σημασίας αυτών των κοιτασμάτων και του ορυκτολογικού τους ενδιαφέροντος.
- Την ανάδειξη σημαντικών υπεργενών κοιτασμάτων παγκοσμίως και στην Ελλάδα.

2. Εισαγωγή

Τα υπεργενή κοιτάσματα μετάλλων σχηματίζονται όταν διάφοροι τύποι πετρωμάτων ή βαθιά θαμμένα πρωτογενή συστήματα κοιτασμάτων βρεθούν εκτεθειμένα κοντά στην επιφάνεια της Γης και υποστούν οξείδωση, διάλυση και επανα-συγκέντρωση των μετάλλων. Τα υπεργενή κοιτάσματα μετάλλων έχουν μεγάλο οικονομικό ενδιαφέρον εξαιτίας της εύκολης αποληψιμότητάς τους κατά την εξόρυξη και της αυξημένης συγκέντρωσης που εμφανίζουν. Επιπλέον, παρουσιάζουν επιστημονικό ενδιαφέρον εξαιτίας της ποικιλομορφίας στις ορυκτολογικές τους παραγενέσεις και τις ενδείξεις που παρέχουν για την ιστορία των επιφανειακών συνθηκών της Γης. Εκτός από το να αποτελούν σημαντικές πηγές χρήσιμων μετάλλων, τα υπεργενή κοιτάσματα παρέχουν στοιχεία για το κλίμα της Γης σε παλαιότερες γεωλογικές περιόδους και προσφέρουν μία καλή ευκαιρία διερεύνησης της μακροπρόθεσμης συμπεριφοράς στη διάβρωση και αποσάθρωση των φυσικών και ανθρωπογενών υλικών και του περιβαλλοντικού τους αντίκτυπου (Reich & Vasconcelos 2015).

Η διάβρωση και η αποσάθρωση είναι οι κύριοι φυσικοί μηχανισμοί ανακατανομής της μάζας στην επιφάνεια της Γης. Αυτές οι διεργασίες διέπονται από φυσικούς παράγοντες όπως η βαρύτητα, το κλίμα, τα ζώα, τα φυτά, τα επιφανειακά και υπόγεια ύδατα. Σε αυτή την «κρίσιμη ζώνη» δηλαδή στο επιφανειακό στρώμα το οποίο αποτελείται από αέρα, νερό, έμβιους οργανισμούς, οργανική ύλη και ορυκτά όπου ο συνδυασμός γεωλογικών, χημικών, φυσικών και βιολογικών διεργασιών δρουν μαζί με προϋπάρχοντα μεταλλοφόρα πετρώματα ώστε να σχηματίσουν τα υπεργενή κοιτάσματα μετάλλων. Όταν πετρώματα και κοιτάσματα τα οποία σχηματίζονται σε υψηλές θερμοκρασίες και υψηλές πιέσεις εκτεθούν σε επιφανειακές συνθήκες (κατά μέσο όρο $T=15^{\circ}\text{C}$, $P=1\text{ bar}$) διαταράσσεται η ισορροπία του συστήματος. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τα ορυκτά συστατικά του πετρώματος να αντιδρούν και να υπόκεινται σε αλλαγές προκειμένου να προσαρμοστούν στις νέες χαμηλότερες συνθήκες θερμοκρασίας, πίεσης και στις υψηλότερες συγκεντρώσεις οξυγόνου και υγρασίας (Dill 2015).

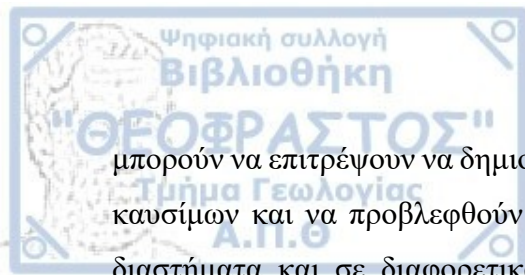
Η οξείδωση κοντά στην επιφάνεια και η έκπλυση των αρχικά βαθιά σχηματισμένων πετρωμάτων και κοιτασμάτων αποτελούν σημαντικές διεργασίες εμπλουτισμού (ή σχηματισμού) δευτερογενών κοιτασμάτων. Αυτές οι διεργασίες μπορεί να οδηγήσουν σε αύξηση της συγκέντρωσης από δύο έως δέκα φορές για μέταλλα όπως: Cu, Al, Fe, Ni, Mn, U, Au και Zn. Η εξαιρετικά εμπλουτισμένη υπεργενής ζώνη ή «κουβέρτα» που προκύπτει πάνω από τα κοιτάσματα συνήθως είναι προσβάσιμη κατά τα πρώτα στάδια της επιφανειακής εξόρυξης και συνεισφέρει σημαντικά στη γενικότερη βιωσιμότητα της εκμετάλλευσης. Ήδη από τα αρχαία χρόνια οι άνθρωποι εκμεταλλεύονταν τα εύκολα προσβάσιμα επιφανειακά

κοιτάσματα, τα οποία αρχικά τράβηξαν το ενδιαφέρον εξαιτίας των έντονων χρωμάτων τους, για την παραγωγή αντικειμένων, κοσμημάτων και όπλων (Dill 2015).

Εκτός από το ότι φιλοξενούν μέταλλα οικονομικής σημασίας, τα υπεργενή κοιτάσματα έχουν μεγάλο περιβαλλοντικό ενδιαφέρον εξαιτίας του σημαντικού διαχωρισμού των βαρύτερων και ελαφρύτερων ισοτόπων των μετάλλων από τις πρωτογενείς πηγές στις μεταγενέστερες δευτερογενείς, απομακρυσμένες θέσεις απόθεσης. Αυτός ο διαχωρισμός παρέχει φυσικά ανάλογα για τη διάλυση, τη μεταφορά και την επακόλουθη εναπόθεση μετάλλων σε ανθρωπογενή περιβάλλοντα. Για παράδειγμα, η εξόρυξη και επεξεργασία ορυκτών παράγει μεγάλο όγκο αποβλήτων, συμπεριλαμβανομένων και στερίων πετρωμάτων, κονιοποιημένων πετρωμάτων και μεταλλευτικών σκωριών. Μέσω της όξινης απορροής, η οξειδωτική διάλυση των σουλφιδίων από τα μεταλλεύματα και τα απόβλητα των μεταλλείων μπορεί να απελευθερώσει τοξικά, βαρέα μέταλλα (πχ. Pb και Hg) και μεταλλοειδή (πχ. As και Se) στο περιβάλλον. Τόσο αερόβιοι όσο και αναερόβιοι μικροοργανισμοί μπορούν ενεργά να συνεισφέρουν στην υπεργενή οξείδωση και έκπλυση των κοιτασμάτων και των αποβλήτων μεταλλείων. Αυτοί οι μικροοργανισμοί έχουν έντονη επίδραση στη γεωχημεία της διάλυσης και απόθεσης των ορυκτών, όπου τελικά προκαλεί αλλαγές στο είδος, την κινητικότητα ακόμα και την τοξικότητα των μετάλλων (Zammit et al 2015).

Οι διαδικασίες αποσάθρωσης που οδηγούν στο σχηματισμό κοιτασμάτων είναι πολύπλοκες και πραγματοποιούνται σε διάφορα χρονικά διαστήματα (δεκάδες έως και εκατομμύρια χρόνια) ώστε να παραχθούν τα μοντέλα εμπλουτισμού σε κλίμακες που αφορούν από τους κόκκους των ορυκτών (από μικρόμετρα μέχρι εκατοστά του μέτρου) έως και το κοίτασμα (μέτρα) ακόμα και σε κλίμακα περιοχής (χιλιόμετρα).

Τα μοντέλα σχηματισμού υπεργενούς εμπλουτισμού περιλαμβάνουν τη διάλυση του αρχικού πετρώματος, τη μεταφορά των διαλυτών στοιχείων και την απόθεση νέων μεταλλικών ορυκτών. Αυτές οι διεργασίες είναι εξαιρετικά ευαίσθητες σε τεκτονικές, κλιματικές και βιολογικές αλλαγές. Αυτή η ευαισθησία ευνοεί τη γεωχρονολόγηση και έτσι μπορούν να διαπιστωθούν πολλαπλά συμβάντα αποσάθρωσης μελετώντας τέτοιου είδους κοιτάσματα καθώς και τις μακροπρόθεσμες γεωχημικές, γεωμορφολογικές και παλαιοκλιματικές συμπεριφορές. Ο προσδιορισμός αυτών των ρυθμών είναι σημαντικός όχι μόνο για την ποσοτικοποίηση του μεγέθους των γεωλογικών διεργασιών ή των κλιματικών γεγονότων, αλλά βοηθά επίσης στην αξιολόγηση της μακροπρόθεσμης συμπεριφοράς των ανθρωπογενών υλικών. Για παράδειγμα, όπως αναφέρθηκε, τα υπεργενή κοιτάσματα αποτελούν φυσικά ανάλογα για τις διαδικασίες διάβρωσης και έτσι μπορούν να παρέχουν πληροφορίες που

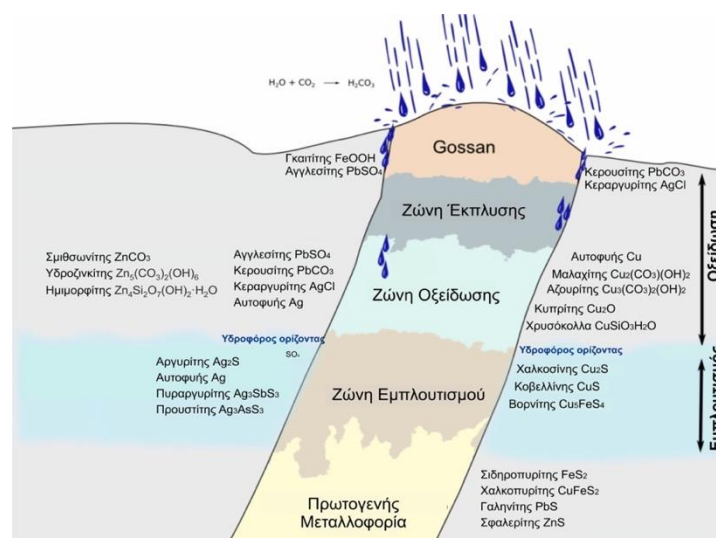


μπορούν να επιτρέψουν να δημιουργηθούν καλύτερα μέρη απόθεσης για απόβλητα πυρηνικών καυσίμων και να προβλεφθούν οι συμπεριφορές αυτών των αποθηκών σε μεγάλα χρονικά διαστήματα και σε διαφορετικά κλιματικά και γεωλογικά σενάρια (Renock and Shuller-Nickles 2015).

3. Υπεργενή κοιτάσματα σε ζώνες οξείδωσης και εμπλουτισμού

Το φαινόμενο που ονομάζεται υπεργενής εμπλουτισμός αναφέρεται στη δευτερογενή, επί τόπου, συγκέντρωση μετάλλων (πχ. Cu, Zn, Ag, Au, Ni, ή U) ως αποτέλεσμα τριών στοιχειωδών διεργασιών: 1) της ηλεκτροχημικής οξείδωσης πρωτογενών σουλφιδίων, οξειδίων ή αυτοφυών μετάλλων (πχ. αυτοφυής Cu (0) σε Cu (II), 2) της μεταφοράς των απελευθερωμένων μετάλλων ως διαλυτά μέταλλα (πχ. CuSO_4^0 , AuCl_4^-) και 3) την επαναπόθεση των μετάλλων από αναγωγή (πχ. Cu(II) σε αυτοφυή Cu(0)), από υπερκορεσμό (πχ. Mg^{2+} σε κοιτάσματα μαγνησίτη) ή από ιοντο-ανταλλαγή (πχ. Ni^{2+} ανταλλαγή για Mg^{2+} στα ορυκτά της ομάδας του σμεκτίτη και του σερπεντινίτη). Ειδικότερα, οι διεργασίες οξείδωσης που οδηγούν στην έκπλυση των ορυκτών συνήθως καταλύονται από εξειδικευμένα Fe- και S-οξειδωτικά βακτήρια. Οι διεργασίες οξείδωσης είναι επίσης ενεργές στην επιφανειακή ακόρεστη ζώνη (vadose zone) και στη ζώνη τριχοειδών φαινομένων (capillary fringe) πάνω από τον υδροφόρο ορίζοντα (**Σφάλμα! Το αρχείο προέλευσης της αναφοράς δεν βρέθηκε.**) (Reich and Vasconcelos 2015).

Οι διεργασίες έκπλυσης καθορίζονται επίσης από τις φυσικοχημικές ιδιότητες, όπως η μερική πίεση οξυγόνου ($p\text{O}_2$) - και η επίδραση της στο δυναμικό οξειδοαναγωγής (Eh) - και η δραστηριότητα του H^+ σε κατερχόμενα υδατικά διαλύματα (Taylor 2011). Παραδείγματος χάριν στα περισσότερα πορφυριτικά σώματα, η σταδιακή οξείδωση και υδρόλυση των πρωτογενών παραγενέσεων που περιέχουν σιδηροπυρίτη οδηγεί στην ελάττωση του pH των κατερχόμενων υπόγειων υδάτων και την απελευθέρωση του οξειδωμένου θείου ως ανιόντα SO_4^{2-} (Reich and Vasconcelos 2015).



Εικόνα 1: Σχηματική απεικόνιση ζωνών οξείδωσης και εμπλουτισμού (παρουσιάσεις μαθήματος «Γενικής Κοιτασματολογίας» Β. Μέλφορ)

3.1 Υποκατηγορίες αυτών των κοιτασμάτων

3.1.1 Υπεργενή κοιτάσματα από την οξείδωση πορφυριτικών κοιτασμάτων Cu

Μία περίπτωση σχηματισμού υπεργενών κοιτασμάτων είναι από την οξείδωση πορφυριτικών κοιτασμάτων Cu. Όπως αναφέρθηκε στα περισσότερα πορφυριτικά σώματα, η σταδιακή οξείδωση και υδρόλυση πρωτογενούς σιδηροπυρίτη οδηγεί στην ελάττωση του pH των κατερχόμενων υπόγειων υδάτων και την απελευθέρωση του οξειδωμένου θείου ως ανιόντα SO_4^{2-} . Σε συνδυασμό με το νερό, αυτό δημιουργεί θειικό οξύ καθιστώντας ιδιαίτερα όξινα τα ρευστά. Ταυτόχρονα, ο χαλκοπυρίτης (CuFeS_2) διασπάται και παράγονται διαλυτά ιόντα Cu^{2+} που μεταφέρονται προς τα κάτω, αντιμετωπίζοντας πιο αναγωγικές συνθήκες στα βαθύτερα στρώματα. Αυτή η διαδικασία συνοδεύεται από «κάλυψη», την απόθεση οξυ-υδροξειδίων του σιδήρου στη ζώνη έκπλυσης από την οποία αφαιρείται ο Cu (John et al. 2010).

Το πάχος του εκπλυμένου καλύμματος είναι πολύ μεταβλητό, αλλά μπορεί να φτάσει αρκετές εκατοντάδες μέτρα σε πορφυριτικές αποθέσεις Cu, ιδιαίτερα όπου ο υδροφόρος ορίζοντας ήταν αρκετά βαθύς κατά τη φάση υπεργενούς οξείδωσης και εμπλουτισμού (Taylor 2011). Ο χαλκός συγκεντρώνεται εντός της παρακείμενης ζώνης οξειδίων, η οποία σχηματίζει πλευρικά εκτεταμένες αποθέσεις που αποτελούνται από παραγενέσεις που ονομάζονται «πράσινα οξείδια» ή «οξείδια χαλκού» (John et al. 2010).

Αυτό το πολύπλοκο κοιτασματολογικά και συνθετικά στρώμα αποτελείται από ορυκτά του χαλκού συμπεριλαμβανομένων οξειδίων, σουλφιδίων, υδροξυ-χλωριδίων, ανθρακικών, πυριτικών και αυτοφυσών χαλκού. Μεταξύ των ορυκτών του χαλκού που μπορεί να σχηματιστούν είναι ο κυπρίτης (Cu_2O), ο τενορίτης (CuO), ο μπροχαντίτης [$\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$], ο χαλκανθίτης [$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$], ο αντλερίτης [$\text{Cu}_3\text{SO}_4(\text{OH})_4$], ο μαλαχίτης [$\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$], ο αζουρίτης [$\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$], ο ατακαμίτης [$\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$], το τουρκουάζ [$\text{CuAl}_6(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$], ο αυτοφυής χαλκός (Cu^0) και η χρυσόκολλα [$(\text{Cu}_{2-x}\text{Al}_x)\text{H}_{2-x}\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$], μεταξύ άλλων. Η καταβύθιση των ορυκτών παραγενέσεων «πράσινων οξειδίων» στην ακόρεστη ζώνη ελέγχεται σε μεγάλο βαθμό από τον τύπο του μητρικού πετρώματος και το pH, σχηματίζοντας στρώματα μεγάλου πάχους (<200-300 m) που περιλαμβάνουν κοιτάσματα με περιεκτικότητες Cu >1% wt. (John et al. 2010).

Επιπλέον, ο Cu και άλλα μέταλλα διαλύονται στα υπόγεια ύδατα και μεταναστεύουν πλευρικά όταν οι υδραυλικές συνθήκες το ευνοούν σχηματίζοντας μεγάλα «εξωτικού τύπου» κοιτάσματα οξειδίων χαλκού που βρίσκονται μακριά από την πηγή. Κάτω από πιο αναγωγικές συνθήκες, ο υπόλοιπος Cu στα κατερχόμενα πλούσια σε μέταλλα και θειικά διαλύματα θα

σχηματίζει δευτερεύοντα σουλφίδια στην κορεσμένη ζώνη κάτω από τον υδροφόρο ορίζοντα όπου το ελεύθερο οξυγόνο σχεδόν απουσιάζει ($pO_2 \sim$ κάτω από 10–40 atm). Ο σχηματισμός δευτερογενών σουλφιδίων συμβαίνει όταν αντικαθίσταται ο Fe από Cu στα υπογενή σουλφίδια, σιδηροπυρίτης (FeS_2), χαλκοπυρίτης ($CuFeS_2$), και βορνίτης (Cu_5FeS_4). Ο δευτερογενής χαλκοσίνης (Cu_2S) σχηματίζεται στην κορυφή, όπου η αναλογία Cu^{2+}/HS^- είναι υψηλή, ενώ ο κοβελλίνης (CuS) υποβυθίζεται πιο χαμηλά εκεί όπου η αναλογία Cu^{2+}/HS^- είναι χαμηλότερη. Οι εμπλουτισμένες ζώνες σουλφιδίων του Cu σε πορφυριτικά κοιτάσματα Cu συνήθως έχουν πάχος δεκάδων έως εκατοντάδων μέτρων και μπορεί να περιέχουν πάνω από 1,5 γιγατόνους μεταλλεύματος με περιεκτικότητες 0,4-1,7 wt% Cu, φθάνοντας πάντα υψηλότερες περιεκτικότητες Cu από αυτές που βρίσκονται στο πρωτογενές (υπογενές) μετάλλευμα (John et al. 2010).

Στην ιστορική περιοχή εξόρυξης Nabburg-Wölsendorf της βορειοανατολικής Βαυαρίας (Γερμανία), διαφορετικά ορυκτά συνδέονται με διάφορους τύπους φθορίτη και συμβάλλουν στον σχηματισμό υπεργενών ορυκτών: πυριτικά, θειικά, θειούχα, ανθρακικά ορυκτά, φωσφορικά οξείδια και οξυ-ένυδρες ενώσεις. Οι φλέβες του μεταλλεύματος συγκεντρώνονται κατά μήκος μιας ΒΔ-ΝΑ ζώνης διάτμησης και φιλοξενούνται κυρίως μέσα σε γρανίτες και, σε μικρότερο βαθμό, μέσα σε παραγνεύσιους (Dill et al. 2013a).

Η πρωτογενής υδροθερμική ορυκτολογία στις φλέβες έλαβε χώρα κατά τη διάρκεια του Άνω Περμίου (295 Ma) έως του Ύστερου Ιουρασικού (145 Ma) σε θερμοκρασίες κάτω των 200 °C. Από το Μειόκαινο (9,6 Ma) έως το Πλειστόκαινο (0,1 Ma), οι φλέβες του Nabburg-Wölsendorf υποβλήθηκαν σε μια διάχυτη χημική διάβρωση που διέφερε σημαντικά από αυτή της εύκρατης-υγρής μορφοκλιματικής ζώνης του σήμερα. Οι ηλικίες σχηματισμού έχουν ληφθεί από τη χρονολόγηση ορυκτών ουρανίου με τη μέθοδο U-Pb (Dill et al. 2013a).

Στις φλέβες φθορίτη - βαρύτη, η παρουσία του πρωτογενούς χαλκοπυρίτη είχε ως αποτέλεσμα τη δημιουργία πλήθους υπεργενών ορυκτών του Cu στην οξειδωμένη ζώνη (πχ. αζουρίτης, χρυσόκολλα, μπροχαντίτης, λανγκίτης, λιμπεθενίτης, λιναρίτης, μαλαχίτης) και στην ζώνη αναγωγής (πχ. κυπρίτης, χαλκοσίνης, διγενίτης, κοβελλίνης, βερζελιανίτης, ουμανγκίτης). Ο χαλκοπυρίτης διατηρείται υπολειμματικά ως ένα «θωρακισμένο υπόλειμμα» σε φθορίτη και βαρύτη και μπορεί να διατηρηθεί στα καλύμματα ακόμα και κάτω από οξειδωτικές συνθήκες. Τα ορυκτά του Se είναι στενά συνδεδεμένα με ορυκτά του ουρανίου, αλλά σχηματίζονται κάτω από πιο οξειδωτικές και υψηλότερου Eh συνθήκες από αυτές που σχετίζονται με τα οξείδια του U. Η αποσύνθεση των δισουλφιδίων του σιδήρου (κυρίως του σιδηροπυρίτη) παράγει όξινα μεταωρικά ρευστά. Ο σιδηροπυρίτης είναι πιο επιδεκτικός στην

αποσάθρωση απ' ότι ο χαλκοπυρίτης, συνεπώς βοηθά στην επιτάχυνση της υπεργενούς εξαλλοίωσης στα ορυκτά φλεβών και της διάλυσης του απατίτη στα γειτονικά γρανιτικά πετρώματα (Rimstidt et al. 1994). Η διάλυση του απατίτη αποτελεί την πηγή των φωσφορικών ανιόντων στα ορυκτά όπως ο τορβερνίτης. Ο άνθρακας υπάρχει στην ατμόσφαιρα και στη βιόσφαιρα και έτσι τα ανθρακικά ορυκτά όπως ο μαλαχίτης δεν χρειάζονται κάποια ιδιαίτερη πηγή. Ο αζουρίτης από την άλλη, είναι σταθερός μόνο κάτω από συνθήκες αυξημένης μερικής πίεσης διοξειδίου του άνθρακα ($p\text{CO}_2$), αυτές οι συνθήκες επιτυγχάνονται μόνο σε ορυκτολογικές παραγενέσεις που περιέχουν ασβεστίτικά συνοδά ορυκτά. Για το σχηματισμό χρυσόκολλας απαιτείται η παρουσία αλκαλικών διαλυμάτων. Ο κοβελλίνης αποτίθεται στη ζώνη συμπαγοποίησης γύρω από τους κόκκους γαληνίτη που συμβαίνει από ηλεκτροχημική αντίδραση μεταξύ Pb και Cu. Μια δραστική μείωση της στάθμης των υπόγειων υδάτων και η συνεπακόλουθη μεταφορά δευτερογενών ορυκτών από την κορεσμένη στην ακόρεστη ζώνη μπορεί να οδηγήσει σε περιμορφώσεις (ψευδομόρφωση από επίστρωση). Το «κάλυμμα χαλκοσίνη», που αποτελείται από χαλκοσίνη και αυτοφυή χαλκό, σηματοδοτεί τη μετάβαση από τη ζώνη συμπαγοποίησης στην οξειδωμένη ζώνη. Η παρατεταμένη αποσύνθεση του αυτοφυούς χαλκού κατά την μετακίνηση της στάθμης του νερού βαθύτερα ευθύνεται για την παρουσία αυτοφυούς χαλκού ακόμη και στη ζώνη οξείδωσης και στο κάλυμμα (gossan). Στο πέρασμα από την ακόρεστη ζώνη προς την κορεσμένη ζώνη, ο τενορίτης βρέθηκε συνδεδεμένος με τορβερνίτη. Ο νοντρονίτης, δευτερογενές ορυκτό του χαλκού και οι μαρμαρυγίες που περιέχουν ουράνιο είναι παραγενετικά και σχηματίστηκαν κατά το Πλειόκαινο. Αυτό επιβεβαιώνεται από τη χρονολόγηση K-Ar του κρυπτομέλανα, αποδίδοντας Πλειοκαινικές ηλικίες σχηματισμού (~4 Ma) που είναι παρόμοιες με την κρυστάλλωση του "κίτρινου μεταλλεύματος U" που προσδιορίζεται με φασματομετρία μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος με λέιζερ (LA-ICP-MS, laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry) χρονολόγησης U-Pb (Dill et al. 2013a).

3.1.2 Λατεριτικά κοιτάσματα

Η έντονη λατεριτική αποσάθρωση του υποβάθρου κάτω από τροπικές ή υποτροπικές κλιματικές συνθήκες μπορεί να σχηματίσει ποικιλία δευτερογενών υπεργενούς τύπου κοιτασμάτων. Αυτά τα δευτερογενή κοιτάσματα μπορεί να κυμαίνονται από άποψη σύστασης από αργιλικούς βωξίτες έως λατερίτες με σίδηρο και νιόβιο, οι οποίοι μπορεί να περιέχουν στοιχεία των σπανίων γαιών (REE). Είναι γνωστά πάνω από 250 λατεριτικά κοιτάσματα σπανίων γαιών και πολλά από αυτά έχουν αποτελέσει σημαντικές πηγές σπανίων γαιών. Στη

νοτιοανατολική Κίνα, τα λατεριτικά κοιτάσματα σπανίων γαιών, γνωστά ως κοιτάσματα τύπου ιοντικής προσρόφησης, ήταν η μεγαλύτερη πηγή βαρέων σπανίων γαιών (HREE) στον κόσμο. Τα λατεριτωμένα ανώτερα μέρη των καρμπονατιτικών διεισδύσεων διερευνώνται για REE στη Νότια Αμερική, την Αφρική, την Ασία και την Αυστραλία, με το κοιτάσμα Mt. Weld στην Αυστραλία να τίθεται σε παραγωγή στα τέλη του 2012 (Cocker 2014).

Τα λατεριτικά κοιτάσματα σπανίων γαιών μπορεί να προέρχονται από ένα ευρύ φάσμα πρωτογενών πετρωμάτων ξενιστών, αλλά όλα έχουν παρόμοια χαρακτηριστικά τόσο από άποψη λατεριτικής αποσάθρωσης όσο και εμπλουτισμού και πιθανώς σχηματίζονται κάτω από παρόμοιες κλιματικές συνθήκες. Το προφίλ της αποσάθρωσης αποτελείται συνήθως από μια ζώνη έκπλυσης, μια εμπλουτισμένη ζώνη και μια μερικώς αποσαθρωμένη ζώνη που βρίσκεται πάνω από τον πρωτόλιθο. Οι συνθήκες λατεριτικής αποσάθρωσης μπορεί συνήθως να επεκταθούν σε βάθη από 30 έως 60 m (Cocker 2014).

Οι σπάνιες γαίες κινητοποιούνται από τη διάσπαση πρωτογενών ορυκτών που φέρουν σπάνιες γαίες και επαναποτίθενται στην εμπλουτισμένη ζώνη βαθύτερα στον ορίζοντα αποσάθρωσης ως δευτερογενή ορυκτά, ως κολλοειδή ή προσροφημένα σε άλλα δευτερογενή ορυκτά. Ο εμπλουτισμός των σπανίων γαιών μπορεί να κυμαίνεται από 3 έως 10 φορές περισσότερο από αυτόν της πηγής. Σε ορισμένες περιπτώσεις, ο εμπλουτισμός μπορεί να φτάνει έως και 100 φορές (Cocker 2014).

Τα δευτερεύοντα ορυκτά είναι γενικά λεπτόκοκκες φάσεις που φέρουν σπάνιες γαίες που αποτελούνται από δευτερογενή φωσφορικά άλατα, οξείδια, αργιλικά ορυκτά και οξείδια σιδήρου και μαγγανίου. Οι σπάνιες γαίες προσροφούνται στις αργίλους και τα οξείδια του σιδήρου και του μαγγανίου. Οι σπάνιες γαίες σε λατεριτικά κοιτάσματα μπορεί να σχετίζονται με οποιοδήποτε πέτρωμα που περιέχει ορυκτά με σπάνιες γαίες, αλλά οι πιο συχνά αναφερόμενες λιθολογίες περιλαμβάνουν γρανίτες, ρυόλιθους, καρμπονατίτες και διάφορα μεταμορφωμένα πετρώματα. Δευτερογενή ορυκτά που φέρουν σπάνιες γαίες μπορεί να εμφανιστούν σε βωξίτες, φωσφορίτες και σε αποσαθρωμένα κοιτάσματα υδροθερμικής αντικατάστασης (Cocker 2014).

Στις νοτιοανατολικές Ηνωμένες Πολιτείες, τα ιζήματα από ρέματα που σχετίζονται με μεταμορφωμένα πετρώματα στις περιοχές Piedmont και Blue Ridge εμφανίζουν εξαιρετικά υψηλές περιεκτικότητες σπανίων γαιών. Τα πετρώματα στο Piedmont έχουν υποστεί έντονη λατεριτική αποσάθρωση, και η έκταση της ανωμαλίας σπανίων γαιών θα δημιουργούσε μεγάλες εκτάσεις με λατεριτικές αποθέσεις σπανίων γαιών. Τα κοιτάσματα βωξίτη και καολίνη στην Άνω Παράκτια Πεδιάδα (Upper Coastal Plain) των νοτιοανατολικών Ηνωμένων

Πολιτειών μπορεί επίσης να περιέχουν ορυκτά σπανίων γαιών που δημιουργήθηκαν από λατεριτική αποσάθρωση (Cocker 2014).

Αν και οι αναφερόμενες περιεκτικότητες και ποσότητες για κοιτάσματα λατεριτικών σπανίων γαιών έχουν παρόμοια εύρη με εκείνα των πρωτογενών κοιτασμάτων σκληρών πετρωμάτων, τα κοιτάσματα λατεριτικών έχουν σημαντικά πλεονεκτήματα σε σχέση με αυτά των πρωτογενών κοιτασμάτων. Μερικά πλεονεκτήματα περιλαμβάνουν: 1) η ευκολία και το κόστος εξόρυξης είναι χαμηλό με σχεδόν επιφανειακά μεταλλεύματα (<100 m) 2) μαλακό μέταλλευμα που είναι εύκολο και φθηνό στην ανοιχτή εξόρυξη 3) η ευκολία και το κόστος της εξόρυξης και επεξεργασίας των σπανίων γαιών είναι χαμηλά και 4) η μεγάλη έκταση του κοιτάσματος ορίζει μεγαλύτερους στόχους εξερεύνησης και αυξημένες επιλογές ανάπτυξης. Επίσης, ο εμπλουτισμός στα λατεριτικά κοιτάσματα σπανίων γαιών επεκτείνει σημαντικά το δυναμικό των πόρων συμπεριλαμβάνοντας λιθολογίες πηγών που κανονικά θα θεωρούνταν υπο-οικονομικές (Cocker 2014).

Η ορυκτολογία είναι μια βασική μεταβλητή για τον προσδιορισμό της ευκολίας ή της δυσκολίας, και επομένως του κόστους, της επεξεργασίας και της εξόρυξης των σπανίων γαιών. Πρωτογενή κοιτάσματα σκληρών πετρωμάτων με μεγαλύτερη αφθονία σε ορυκτά σπανίων γαιών, αυτά που περιέχουν βασνεσίτη, μοναζίτη, ξενότιμο, λοπαρίτη, παργασίτη και ίσως απατίτη είναι πιο πιθανό να είναι οικονομικά εκμεταλλεύσιμα σε σύγκριση με εκείνα τα κοιτάσματα με ευδιαλύτη (eudialyte), αλλανίτη ή ζirkόνιο (Chakhmouradian and Wall, 2012 Mariano και Mariano, 2012). Η τελευταία ομάδα είναι πιο δύστηκτη και η οικονομική επεξεργασία των σπανίων γαιών από αυτά τα ορυκτά δεν είναι επί του παρόντος δυνατή. Ένα άλλο πρόβλημα είναι ότι πολλές εταιρείες ανάπτυξης αναμένουν την παραγωγή συμπυκνωμάτων σπανίων γαιών, ενώ οι τελικοί χρήστες απαιτούν τελικά προϊόντα με τη μορφή οξειδίων ή μετάλλων ή και τα δύο (Hatch, 2012). Ο διαχωρισμός των βαρέων σπανίων γαιών είναι πιο δύσκολος από αυτόν των ελαφρών σπανίων γαιών και λίγες εγκαταστάσεις διαχωρισμού σπανίων γαιών υπάρχουν εκτός Κίνας (Hatch, 2012).

Η ορυκτολογία των στοιχείων των σπανίων γαιών των λατεριτικών κοιτασμάτων είναι σχετικά απλή σε σύγκριση με τα πρωτογενή κοιτάσματα σκληρών πετρωμάτων. Η διάβρωση και η διάσπαση των πρωτογενών ορυκτών που φέρουν σπάνιες γαίες απελευθερώνει τις σπάνιες γαίες ως ιόντα σε διαλύματα. Οι σπάνιες γαίες μπορεί να προσροφηθούν ως κατιόντα από ενυδάτωση ή κατιόντα υδροξυλίου ή μπορεί να σχηματίσουν δευτερογενείς φάσεις. Συνήθως, το 30-90% των σπανίων γαιών στο κοιτάσμα είναι (1) ως κατιόντα σε ανταλλάξιμες θέσεις σε αργιλικά ορυκτά όπως ο αλλοϋσίτης, ο καολίνης και σε οξείδια σιδήρου και

μαγγανίου, ή ως (2) κολλοειδή, (3) σε δευτερεύοντα φωσφορικά ορυκτά, συνηθέστερα ο μοναζίτης και ο απατίτης (ή φλωρενσίτης) (Rose et al., 1958), (4) ως δευτερογενή οξείδια, όπως ο κεριανίτης (CeO_2), που περιέχουν σπάνιες γαίες (Morteani and Preinfalk, 1996· Wu et al., 1996) και (5) ως υπολειμματικά ορυκτά που φέρουν σπάνιες γαίες, συμπεριλαμβανομένου του μοναζίτη και του ξενοτίμου (Chi and Tian, 2008). Άλλα φωσφορικά άλατα που φέρουν σπάνιες γαίες όπως ο γορσεϊζίτης, ο ραδοφανής και ο κρανταλλίτης αναφέρονται σε ορισμένα κοιτάσματα (Morteani και Preinfalk, 1996).

Η επεξεργασία και η εξόρυξη των σπανίων γαιών από λατεριτικά κοιτάσματα έχει αποδειχτεί σχετικά απλή και οικονομική, ιδιαίτερα όταν οι σπάνιες γαίες βρίσκονται σε ιοντο-ανταλλάξιμες θέσεις. Οι προσροφημένες σπάνιες γαίες εκπλένονται με ανταλλαγή ιόντων με ανόργανα άλατα σε αραιά διαλύματα ηλεκτρολυτών. Στην πρώτη περίοδο της επεξεργασίας των σπανίων γαιών, η έκπλυση γινόταν με χλωριούχο νάτριο και αργότερα με θεικό αμμώνιο (Chi and Tian, 2008) ή ένα ασθενές οξύ. Στο κοιτάσμα «Τάνταλος», το οποίο αποτελεί ένα κοιτάσμα τύπου προσρόφησης ιόντων, στη Μαδαγασκάρη, οι μεταλλουργικές δοκιμές έκπλυσης με διάλυμα χλωριούχου νατρίου έδειξε ποσοστά ανάκτησης 37-42% και με διάλυμα θεικού αμμωνίου ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) έδειξε ποσοστά ανάκτησης γενικά 59-76% (Gilbertson and Russill, 2013). Στην Κίνα, η πιο πρόσφατη μέθοδος έκπλυσης σπανίων γαιών είναι μια in-situ μέθοδος, όπου τα προϊόντα έκπλυσης εισάγονται στο έδαφος στα ανώτερα μέρη του κοιτάσματος και ανακτώνται σε χαμηλότερα σημεία. Απαιτούνται περίπου 25-30 ημέρες για να ολοκληρωθεί η διαδικασία έκπλυσης. Οι σπάνιες γαίες κατακρημνίζονται από τα προϊόντα αποστράγγισης ως ανθρακικά ή οξαλικά άλατα με προσθήκη διττανθρακικού αμμωνίου ή οξαλικού οξέος (Chi and Tian, 2008). Οι σπάνιες γαίες ως κολλοειδή έχουν ανακτηθεί χρησιμοποιώντας ένα ασθενές οξύ όπως το υδροχλωρικό οξύ (Chi and Tian, 2008).

Ανάλογα με την ορυκτολογία, άλλες λατεριτικές αποθέσεις μπορεί να χρησιμοποιούν όξινη έκπλυση. Το Mt. Weld, ένα άλλο λατεριτικό κοιτάσμα σε παραγωγή, επεξεργάζεται δευτερογενή ορυκτά φωσφορικών σπανίων γαιών με ανάμειξη με θεικό οξύ και πυρόλυση σε περιστροφικό κλίβανο για να σχηματίσει θεικά άλατα σπανίων γαιών. Η εκχύλιση με διαλύτη διαχωρίζει τις σπάνιες γαίες σε ομάδες και στοιχεία τα οποία στη συνέχεια κατακρημνίζονται ως ανθρακικά, υδροξείδια ή οξαλικά άλατα (Lynas Corporation, 2013). Οι διαλύτες δεν προσδιορίζονται στην αναφορά Lynas, τα προϊόντα της καθίζησης μπορεί να είναι τα ίδια όπως για τις αποθέσεις προσρόφησης ιόντων. Οι μεταλλουργικές δοκιμές του λατεριτικού κοιτάσματος καρμπονατίτη Ngulla στην Τανζανία δείχνουν τη χρήση θεικού οξέος για έκπλυση, η οποία έχει ποσοστό ανάκτησης 87%. Δεν εμπλέκεται καμία επεξεργασία

περιστροφικού κλιβάνου για την επεξεργασία του μεταλλεύματος βασθενσίτη πλούσιου σε οξείδιο του σιδήρου (Beazley, 2013).

Συνοψίζοντας για τα λατεριτικά κοιτάσματα, αυτά μπορεί να προέρχονται από πλήθος πρωτογενών λιθολογιών και μπορεί να περιέχουν σημαντικούς όγκους οικονομικών συγκεντρώσεων αλουμινίου, σιδήρου, μαγγανίου, νικελίου, χρυσού, φωσφόρου, νιοβίου και σπανίων γαιών. Οικονομικής σημασίας συγκεντρώσεις τόσο για ελαφρές όσο και βαριές σπάνιες γαίες που βρίσκονται σε λατεριτωμένους γρανίτες, ρυόλιθους και καρμωνατίτες διαφορετικών συστάσεων. Τα μεταμορφωμένα πετρώματα όπως οι σχιστόλιθοι και οι γνεύσιοι ή πυριγενή υπεραλκαλικά πετρώματα όπως οι συηνίτες που παρουσιάζουν ανωμαλία στις σπάνιες γαίες και όταν υπόκεινται λατεριτική αποσάθρωση μπορεί να σχηματίσουν υπεργενή κοιτάσματα σημαντικών συγκεντρώσεων. Σε μικρότερο βαθμό, λόγω της μεγάλης ποικιλίας των μητρικών πετρωμάτων, οι βωξίτες και λατεριτικά αλλοιωμένοι φωσφορίτες μπορεί επίσης να περιέχουν αυξημένες ποσότητες σπανίων γαιών που μπορεί να είναι σε οικονομικές συγκεντρώσεις ή να ανακτώνται ως υποπροϊόν άλλων μεταλλευτικών δραστηριοτήτων. Πολλά λατεριτικά κοιτάσματα σπανίων γαιών είναι στην πραγματικότητα παλαιο-λατερίτες που σχηματίστηκαν κάτω από κλιματολογικές συνθήκες που δεν είναι επί του παρόντος ενεργές στη θέση όπου βρίσκονται. Άλλοι παλαιο-λατερίτες μπορεί να είναι θαμμένοι ή να αναγνωριστούν ως μεταμορφωμένα παλαιο-εδάφη (Cocker 2014).

Κάτω από κλιματολογικές και γεωλογικές συνθήκες που ευνοούν τη λατεριτική αποσάθρωση, οι σπάνιες γαίες μπορούν να κινητοποιηθούν στη ζώνη αποσάθρωσης κοντά στην επιφάνεια, συνήθως στη ζώνη Α στα εδαφικά προφίλ, και να επαναποτεθούν και να συγκεντρωθούν στο βάθος, συνήθως στη ζώνη Β. Η αφθονία των σπανίων γαιών στους λατερίτες εξαρτάται, εν μέρει, από το αρχικό περιεχόμενο σε σπάνιες γαίες στο πέτρωμα ξενιστή. Σε λατερίτες που σχηματίζονται από διαφορετικούς τύπους γρανιτών στην Κίνα, ο εμπλουτισμός σπανίων γαιών μπορεί να περιέχει υψηλότερο ποσοστό ελαφρών σπανίων γαιών, βαριών σπανίων γαιών ή ένα μείγμα και των δύο τύπων σπανίων γαιών (Cocker 2014).

Επίσης, οι βωξίτες που προέρχονται από διαφορετικούς ασβεστόλιθους, βασάλτες, καολινίτες ή συηνίτες μπορεί να περιέχουν διαφορετικές συγκεντρώσεις ή κατανομές σπανίων γαιών. Οι συγκεντρώσεις υπεργενών σπανίων γαιών είναι πιο πιθανό να περιέχουν ποσότητες σπανίων που μπορεί να είναι οικονομικά βιώσιμες όταν οι μητρικές λιθολογίες περιείχαν υψηλές συγκεντρώσεις σπανίων γαιών. Τα λατεριτικά κοιτάσματα σπανίων γαιών έχουν μια σειρά από σημαντικά πλεονεκτήματα έναντι των κοιτασμάτων σκληρών πετρωμάτων που τα καθιστούν πιο πιθανό να αναπτυχθούν. Από όλα τα κοιτάσματα σπανίων γαιών, το Mt. Weld

έχει τις υψηλότερες περιεκτικότητες (grades) και το Ngulla έχει μία από τις υψηλότερες συνολικές ποσότητες, ενώ πολλά από τα κοιτάσματα τύπου ιόντων προσρόφησης έχουν χαμηλότερες ποιότητες και παρόμοιες ποσότητες. Επιπλέον, τα λατεριτικά κοιτάσματα σπανίων γαιών είναι κοντά στην επιφάνεια (γενικά λιγότερο από 100 m) και το μέταλλευμα είναι σχετικά μαλακό, καθιστώντας έτσι τα λατεριτικά κοιτάσματα επιδεκτικά σε επιφανειακή ανοιχτή εξόρυξη (open pit) χαμηλού κόστους (Cocker 2014).

Σε αντίθεση με τα κοιτάσματα σκληρών πετρωμάτων, η ορυκτολογία των λατεριτικών κοιτασμάτων είναι σχετικά απλή. Οι σπάνιες γαίες μπορεί να προσροφηθούν σε αργίλους, οξείδια σιδήρου ή μαγγανίου ή κολλοειδή, και σε άλλα, τα δευτερεύοντα ορυκτά σπανίων γαιών περιλαμβάνουν φωσφορικά άλατα, ανθρακικά και οξείδια. Τα ορυκτά είναι λεπτόκοκκα οπότε δεν υπάρχει η ανάγκη θραύσης. Η εξόρυξη σπανίων γαιών και ο διαχωρισμός μεμονωμένων σπανίων γαιών από αυτά τα δευτερεύοντα ορυκτά που φέρουν σπάνιες γαίες μπορεί να είναι σχετικά απλή και φθηνή σε σύγκριση με τα πρωτογενή ορυκτά σε κοιτάσματα σκληρών πετρωμάτων. Ο υπεργενής εμπλουτισμός εμφανίσεων σπανίων γαιών χαμηλότερης ποιότητας μπορεί να οδηγήσει σε μεγάλο αριθμό μη αναγνωρισμένων κοιτασμάτων σπανίων γαιών που είναι οικονομικά εκμεταλλεύσιμες και πιο διαδεδομένες από ό,τι είναι σήμερα γνωστό. Αυτό μπορεί να οδηγήσει στην ανακάλυψη ότι οι παγκόσμιοι λατεριτικοί πόροι σπανίων γαιών μπορεί να είναι πολύ μεγαλύτεροι από ό,τι αναγνωρίζεται σήμερα. Τα ευρέως διαδεδομένα και μη αναγνωρισμένα κοιτάσματα σπανίων γαιών αυτού του τύπου μπορούν να αντιπροσωπεύουν σημαντικούς στόχους για τον τομέα της εξερεύνησης και της εξόρυξης (Cocker 2014).

Η Νέα Καληδονία (νησιωτικό κράτος του Ειρηνικού) κατέχει περίπου το 8% των παγκοσμίων αποθεμάτων νικελίου και είναι 5^η χώρα στον κόσμο σε παραγωγή. Το ένα τρίτο της Νέας Καληδονίας καλύπτεται από υπερβασικά πετρώματα, τα οποία υπέστησαν αποσάθρωση από το Άνω Μειόκαινο. Από τη βάση μέχρι την κορυφή, το προφίλ της αποσάθρωσης αποτελείται από έναν ορίζοντα σαπρόλιθου ή σαπρολίτη, έναν λειμωνιτικό ορίζοντα και σιδηρούχο κάλυμμα στην κορυφή. Τα υπεργενή κοιτάσματα μεταλλεύματος νικελίου αντιστοιχούν στο ένυδρο μέταλλευμα πυριτικού τύπου Mg-Ni και στο μέταλλευμα τύπου οξειδίου ανάλογα με την κύρια ορυκτή φάση που φέρει νικέλιο, αντίστοιχα που εκμεταλλεύονται εντός του σαπρολιτικού και στη βάση του λειμωνιτικού ορίζοντα (Εικόνα 2) (Iseppi et al. 2018).

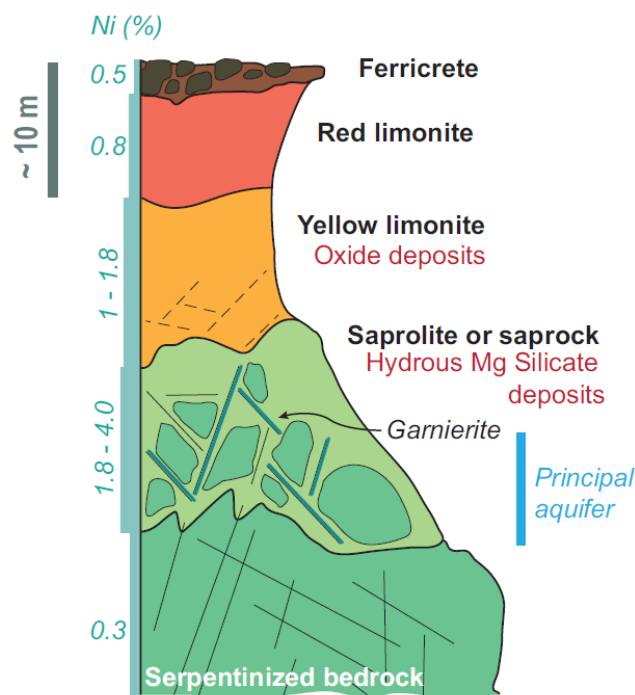
Η αποσάθρωση των υπερβασικών πετρωμάτων ευνοείται από θερμό και υγρό τροπικό κλίμα που οδηγεί στη διάλυση του περιδοτίτη. Η αποσάθρωση του περιδοτίτη αφήνει ένα

σημαντικό υπόλειμμα, το οποίο συνιστά ένα παχύ υπολειμματικό λατεριτικό μανδύα. Εξαιτίας ενός δικτύου διακλάσεων το μετεωρικό νερό μπορεί να κατεισδύσει σε, κατά τα άλλα αδιαπέρατα πετρώματα όπως ο αναλλοίωτος περιδοτίτης. Η υδρόλυση των πυριτικών ορυκτών με Fe-Mg (ολιβίνης, ορθοπυρόξено και σερπεντίνη) επιτρέπει την έκπλυση του μαγνησίου και του πυριτίου, ενώ λιγότερο ευκίνητα στοιχεία (Fe, Mn, Cr, Ni, Co) παραμένουν στα υπολειμματικά ορυκτά (χρωμίτης) ή επανασυνδυάζονται σε νεοσχηματισθήσες ορυκτές φάσεις (ένυδρα πυριτικά ορυκτά του Mg, οξυ-υδροξείδια του Fe, οξείδια του Mn ή Co και άλλα). Το νικέλιο απελευθερώνεται από τη διάλυση του ολιβίνης και μπορεί να ενσωματωθεί στο πλέγμα ή να προσροφηθεί μερικώς στην επιφάνεια του σερπεντίνης (Iseppi et al. 2018).

Τυπικά το προφίλ της αποσάθρωσης στην Νέα Καληδονία αποτελείται από τη βάση μέχρι την κορυφή από τέσσερις ορίζοντες. 1) Σαπρόλιθης που σχηματίζεται σε κερματισμένο και μερικώς αποσαθρωμένο περιδοτίτη, ονομάζεται σαπρόλιθος όταν έχει υποστεί λιγότερο από 20% αποσάθρωση. 2) κίτρινος λειμωνίτης, στον οποίο ο ιστός του μητρικού πετρώματος παραμένει αναγνωρίσιμος 3) κόκκινος λειμωνίτης, στον οποίο ο ιστός εξαφανίζεται όπου ο γκαιτίτης σταδιακά αντικαθίσταται από αιματίτη και 4) κοκκώδη (πισσολιθικό) ορίζοντα και ένα σκληρότερο σιδηρούν κάλυμμα σε ολόκληρο το προφίλ (Iseppi et al. 2018). Οι ορίζοντες 1 και 2 περιλαμβάνουν τα κύρια ορυκτά του Ni και ανάλογα με τη σχετική ποσότητα σαπρόλιθου/σαπρόλιθης και κίτρινου λειμωνίτη, σχηματίζουν δύο διαφορετικούς τύπους που μπορεί να συνυπάρχουν στο ίδιο κοίτασμα. Ο σαπρόλιθος φιλοξενεί τον ένυδρο Ni-Mg πυριτικό τύπο μεταλλεύματος, ενώ ο κίτρινος λειμωνίτης φιλοξενεί το οξειδωμένο μέταλλευμα (Εικόνα 2) (Iseppi et al. 2018).

Στο ένυδρο πυριτικό μέταλλευμα Ni-Mg, το νικέλιο που εκπλένεται από τον περιδοτίτη ανασυνδυάζεται με Si και Mg για να σχηματίσει ένα μίγμα κακώς κρυσταλλωμένο πυριτικών ορυκτών της ομάδας του σερπεντίνης, τάλκη ή σεπιόλιθου, στο οποίο θα πρέπει να προστεθούν ομάδες χλωρίτη και σμεκτίτη. Τα συσσωματώματα πυριτικών ορυκτών που κυριαρχούνται από Ni, που ανακαλύφθηκε για πρώτη φορά στη Νέα Καληδονία από τον Garnier (1867), ονομάζεται γαρνιεριίτης ενώ το πυριτικό που κυριαρχείται από Mg αναφέρεται ως deweylite. Και τα δύο είδη αποτίθενται κατά προτίμηση σε ανοιχτούς χώρους πληρώνοντας ρωγμές και επιφάνειες θραύσης στο σαπρόλιθο. Στο μέταλλευμα οξειδίων, το νικέλιο μπορεί να ενσωματωθεί μέσω αντικατάστασης του σιδήρου ή να προσροφηθεί από ορυκτά γκαιτίτη στον λειμωνιτικό ορίζοντα. Το νικέλιο στον κόκκινο λειμωνίτη και το σιδηρούν κάλυμμα δεν είναι οικονομικά εκμεταλλεύσιμο προς το παρόν και δεν περιλαμβάνεται ως μέρος του ορυκτού πόρου (Iseppi et al. 2018).

Στη Νέα Καληδονία, οι δύο τύποι μεταλλεύματος μπορεί να συνυπάρχουν σε ορισμένα κοιτάσματα, αλλά το πυριτικό μέταλλευμα είναι κυρίαρχο στις κλιτύς της δυτικής ακτής και στις υψηλές περιοχές του βόρειου τμήματος του Massif du Sud, ενώ ο τύπος οξειδίου σχηματίζει μεγάλα κοιτάσματα μεταλλευμάτων στα πεδινά της Massif du Sud. Η αλληλεπίδραση της αποσάθρωσης και του δικτύου ρωγμών οδηγεί σε υψηλή μεταβλητότητα της μορφολογίας του πετρώματος και του πάχους των προφίλ διάβρωσης και στη συνολική πολυπλοκότητα των μεταλλευμάτων (Iseppi et al. 2018).



Εικόνα 2: Τυπικό προφίλ αποσάθρωσης πάνω από τα υπερβασικά πετρώματα της Νέας Καληδονίας (Iseppi et al. 2018).

3.1.3 «Μη θειούχα» μεταλλεύματα Zn

Τα υπεργενή κοιτάσματα «μη θειούχου» ψευδαργύρου δημιουργούνται μέσω οξείδωσης θειούχων και μη θειούχων κοιτασμάτων ψευδαργύρου. Είναι ο πιο κοινός τύπος κοιτασμάτων ψευδαργύρου και έχουν παγκόσμια κατανομή. Τα περισσότερα υπεργενή κοιτάσματα «μη θειούχων» εμφανίζονται σε ανθρακικά πετρώματα ξενιστές λόγω της υψηλής αντιδραστικότητας των ανθρακικών ορυκτών με όξινα, οξειδωμένα, πλούσια σε ψευδάργυρο ρευστά που προέρχονται από τη διάσπαση σωμάτων πλούσιων σε σφαλερίτη. Η πλειονότητα των υπεργενών κοιτασμάτων είναι είτε τύπου κοιλάδας του Μισισιπή (Mississippi Valley Type, MVT) είτε τύπου υψηλής θερμοκρασίας, αντικατάστασης ανθρακικών πετρωμάτων, αν και τα υπεργενή κοιτάσματα μπορεί να σχηματιστούν από μια ποικιλία κοιτασμάτων πλούσιων

σε σφαλερίτη. Η ορυκτολογία των υπεργενών κοιτασμάτων «μη θειούχου» ψευδαργύρου ποικίλλει σημαντικά και μπορεί να είναι σχετικά απλή ή πολύπλοκη. Τα κύρια ορυκτά που φέρουν ψευδάργυρο και σχηματίζουν τέτοια κοιτάσματα είναι γενικά ο σμιθσονίτης, ο ημιμορφίτης, ο υδροζινκίτης και ο σαυκονίτης. Στους 25°C και ουδέτερο pH, συνθήκες τυπικές σε περιβάλλον αποσάθρωσης, ο σμιθσονίτης είναι το λιγότερο διαλυτό από αυτά τα ορυκτά. Αυτό το γεγονός εξηγεί ότι ο σμιθσονίτης είναι το κυρίαρχο ορυκτό στα περισσότερα υπεργενή κοιτάσματα (Hitzman et al. 2003).

Τα «μη θειούχα» κοιτάσματα ψευδαργύρου τύπου άμεσης αντικατάστασης είναι ουσιαστικά πλούσια σε ψευδάργυρο καλύμματα (gossans) όπου ο σμιθσονίτης και ο ημιμορφίτης αντικαθιστούν τον σφαλερίτη. Πολλά θειούχα κοιτάσματα ψευδαργύρου περιείχαν αρχικά γαληνίτη και σουλφίδια χαλκού-σιδήρου. Καθώς αυτά τα ορυκτά οξειδώνονται, μπορούν να αντικατασταθούν από ανθρακικά, οξείδια και χαλκοσίνη. Ως αποτέλεσμα, τα υπεργενή κοιτάσματα άμεσης αντικατάστασης τείνουν να είναι ορυκτολογικά και μεταλλουργικά πολύπλοκα και περιέχουν μια μεγάλη ποικιλία από οξείδια, πυριτικά και ανθρακικά ορυκτά (Hitzman et al. 2003).

Τα κοιτάσματα άμεσης αντικατάστασης σχηματίζονται από την οξείδωση τόσο των κοιτασμάτων τύπου κοιλάδας του Μισισσιππή (MVT) όσο και των κοιτασμάτων ανθρακικής αντικατάστασης. Τα κοιτάσματα που προέρχονται από κοιτάσματα τύπου κοιλάδας του Μισισσιππή τείνουν να είναι ορυκτολογικά απλά και κυριαρχούνται από τον σμιθσονίτη, τον ημιμορφίτη και τον υδροζινκίτη. Τα κοιτάσματα που σχηματίζονται από κοιτάσματα υψηλής θερμοκρασίας τύπου ανθρακικής αντικατάστασης είναι συνήθως πιο σύνθετα ορυκτολογικά λόγω των άλλων μετάλλων που υπάρχουν σε αυτά τα κοιτάσματα. Τέτοια κοιτάσματα άμεσης αντικατάστασης συχνά περιέχουν ορυκτά ψευδαργύρου πλούσια σε μαγγάνιο, όπως ετερολίτη και υδροετερολίτη και ανθρακικά άλατα του χαλκού, καθώς και σμιθσονίτη, ημιμορφίτη, υδροζινκίτη και σύνθετα ορυκτά αρσενικού. Τα πλούσια σε σουλφίδια του σιδήρου κοιτάσματα ψευδαργύρου τείνουν να παράγουν αρκετά οξέα κατά τη διάρκεια της αποσάθρωσης ώστε να γίνεται πλήρης έκπλυση του ψευδαργύρου από το περιβάλλον κοντά στην επιφάνεια. Για παράδειγμα, το κοιτάσμα Lady Loretta στην Αυστραλία είναι πλήρως οξειδωμένο σε βάθος 100 m και, παρόλο που οι πρωτογενείς περιεκτικότητες στη ζώνη σουλφιδίων είναι υψηλές (περίπου 18% ψευδάργυρος και 7% μόλυβδος), το κάλυμμα (gossan) και η οξειδωμένη ζώνη δείχνουν πλήρη αφαίρεση του ψευδαργύρου. Στα σουλφίδια σε αυτό το κοιτάσμα κυριαρχεί ο σιδηροπυρίτης, ο οποίος αποτελεί περισσότερο από το 50% του μεταλλεύματος κατ' όγκο. Το H₂SO₄ που παράγεται από την οξείδωση του σιδηροπυρίτη, μαζί

με το Fe^{3+} ως οξειδωτικό, επιτρέπει την πλήρη απομάκρυνση του ψευδαργύρου. Μια τέτοια πλήρης έκπλυση έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό ενός ιασπεροειδούς καλύμματος με κοιλότητες (vuggy jasperoid gossan) με οξείδια σιδήρου, λιθάργυρο και κερουσίτη και σε μικρότερο βαθμό πλουμπογιαροσίτη, ημιμορφίτη και ανθρακικά ορυκτά του χαλκού. Σε εξαιρετικά ξηρά κλίματα, όπως αυτά στη Ναμίμπια (κοίτασμα Tsumeb) και στο Μαρόκο, ο βιλλεμίτης είναι ένα κοινό επουσιώδες ορυκτό σε καλά ανεπτυγμένα προφίλ έκπλυσης. Σε βαθιές περιοχές, ώριμων αποσαθρωμένων συνθηκών, υπολειμματικές αποθέσεις μολύβδου με στείρα πυριτικής αργίλου μπορεί να σχηματιστούν με τη μείωση της επιφάνειας του εδάφους και ουσιαστικά την πλήρη απομάκρυνση του ψευδαργύρου από το σύστημα. Το κοίτασμα κερουσίτη-αγγλεσίτη «Magellan» στην Αυστραλία (8,5 Mt σε 7,1% Pb) είναι ένα παράδειγμα αυτής της διαδικασίας (Hitzman et al. 2003).

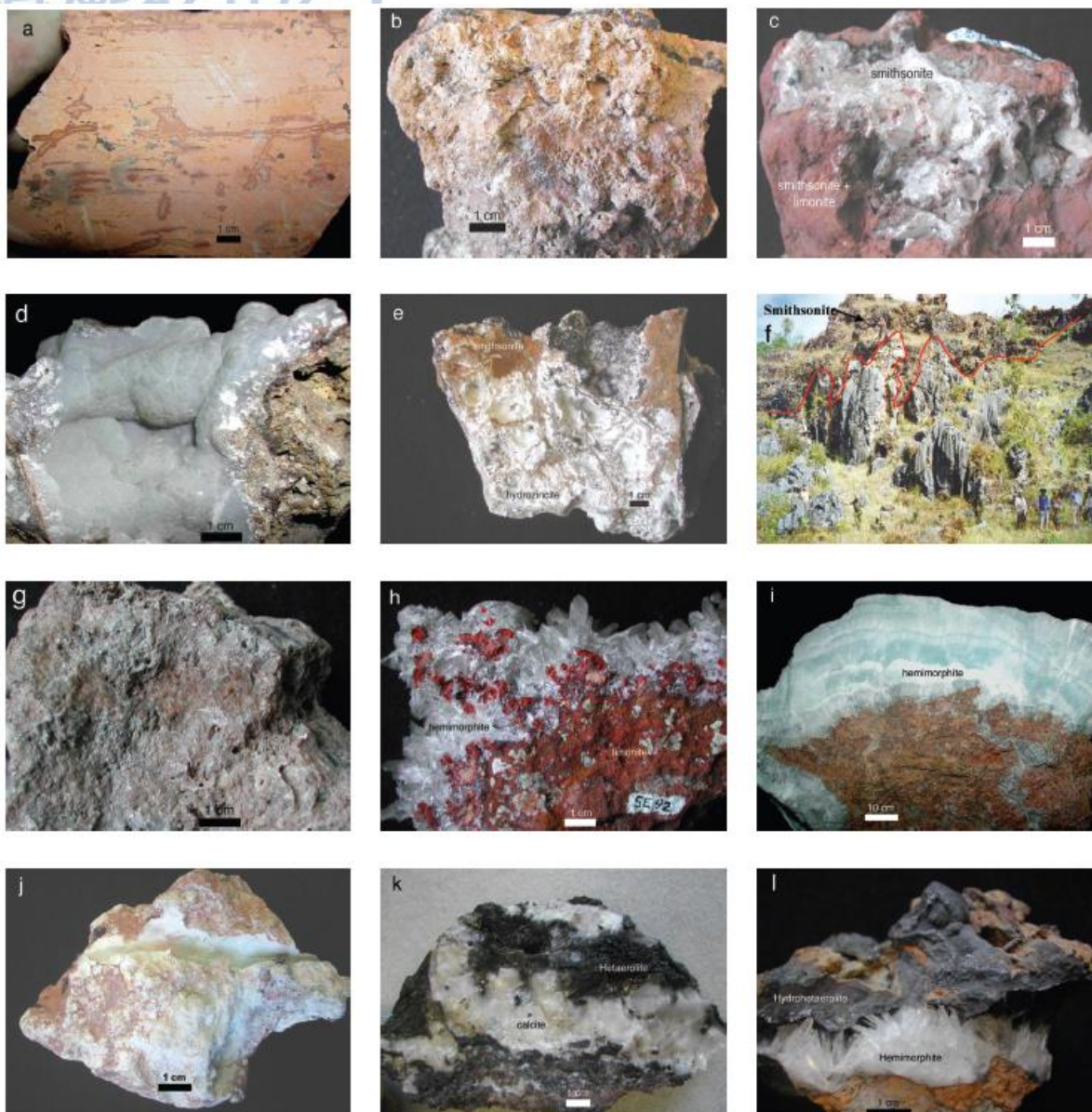
Τα υπεργενή κοιτάσματα ψευδαργύρου αντικατάστασης των πετρωμάτων των τοιχωμάτων (wall-rock) σχηματίζονται δίπλα και κάτω από την κλίση ροής του υπόγειου νερού από το αρχικό θειούχο σώμα του κοιτάσματος και τις σχετικές εναποθέσεις άμεσης αντικατάστασης. Καθώς τα θειούχα σώματα οξειδώνονται προοδευτικά, τα όξινα υπόγεια ύδατα που περιέχουν ψευδάργυρο μεταναστεύουν στο ασβεστολιθικό πέτρωμα του τοιχώματος όπου αντιδρούν και αποθέτουν ανθρακικό ψευδάργυρο. Έτσι, πολλά κοιτάσματα αντικατάστασης πετρωμάτων στα τοιχώματα συνδέονται με αποθέσεις άμεσης αντικατάστασης, αν και σε πολλές περιπτώσεις το αρχικό θειούχο σώμα έχει εκπλυθεί πλήρως από ψευδάργυρο και, σε ορισμένες περιπτώσεις, έχει αφαιρεθεί εντελώς από τη διάβρωση (Hitzman et al. 2003). Η πλήρης έκπλυση ψευδαργύρου από ένα θειούχο σώμα ευνοείται από υψηλή έως μέτρια περιεκτικότητα σε θειούχο σίδηρο του αρχικού θειούχου σώματος. Ο σχηματισμός μιας αποθέσεως αντικατάστασης των πετρωμάτων των τοιχωμάτων (wall-rock) ευνοείται επίσης από την τεκτονική ανύψωση της αποθέσεως και/ή την κάθοδο του υδροφόρου ορίζοντα και από μια διαπερατή βραχώδη μάζα, η οποία ενισχύει τη μεταφορά ρευστών που φέρουν ψευδάργυρο έξω από την αρχική απόθεση σουλφιδίων. Λόγω των διαφορετικών διαλυτοτήτων μετάλλων, η διαδικασία της διάλυσης, της μεταφοράς και της επαναπόθεσης διαχωρίζει τον ψευδάργυρο από τον μολύβδο, τον χαλκό, τον άργυρο και τον σίδηρο (Sangameshwar and Barnes, 1983). Ως αποτέλεσμα, τα κοιτάσματα αντικατάστασης των πετρωμάτων στα τοιχώματα έχουν συνήθως πολύ απλούστερη ορυκτολογία από τα κοιτάσματα άμεσης αντικατάστασης (Hitzman et al. 2003).

Επιπλέον, η υψηλή αντιδραστικότητα των πετρωμάτων των παρακείμενων τοιχωμάτων μπορεί επίσης να οδηγήσει σε συγκέντρωση ψευδαργύρου σε πολύ υψηλότερα ποσοστά από

ό,τι στα περισσότερα κοιτάσματα άμεσης αντικατάστασης. Έτσι, τα κοιτάσματα αντικατάστασης πετρωμάτων των τοιχωμάτων αποτελούν ελκυστικούς οικονομικούς στόχους. Τα αποθέματα αντικατάστασης πετρωμάτων που προέρχονται από κοιτάσματα τύπου κοιλάδας του Μισισσιπή (MVT) περιέχουν συνήθως σμιθσονίτη και μινρεκορδίτη, ενώ αυτά που προέρχονται από αντικαταστάσεις υψηλής θερμοκρασίας πυριτικών και γενικά πλούσιων σε μαγγάνιο θειούχων ανθρακίων σωμάτων αποτελούνται συχνά από σιδηρούχο σμιθσονίτη με μινρεκορδίτη και μαγγανοσιδηρίτη. Οι αποθέσεις αντικατάστασης πετρωμάτων των τοιχωμάτων εμφανίζουν συνήθως συμπαγείς έως ομόκεντρες ζωνώδεις υφές. Αυτά τα κοιτάσματα είναι γενικά λευκά έως καφεκίτρινα ή, εάν τα πρωτογενή κοιτάσματα ήταν πλούσια σε σίδηρο ή μαγγάνιο, καφέ έως καστανοκίτρινο (Hitzman et al. 2003).

Η οξείδωση και η έκπλυση που λαμβάνει χώρα σε περισσότερα από ένα στάδιο, παρόμοια με αυτή που παρατηρείται σε ορισμένα περιβάλλοντα πορφυριτικού χαλκού, μπορεί να συμβεί σε σώματα αντικατάστασης πετρωμάτων των τοιχωμάτων. Η δευτερογενής έκπλυση συμπαγών σωμάτων σμιθσονίτη έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό πορώδους καφέ έως κοκκινωπού σμιθσονίτη με εγκλείσματα ημιμορφίτη. Είναι σημαντικό η αλλαγή χρώματος να οφείλεται στην ενσωμάτωση πρόσθετων οξειδίων σιδήρου με τα ορυκτά του οξειδίου του ψευδαργύρου. Με περαιτέρω έκπλυση, το αρχικό σώμα σμιθσονίτη μετατρέπεται σε μεγάλο βαθμό σε ένα μείγμα ημιμορφίτη, σαυκονίτη, οξειδίων σιδήρου που κυριαρχούνται από αιματίτη ή γκαιτίτη και πυριτικά ορυκτά (χαλκηδόνιο) με αιματίτη, το οποίο μπορεί περαιτέρω να εκπλυθεί σε στείρο πυριτικό πέτρωμα γκαιτίτη - χαλκηδόνιου. Η ποσότητα των πυριτικών ορυκτών και των οξειδίων του σιδήρου που υπάρχουν σε αυτά τα σώματα εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη σύνθεση των πετρωμάτων ξενιστών (καθαρά ανθρακικά πετρώματα σε σύγκριση με ανθρακικά πετρώματα με προσμείξεις ή ανθρακικά πετρώματα σε εναλλαγές με πυριτικά κλαστικά πετρώματα), την αφθονία σουλφιδίων σιδήρου στον πρωτόλιθο (και τα υπολείμματα FeS_x στη ζώνη πρώτου κύκλου οξείδωσης) και την αναλογία του συνολικού FeS_x προς $(Zn + Pb + Cu)S_x$ στον πρωτόλιθο (Hitzman et al. 2003).

Η οξείδωση και η έκπλυση που λαμβάνει χώρα σε περισσότερα από ένα στάδιο, μπορεί να ενισχύσουν τον διαχωρισμό των μετάλλων. Ο μόλυβδος, ο χαλκός, ο σίδηρος και ο άργυρος παραμένουν πιο κοντά στο αρχικό θειούχο σώμα, ενώ ο ψευδάργυρος μεταναστεύει για να σχηματίσει σχεδόν μονόμικτες ζώνες κάτω από την κλίση της ροής του υπόγειου νερού (Sangameshwar and Barnes, 1983) (Εικόνα 3).



Εικόνα 3: Παραδείγματα μεταλλοφορίας μη θειούχου ψευδαργύρου (Hitzman et al. 2003)

Παραδείγματα αποθέσεων (κυρίως) αντικατάστασης πετρωμάτων των τοιχωμάτων περιλαμβάνουν υπεργενή κοιτάσματα της περιοχής Tintic στην Utah των Η.Π.Α, της περιοχής Leadville του Colorado, το κοιτάσμα Sierra Mojada στο Μεξικό, πολλά από τα «μη θειούχα» κοιτάσματα ψευδαργύρου της Σαρδινίας, το κοιτάσμα Hammam N'Baïls της Αλγερίας, πολλά από τα «μη θειούχα» κοιτάσματα ψευδαργύρου της κεντρικής Τουρκίας, τα κοιτάσματα Λαυρίου και Θάσου στις Ελλάδας, το κοιτάσμα Jabali της Υεμένης, το κοιτάσμα Kuh-e-Surmeh του Ιράν, το κοιτάσμα Padaeng της Ταϊλάνδης, το κοιτάσμα Long Keng της Μιανμάρ και το κοιτάσμα Skorpion της Ναμίμπια (Hitzman et al. 2003).

Τα υπολειμματικά μη θειούχα ορυκτά ψευδαργύρου με πλήρωση karst που μεταφέρθηκαν μηχανικά ή/και χημικά (από ένα συμβάν υπεργενούς εμπλουτισμού πρώτου κύκλου) σε καρστικές κοιλότητες ή σε συστήματα σπηλαίων που σχηματίστηκαν ως επιφάνεια γης μειώθηκαν από την αποσάθρωση. Τέτοιες αποθέσεις βρίσκονται σε ανυψωμένες περιοχές σε υγρά τροπικά κλίματα όπου η οξείδωση των θειούχων σωμάτων έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό όξινων, οξειδωμένων διαλυμάτων που βοηθούν στην προώθηση της καρστικής ανάπτυξης. Η χημική αποσάθρωση έχει ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό καρστικών πύργων και την ταχεία μείωση της επιφάνειας του εδάφους. Συνθήκες χαμηλού pH ικανές να σχηματίσουν τέτοιες αποθέσεις θα πρέπει επίσης να βρεθούν σε εύκρατα, εποχιακά κλίματα με εναλλασσόμενους υγρούς και ξηρούς κύκλους (Hitzman et al. 2003).

Σε περιοχές με υψηλές βροχοπτώσεις, ο ψευδάργυρος διαχωρίζεται σχετικά γρήγορα από άλλα μέταλλα και μπορεί να σχηματίσει υψηλής ποιότητας συσσωρεύσεις σμιθσονίτη μέσα στις καρστικές κοιλότητες. Η επαναλαμβανόμενη έκπλυση του σμιθσονίτη και ο ταυτόχρονος σχηματισμός υδροζινκίτη μπορεί να οδηγήσει σε καθοδική μετανάστευση διαδοχικών προφίλ υπεργενούς ψευδαργύρου σε καταβόθρες και συστήματα σπηλαίων. Η κατάρρευση της καταβόθρας μπορεί επίσης να οδηγήσει σε μηχανική συγκέντρωση σμιθσονίτη, συχνά σε μια μάζα υδροζινκίτη. Κολλουβιακές αποθέσεις μπορεί επίσης να εμφανιστούν με μεταφορά κατωφερών υπολειμματικού υλικού επιφάνειας. Οι αποθέσεις όπου η υπολειμματική συσσώρευση και η καρστική πλήρωση είναι η κυρίαρχη διεργασία τείνουν να είναι μικρού μεγέθους και εξαιρετικά ακανόνιστες στη γεωμετρία. Ωστόσο, οι περιεκτικότητες μπορεί να είναι πολύ υψηλές. Έτσι, πολλά υπολειμματικά κοιτάσματα και κοιτάσματα καρστικής πλήρωσης μπορεί να είναι ελκυστικά για εξόρυξη μικρής κλίμακας αλλά όχι κατάλληλα για εξορυκτικές εργασίες μεγάλης κλίμακας. Τα κοιτάσματα ορυκτών με καρστικά χαρακτηριστικά μπορεί επίσης να αποτελούν σημαντικό συστατικό ορισμένων κοιτασμάτων αντικατάστασης πετρωμάτων των τοιχωμάτων. Ένα παράδειγμα είναι το κοιτάσμα Padaeng της Ταϊλάνδης, το οποίο περιέχει μεγάλες ζώνες αντικατάστασης πετρωμάτων ημιμορφίτη και σμιθσονίτη και σημαντικές αποθέσεις ημιμορφίτη σε ακανόνιστες καρστικές ζώνες που εκτείνονται σε βάθος 80 m κάτω από την κύρια ενδιαστρωματωμένη ζώνη ορυκτών (Hitzman et al. 2003).

Καλά ανεπτυγμένα μη θειούχα κοιτάσματα σχηματίζονται εκεί όπου μια σημαντική ποσότητα σφαλερίτη έχει υποστεί βαθιά αποσάθρωση και τα προκύπτοντα πλούσια σε ψευδάργυρο υπόγεια ύδατα έχουν μεταφερθεί από το προηγούμενο θειούχο σώμα και επικεντρώνονται σε πετρώματα που φέρουν ανθρακικά, σχηματίζοντας αποθέσεις

αντικατάστασης πετρωμάτων. Οποιαδήποτε περιοχή θειούχου ψευδαργύρου με πετρώματα που φέρουν ανθρακικά άλατα που έχουν υποστεί γεωχημικά ώριμη αποσάθρωση σε ημίξηρες έως μουσωνικές κλιματολογικές συνθήκες και συνακόλουθη τεκτονική ανύψωση ή/και υποβάθμιση του υδροφόρου ορίζοντα είναι πιθανή για υπεργενή μη θειούχου αποθέματα ψευδαργύρου. Τα μεγάλα κοιτάσματα υψηλής ποιότητας ευνοούνται από πρωτογενή κοιτάσματα με θειούχα σώματα με γεωχημικά σημαντική ικανότητα παραγωγής οξέος, περιορισμένη ικανότητα εξουδετέρωσης οξέος και ενισχυμένη διαπερατότητα. Τέτοιες αποθέσεις απαιτούν ανθρακικά πετρώματα ξενιστές που έχουν τοπική διαπερατότητα που επιτρέπει την εστίαση των πλούσιων σε ψευδάργυρο υπόγειων υδάτων. Η ανακάλυψη των υπεργενών κοιτασμάτων ψευδαργύρου θα εξαρτηθεί σε μεγάλο βαθμό από την αναγνώριση των υπεργενών ορυκτών ψευδαργύρου (Hitzman et al. 2003).

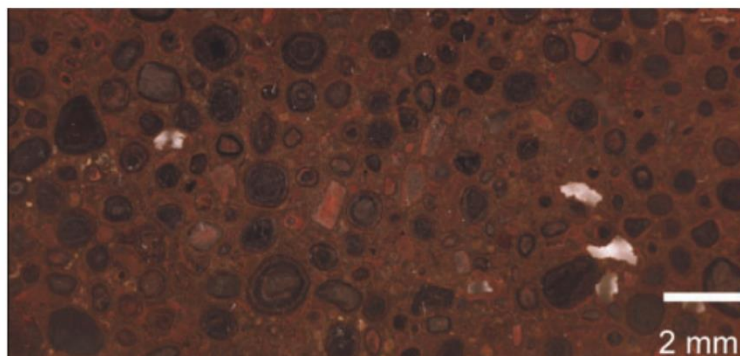
3.1.4 CIDs (Channel iron deposits)

Ο γενικός όρος CID περιλαμβάνει τον σχηματισμό Robe (προηγουμένως γνωστός ως Robe Pisolite, συμπεριλαμβανομένου του κοιτάσματος Mesa J), τον σχηματισμό Marillana, (συμπεριλαμβανομένων των κοιτασμάτων Yandi), τον σχηματισμό Poondano της βόρειας Pilbara και τις δευτερεύουσες αποθέσεις του Yilgarn Craton, όλα στη Δυτική Αυστραλία και τα λιγότερο γνωστά ποτάμια έως λιμναία κοιτάσματα του Καζακστάν (Ramanaidou et al., 2010).

Οι εναποθέσεις σιδήρου σε κοίτες (Channel iron deposits, CID) καταλαμβάνουν μακροχρόνιες παλαιοκοίτες σε μια ώριμη επιφάνεια που περιλαμβάνει Προκάμβρια πετρώματα και σιδηρούχες Παλαιογενείς προσχώσεις. Τα κοιτάσματα σιδήρου των κοιτών έχουν γενικά πλάτος μικρότερο από ένα χιλιόμετρο (έως 5 km) με διατηρημένο πάχος που κυμαίνεται τώρα από 1 έως σπάνια πάνω από 100 m (Ramanaidou et al., 2010). Η παλαιοκοίτη Robe είναι η μακρύτερη που περιέχει CID εν μέρει και διατηρείται σε απόσταση 150 km. Στην κοιλάδα Robe, τα CIDs διατηρούνται συχνά σε μια ανεστραμμένη τοπογραφία ως υπολείμματα στο κέντρο των παλαιοκοιτών. Σε άλλες περιπτώσεις, τα CID εφάπτονται στο περιθώριο των παλαιοκοιτών. Μια ποικιλία φάσεων μπορεί να βρεθεί στα CID - κοκκώδης με τοπικό ενδο-δημιουργούμενο κροκαλοπαγές, στρωματώδεις και αλλοιωμένους τύπους: κογχοειδείς, εκπλυμένους και επιφανειακούς τύπους. Οι κοκκώδεις φάσεις είναι ο μόνος τύπος που τυπικά πληροί τις προδιαγραφές που πρέπει ώστε να θεωρηθεί κοιτάσμα (Ramanaidou et al., 2010). Ένα τμήμα του σχηματισμού Marillana περιλαμβάνει τυπικά από κάτω προς τα πάνω: ένα κροκαλοπαγές βάσης και μια αργιλική ζώνη βάσης (Munjina Member), κατώτερο ή βασικό

CID και ανώτερο ή κύριο CID (Barimunya Member) (Ramanaidou et al., 2003). Ο Σχηματισμός Robe παρουσιάζει παρόμοια γενικά χαρακτηριστικά.

Τα κοιτάσματα σιδήρου των κοιτών στην περιοχή Hamersley της Δυτικής Αυστραλίας αποτελούνται από τους πλούσιους σε σίδηρο κλαστικούς ορίζοντες των κοιτών του Μειόκαινου (Ramanaidou et al., 2003). Τα κοκκώδη συστατικά τους περιλαμβάνουν πολύ σπάνια λιθικά θραύσματα, αλλά περιέχουν άφθονα διαγνωστικά σιδηροποιημένα θραύσματα ξύλου. Το κοκκώδες υλικό κυμαίνεται από χονδρόκοκκη άμμο έως λεπτόκοκκο χαλίκι (συνήθως 1-10 mm) και περιλαμβάνει ποικίλες αναλογίες πελοειδών (θραύσματα λεπτόκοκκου έως ιλυώδους δομικού γκαϊτίτη), σφαιροειδή [ωοειδή (<2 mm) και πισσοειδή (2-10 mm) - στρογγυλεμένα σιδηρούχα σωματίδια που αποτελούνται από πυρήνα που περιβάλλεται από γκαϊτιτικό φλοιό] (Εικόνα 4) και θραύσματα απολιθωμένου ξύλου. Οι πυρήνες ποικίλλουν ευρέως μεταξύ σχεδόν τέλειων σφαιρών και ακανόνιστων σχημάτων. Οι πυρήνες είναι είτε απλοί είτε σύνθετοι. Ένας τυπικός πυρήνας έχει ένα πρωτεύον κέντρο (πυρήνα) με μια σειρά στρωμάτων που σχηματίζουν ένα ενιαίο συνεκτικό σωματίδιο. Κενομαγνητίτης -μαγκαιμίτης διαχέεται τυχαία μέσα στα πελοειδή, περιστασιακά στους πυρήνες και συχνά κατά μήκος των ορίων του στρώματος και των ρωγμών. Μια πορώδης, διακλαδωτή γκαϊτική μάζα με πλήρωση δευτερεύοντα γκαϊτίτη και πυριτίου, περικλείει και συμπαγοποιεί τους κόκκους (Ramanaidou et al., 2010).



Εικόνα 4: CID ωοειδής ιστός σε λεπτή στιλπνή τομή (Ramanaidou et al., 2010).

Πολυάριθμες μικροανάλυσεις των CIDs έδειξαν ότι το αλουμίνιο (Al) και το πυρίτιο (Si) αυξάνονται από τους αιματιτικούς πυρήνες στη μάζα και στη συνέχεια στον φλοιό. Στα κοιτάσματα Robe Valley, η περιεκτικότητα σε Al στους πυρήνες κυμαίνεται από 0,5 έως 2,8% ενώ στα κοιτάσματα Yandi, το Al κυμαίνεται από 0,2 έως 0,7%. Η περιεκτικότητα σε Al στον φλοιό είναι είτε διπλάσια (Robe CID) είτε τριπλάσια (Yandi CID) από την περιεκτικότητα σε Al του πυρήνα (Ramanaidou et al., 2010).

3.2 Διεργασίες χημικής αποσάθρωσης

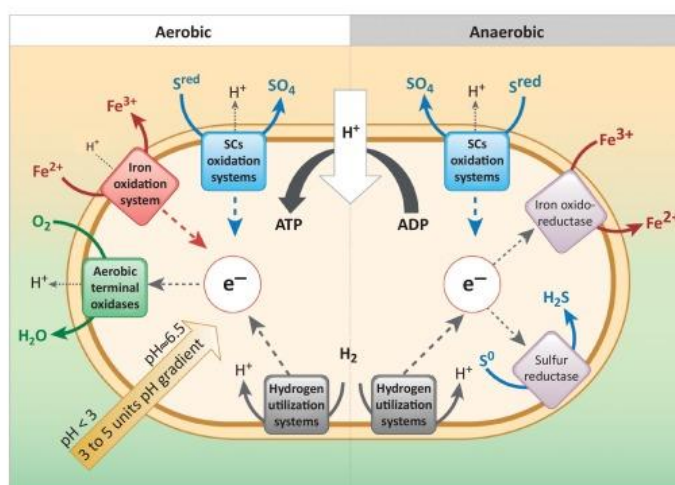
Οι αποθέσεις που προκύπτουν από την υπεργενή εξαλλοίωση στη ζώνη οξείδωσης αποκαλούνται οξειδωμένο μέταλλευμα (orecrites) και δημιουργούν ένα σκληρό κάλυμμα αποτελούμενο από διαφορετικά ορυκτά που προκύπτουν από την οξείδωση (Dill et al. 2013a). Τα καλύμματα αυτά μπορούν να κατηγοριοποιηθούν με βάση τα ορυκτά συστατικά τους σε όξινα καλύμματα (oxicrites) (οξειδία και ένυδρα ορυκτά), ανθρακικά καλύμματα (carbonate) (ανθρακικά άλατα), πυριτικά καλύμματα (silicacrites) (πυριτικά ορυκτά), καλύμματα με αλογονίδια (halcrites) (αλογονίδια του Cl, I, F και Br), καλύμματα θεικών αλάτων (sulcrites) (θειικά άλατα συν θειικά φωσφορικά αργιλικά ορυκτά) καλύμματα φωσφορικών αλάτων (phoscrites), καλύμματα ορυκτών του αρσενικού (arsenocrites), και καλύμματα ορυκτών του βαναδίου (vanadocrites). Για μεγαλύτερη ακρίβεια στην περιγραφή συχνά προστίθενται τα ονόματα των μετάλλων ως πρόθεμα πχ. Pb-Zn ανθρακικό κάλυμμα (Pb-Zn carbocrites). Η υπεργενής κρυστάλλωση ορυκτών του χαλκού και του ουρανίου αποτελούν αντιπροσωπευτικά μοντέλα συστημάτων της διαδρομής από το πρωτογενές μέταλλευμα έως τα ανώτερα καλύμματα και για αυτό χρησιμοποιούνται ως ενδεικτικές περιπτώσεις (Dill 2015).

Οι διαδικασίες υπεργενούς εξαλλοίωσης, που ευθύνονται για τη ανάπτυξη των καλυμμάτων, ελέγχονται από τρεις βασικούς παράγοντες. Ο πρώτος και πιο σημαντικός παράγοντας είναι το μητρικό υλικό. Αυτό μπορεί να είναι τα πετρώματα που φιλοξενούν την πρωτογενή μεταλλοφορία (πχ ασβεστόλιθος) καθώς και τα ορυκτά του πρωτογενούς μεταλλεύματος (πχ γαληνίτης), τα οποία επηρεάζουν σημαντικά την ανάπτυξη των ορυκτών του καλύμματος. Οι ασβεστόλιθοι ευνοούν την απόθεση ανθρακικών καλυμμάτων, ενώ τα καλύμματα Se-Mo και ορυκτών του αρσενικού αναπτύσσονται μόνο από μητρικό πέτρωμα ισχυρά εμπλουτισμένο στα στοιχεία δείκτες As, Se και Mo τα οποία περιέχονται στα πρωτογενή ορυκτά του μεταλλεύματος. Ο δεύτερος παράγοντας είναι το ανάγλυφο της εκάστοτε περιοχής, το οποίο έχει μορφοποιηθεί από τις υδρολογικές και εδαφολογικές διεργασίες σε συνδυασμό με την γεωδυναμική εξέλιξη του υπό εξέταση τμήματος του φλοιού. Σε περιοχές χαμηλού ανάγλυφου (πχ. πεδινές περιοχές, οροπέδια και βαθιά διαβρωμένες ορεινές ζώνες) μπορεί να σχηματιστεί το πλήρες φάσμα ορυκτών των καλυμμάτων. Ο τρίτος παράγοντας είναι το (παλαιο)κλιματικό-φυσικοχημικό καθεστώς κάτω υπό το οποίο σχηματίστηκαν τα καλύμματα (Dill 2015).

Τα καλύμματα ορυκτών του βαναδίου, των αλογονιδίων, των θεικών αλάτων και σε μικρότερο βαθμό των πυριτικών ορυκτών παρουσιάζουν γενετική συσχέτιση με την εγκάρσια κλιματική ζώνωση γύρω από τη Γη. Το ίδιο ισχύει και για περιοχές με τραχύ ή ορεινό

ανάγλυφο όπου παρατηρούνται αντίστοιχα ορυκτά με αυτά που συναντιούνται εξαιτίας των γεωγραφικών αλλαγών, αλλά σε αυτές της περιπτώσεις η παρουσία τους είναι συνάρτηση του υψόμετρου (Dill 2015).

Μικροοργανισμοί όπως ο *Thiobacillus ferrooxidans* καταλύουν την οξείδωση του Fe(II) σε φυσικά συστήματα και σε χαμηλές τιμές pH και έτσι επιταχύνουν τον ρυθμό οξείδωσης του Fe(II). Οι ρυθμοί οξείδωσης του Fe(II) είναι από 10^5 έως 10^6 φορές ταχύτεροι στην όξινη απορροή μεταλλείων που περιέχει βακτήρια οξείδωσης του Fe, όπως το *T. ferrooxidans* από τον αντίστοιχο ρυθμό στις αβιοτικές συνθήκες του εργαστηρίου υπό όξινο pH. Σε αυτά τα περιβάλλοντα παρατηρούνται βακτήρια οξείδωσης του σιδήρου όπως η *Gallionella* και η *Leptothrix* στις διαρροές των υπόγειων υδάτων, αποδεικνύοντας ότι η *G. ferruginea* αναπτύσσεται αυτοτροφικά και μιξοτροφικά με CO₂, γλυκόζη, φρουκτόζη και σακχαρόζη ως πηγές άνθρακα και Fe(II) ως δότη ηλεκτρονίων. Ο Fe αποτίθεται αερόβια ως φερριϋδρίτης και αναερόβια ως σιδερίτης σε ουδέτερο pH σε ασθενώς αλκαλικά βιοφίλμ σε βάθη 400 m (Εικόνα 5) (Kasama & Murakami, 2001, Quatrini & Johnson 2019).



Εικόνα 5: Βασικός τρόπος λειτουργίας του βακτηρίου *Acidithiobacillus ferrooxidans* (Quatrini & Johnson 2019).

Όπως αναφέρθηκε και πιο πάνω η παραγένεση ορυκτών των υπεργενών κοιτασμάτων είναι διαφορετική από αυτή των υπογενών κοιτασμάτων. Σημαντικό ρόλο σε αυτό παίζουν οι τιμές του pH και Eh που επικρατούν. Έχουν δημιουργηθεί συνθετικά διαγράμματα pH-Eh για να βοηθήσουν στην καλύτερη κατανόηση της επιρροής των συνθηκών στα συστήματα Cu - Fe - S - O (Σχ. 1). Από αυτά τα διαγράμματα σε συνδυασμό με τις παραγενέσεις των υπεργενών κοιτασμάτων που παρατηρούνται σε αντίστοιχα συστήματα φαίνονται οι μετασταθείς συσχετίσεις αυτών των στοιχείων. Η εργαστηριακές μελέτες δείχνουν ότι οι προσεγγίσεις για

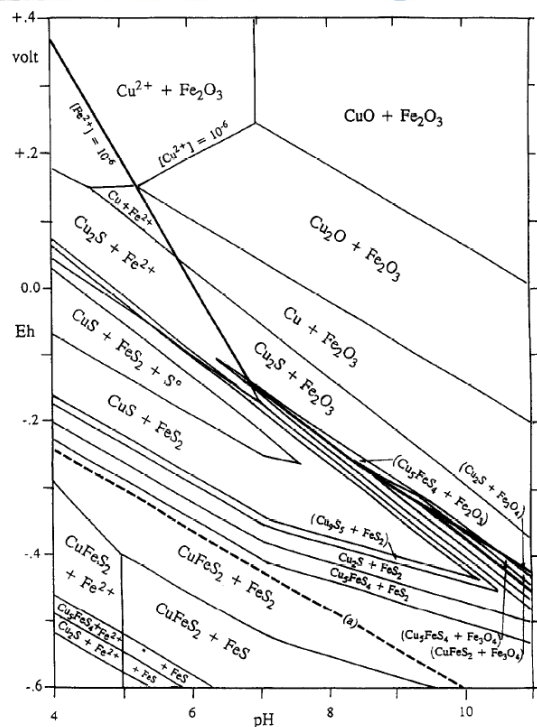
την ισορροπία μεταξύ μετάλλων και οξειδίων είναι ταχείες τουλάχιστον από γεωχημική έννοια, οι μετασταθερές συσχετίσεις πιθανότατα προκύπτουν από τη μετασταθερή ανθεκτικότητα των θειούχων ορυκτών σε οξειδωτικές συνθήκες. Πρέπει όμως να υπάρχουν όρια στην έκταση της μετασταθερότητας για τα θειούχα ορυκτά επειδή τα περισσότερα σουλφίδια οξειδώνονται και εξαφανίζονται κοντά στην επιφάνεια όπου μπορεί να διεισδύσει το ελεύθερο οξυγόνο (Sato 1992).

Για την ευκολότερη κατανόηση έχουν κατασκευαστεί διαγράμματα Eh-pH με βάση την πραγματική αντιστρέψιμες αντιδράσεις οξείδωσης και αναγωγής των σουλφιδίων όπως διαπιστώνονται από ηλεκτροχημικές και άλλες μεθόδους. Αυτά τα διαγράμματα ονομάζονται διαγράμματα πεδίου σταθερότητας - Eh - pH. Δημιουργούνται διαφορετικά διαγράμματα για κάθε μέταλλο ώστε να καθοριστεί το πεδίο σταθερότητας του που αποτελεί ένα συνδυασμό θερμοδυναμικής σταθερότητας και μετασταθερότητας εξαρτώμενης από τη διαδρομή αντίδρασης (Σχ. 2,3,4,5). Μόλις σχηματιστεί η θειούχος φάση, μπορεί να παραμείνει χωρίς να υποστεί ενεργά αντιδράσεις οξειδοαναγωγής (μπορεί να υποβληθεί σε άλλα είδη αντιδράσεων που δεν απαιτούν καταστροφή της θειούχου δομής, π.χ. ανταλλαγή κατιόντων) εντός του πεδίου. Έξω από αυτό το πεδίο, το σουλφίδιο θα υποστεί αλλαγές οξειδοαναγωγής με περιορισμένο ρυθμό, εκτός εάν απομονωθεί πλήρως με μια επικάλυψη αδιάλυτου και αδιαπέρατου υλικού. Όταν ένα σουλφίδιο έρχεται σε επαφή με ένα διαλυτό προϊόν αντίδρασης, οι ακριβείς θέσεις των ορίων του πεδίου σταθερότητας εξαρτώνται από τη δραστηριότητα του διαλύματος (Sato 1992).

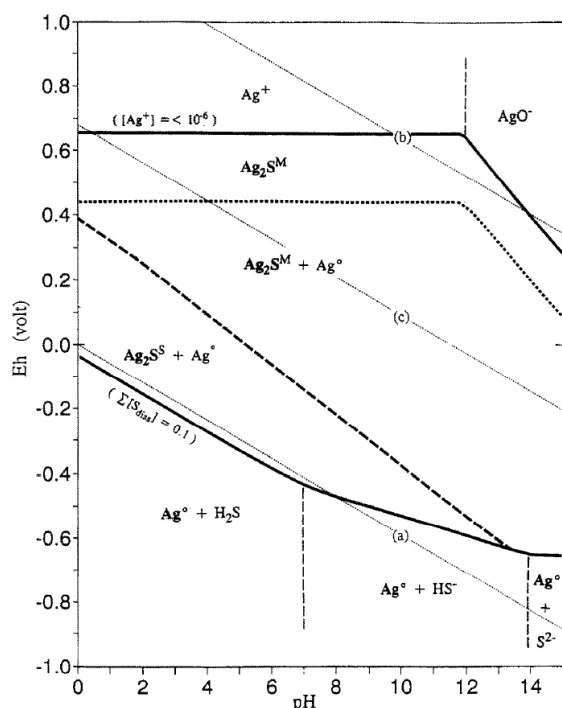
3.3 Δημιουργία υπεργενών κοιτασμάτων ως αποτέλεσμα ανθρώπινων ενεργειών

Τα ανθρωπογενή υπολείμματα εξόρυξης ή οι παραγενέσεις ορυκτών μετά την εξόρυξη εξαιτίας της ανάμειξης τους με τα κατερχόμενα μετεωρικά ύδατα μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα την δημιουργία νέων ορυκτών μέσα σε υπόγειες στοές και ανοιχτά ορύγματα. Η εκροή του νερού (ή η απώλεια νερού από ένυδρα άλατα) πυροδοτείται σε περιβάλλοντα σπηλαίων και υπόγειων μεταλλείων από την κυκλοφορία αέρα και την έκθεση των ορυκτών σε υποαέριες διεργασίες.

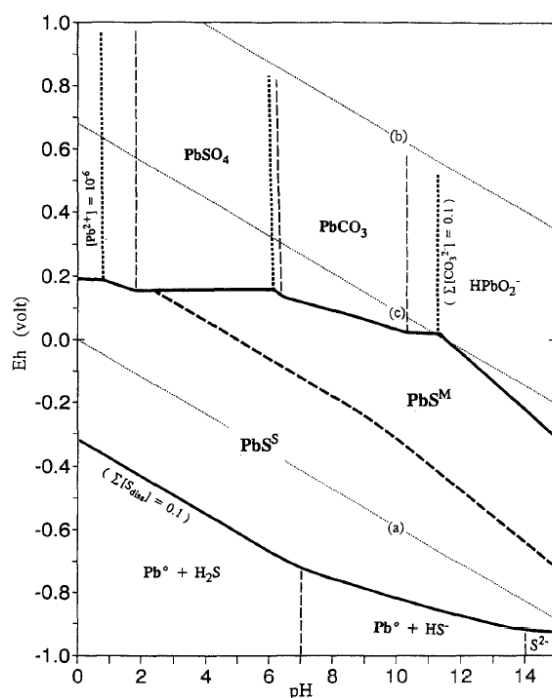
Στις αρχαίες στοές του μεταλλείου Μέγα Λιβιάδι, ένα κοίτασμα skarn στη Σέριφο, βρέθηκαν και χρονολογήθηκαν αρσενίδια του Cu-Pb, χουμικά-οξαλικά άλατα του Cu και χουμικά-ανθρακικά άλατα του Cu (Εικόνα 6) (Dill et al. 2010). Η χρονολόγηση με ραδιενεργό άνθρακα των χουμικών-οξαλικών έδωσε μια βαθμονομημένη ηλικία 14 C από 3325 έως 2890 π.Χ., γεγονός που υποδηλώνει την Εποχή του Χαλκού (Dill et al. 2010).



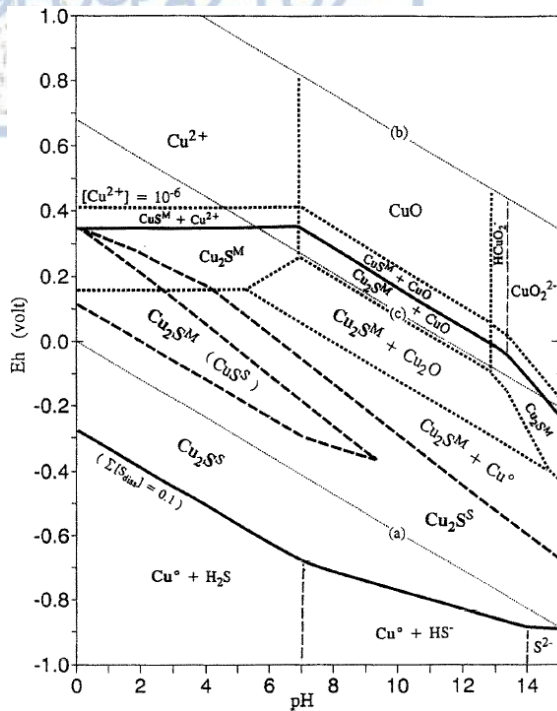
Σχήμα 1: Σύνθετο διάγραμμα σταθερότητας Eh-pH για το σύστημα Cu-Fe-SO₄ στους 25°C και 1 atm για ολικό διαλυμένο S δραστηριότητας 0,1 εντός και κοντά στο πεδίο σταθερότητας του αιματίτη (Sato 1992)



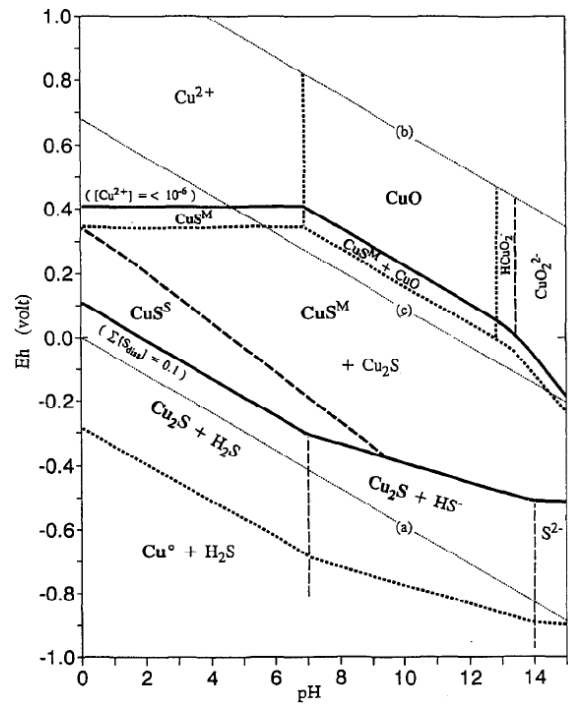
Σχήμα 2: Διάγραμμα πεδίου σταθερότητας- Eh - pH για ακανθίτη (αργεντίτη) Ag₂S στους 25°C και 1 atm. Η μέγιστη δραστηριότητα των διαλυμένων μετάλλων λαμβάνεται ως 10⁻⁶ και συνολικού διαλυμένου S ως 0,1. Οι συμβολισμοί Ag₂S^S και Ag₂S^M υποδεικνύουν το πεδίο σταθερότητας και μετασταθερότητας του ακανθίτη, αντίστοιχα (Sato 1992).



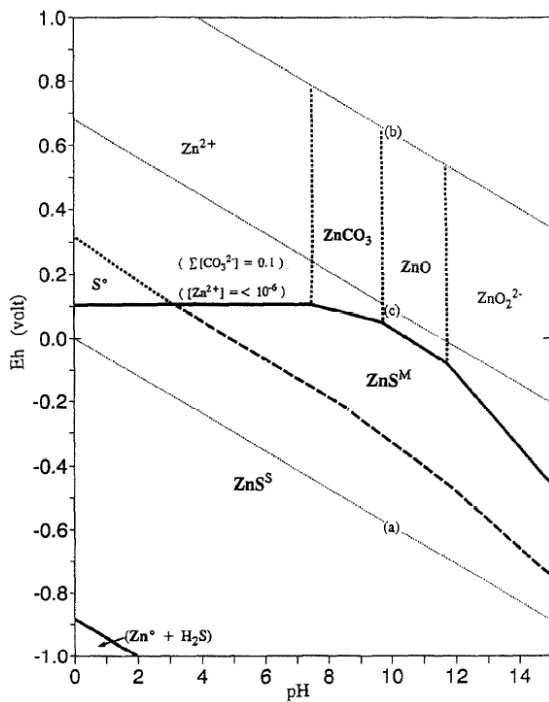
Σχήμα 3: Διάγραμμα πεδίου σταθερότητας- Eh - pH για γαληνίτη παρουσία θειικών και ανθρακικών ιόντων με δραστηριότητα 0.1. Ο αγγλεσίτης PbSO και κερουσίτης PbCO, μπορούν να υπάρχουν σταθερά σε αυτή την κατάσταση (Sato 1992).



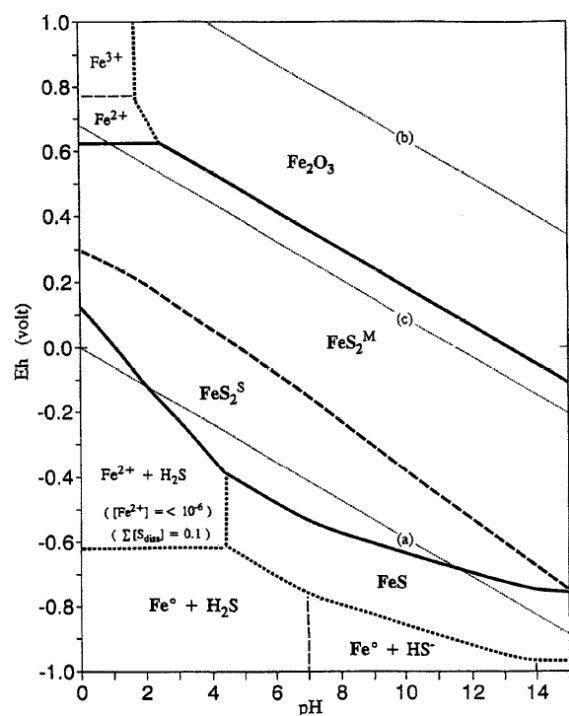
Σχήμα 4: Διάγραμμα πεδίου σταθερότητας- Eh - pH του χαλκοσίτη Cu_2S . Η πιθανή οξείδωση του χαλκοσίτη σε ντζουρλεΐτη αγνοείται (Sato 1992).



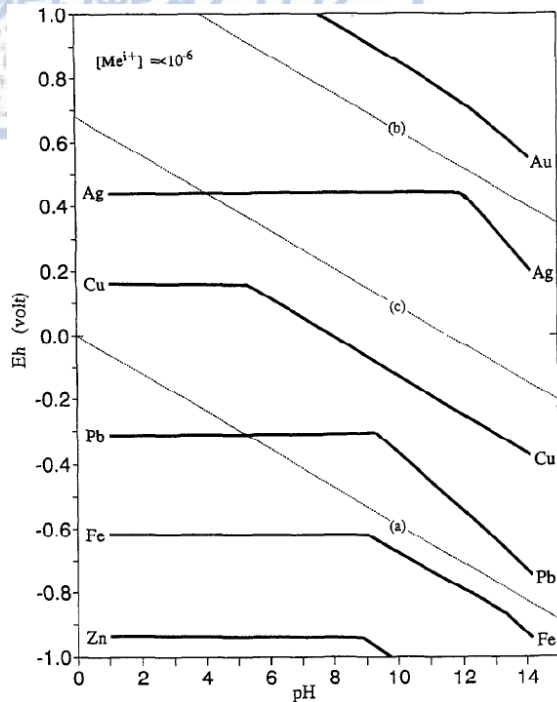
Σχήμα 5: Διάγραμμα πεδίου σταθερότητας- Eh - pH για κοβελλίτη CuS . Η πιθανή αναγωγή του κοβελλίτη σε ανίλιτη $\text{Cu}_{1.75}\text{S}$ αγνοείται (Sato 1992).



Σχήμα 6: Διάγραμμα πεδίου σταθερότητας- Eh - pH για σφαλερίτη με παρουσία ανθρακικών ιόντων. Ο σμιθσονίτης έχει πεδίο σταθερότητας σε αυτές τις συνθήκες (Sato 1992).

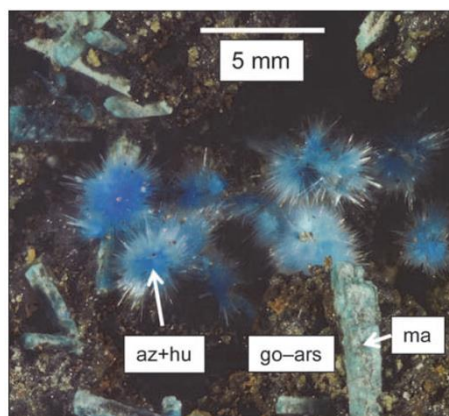


Σχήμα 7: Διάγραμμα πεδίου σταθερότητας- Eh - pH για σιδηροπυρίτη FeS_2 (Sato 1992).



Σχήμα 8: Σύνθετο διάγραμμα Eh-pH που δείχνει τα όρια οξείδωσης κοινών μετάλλων (Sato 1992).

Αυτός ο τύπος κρυστάλλωσης είναι σημαντικός με τρεις τρόπους. Πρώτον, προσφέρει μια εικόνα για τις πιο πρόσφατες διαδικασίες αποσάθρωσης και διάβρωσης των εμφανίσεων βασικών μετάλλων στην περιοχή του Αιγαίου Πελάγους. Δεύτερον, δίνει μια επισκόπηση των εξορυκτικών δραστηριοτήτων σε όλη την Ευρώπη από την Κύπρο, το «λίκνο της εξόρυξης του Cu», έως τη Μεγάλη Βρετανία κατά την Εποχή του Χαλκού. Και τέλος, τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά αυτής της εξαλλοίωσης που έλαβε χώρα σε πολλά στάδια μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να εξηγήσουν τη διακύμανση της σύστασης κάτω από (υπο)τροπικές έως εύκρατες κλιματικές συνθήκες στα απόβλητα που προέρχονται από την εκμετάλλευση των μεταλλευμάτων As-Cu σε άλλες περιοχές (Dill et al. 2010).



Εικόνα 6: Ανθρακικά ορυκτά του χαλκού στις στοές του μεταλλείου Μέγα Λιβάδι (Σέριφος), στο κοίτασμα skarn στη Σέριφο στο κάλυμμα του Cu-Fe κοιτάσματος σκάρν. az=αζουρίτης, hu=χουμικά-οξαλικά άλατα του Cu, ma=μαλαχίτης, go-as= γκαϊτίτης και άλατα του αρσενικού (Dill 2015).

Στην περίπτωση του κοιτάσματος χαλκοπυρίτη - σιδηροπυρίτη Matchless στη Ναμίμπια, ορυκτολογικές, γεωχημικές και μικροβιολογικές διεργασίες που λειτουργούν στις λίμνες τελμάτων κάτω από ημίξηρο κλίμα έχουν δημιουργήσει καλύμματα ορυκτών που προέρχονται από την εξαλλοίωση των πρωτογενών σουλφιδίων και ανθρακικών αλάτων που απομένουν μετά τη μεταλλουργική ανάκτηση (flotation) και από χημικούς παράγοντες (π.χ. ασβέστης, φωσφορικά) που προστίθενται κατά την επεξεργασία του μεταλλεύματος. Η εκροή αποβλήτων και η πρόωμη διαγενετική εξαλλοίωση οδήγησαν σε έντονη δημιουργία ιζήματος και ανάπτυξη διακριτών στρωμάτων. Στον ταμιευτήρα τελμάτων παράγονται ορυκτά που αποτελούν συνδυασμούς της γύψου - με ανθρακικά ορυκτά (πχ χουντίτης), με θειικά ορυκτά (πχ μελαντερίτης), με φωσφορικά (πχ βρουσίτης), με χλωρίδια (πχ αλίτης), ενώ στην επιφάνεια σχηματίζονται θειικά ορυκτά όπως ο κοπιαπίτης. Η ορυκτολογία των τελμάτων και της υπεργενούς επιφάνειας παρέχει μία επισκόπηση της ιστορίας της εξορυκτικής δραστηριότητας (Dill et al. 2010). Αν εξαιρεθεί η επίδραση των ανθρωπογενών χημικών όπως αυτά που χρησιμοποιούνται κατά την διαδικασία της επίπλευσης, τα συστήματα υπεργενούς ανθρωπογενούς εξαλλοίωσης όπως το Matchless παρέχει λεπτομερείς πληροφορίες που είναι πολύ χρήσιμες για την ανακατασκευή της ιστορίας των εξαλλοιώσεων που συμβαίνουν κοντά στην επιφάνεια σε υπεργενή μεταλλικά κοιτάσματα (Taylor 2011).

Μετά την Εποχή του Χαλκού περίπου το 1200 π.Χ., η έναρξη της Εποχής του Σιδήρου χαρακτηριζόταν από όπλα και διακοσμητικά αντικείμενα κατασκευασμένα από Fe αντί για Cu σε κράμα με Sn. Κατά τη διάρκεια της περιόδου La Tene (στα τέλη της Εποχής του Σιδήρου), οι Κέλτες μεταλλωρύχοι και μεταλλουργοί κατευθύνθηκαν βόρεια προς τη Βορειοανατολική Βαβαρική Λεκάνη (Γερμανία) εκμεταλλευόμενοι το μαλακό σιδηρομετάλλευμα. Τα πιο χαρακτηριστικά ορυκτά τέτοιων αρχαιομεταλλουργικών τεχνουργημάτων είναι ο φαϋαλίτης, ο λευκίτης, ο βουσίτης, ο χαλαζίας, ο χριστοβαλίτης, ο μαγνητίτης, ο αυτοφυής σίδηρος και το γυαλί. Τα υπολείμματα εξόρυξης που απορρίπτονταν κοντά στις υψικαμίνους καλύπτονταν με γκαιτίτη και λειμωνίτη. Γύρω στο 1600 μ.Χ., μεταλλωρύχοι και μεταλλουργοί από τη νοτιοανατολική Γερμανία πήγαν βορειότερα αναζητώντας Cu και εκμεταλλεύτηκαν επιτυχώς τα καλύμματα (gossan) των στρωματομόρφων ηφαιστειακών κοιτασμάτων συμπαγών σουλφιδίων (VMS, Volcanic Massive Sulfides). Οι σωροί σκωριών από την τοποθεσία Kupferberg (Γερμανία), για παράδειγμα, καλύπτονται με μπροχαντίτη ($\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$), ένα υπεργενές σουλφίδιο του χαλκού. Οι πρώιμες εργασίες εξόρυξης και μεταλλουργίας κατά την Εποχή του Χαλκού στην Ελλάδα, την Κύπρο και τη Μέση Ανατολή άφησαν πίσω τους μεγάλους χώρους απόρριψης που παρήγαγαν θειικά ορυκτά πολύ μεγαλύτερης ποικιλίας από

τα αντίστοιχα ορυκτά που βρέθηκαν στη Γερμανία. Αυτοί οι χώροι απόρριψης είχαν περισσότερο χρόνο για να σχηματίσουν δευτερεύοντα υπεργενή ορυκτά. Επιπλέον, η ποιότητα των σκωριών σε συνδυασμό με το ημίξηρο κλίμα, ήταν καθοριστικής σημασίας για την ευρέως διαδεδομένη ανάπτυξη του βροχανίτη, ροεβολφεΐτη (wroewolfeite) ($\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), ποσνακίτη (posnjakite) ($\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$) και ντεβιλίνη (devilline) ($\text{CaCu}_4(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) στις κενές κοιλότητες και τις ρωγμές των μεταλλουργικών υπολειμμάτων. Κατά τόπους, τα υπολείμματα εξόρυξης δεν εκτέθηκαν μόνο σε ατμοσφαιρικές διεργασίες, οι οποίες προκαλούσαν κυρίως καθίζηση θεικών αλάτων, αλλά επιπλέον και σε φυσικοχημικές διεργασίες που σχετίζονται με τις ανθρώπινες δραστηριότητες, όπως στάχτες ή φωτιές στους οικισμούς των μεταλλωρύχων. Αυτές οι τεχνητές διεργασίες οδήγησαν σε μια εντελώς διαφορετική συσχέτιση των ορυκτών, είτε μικτού θεικού-φωσφορικού τύπου είτε καθαρά φωσφορικές παραγενέσεις. Ο κοκουιμπίτης ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), για παράδειγμα, προήλθε από την ανασύνθεση Fe και S σε σκωρίες ως αποτέλεσμα φωτιάς που τέθηκε είτε από τους κατοίκους του οικισμού είτε από κεραυνούς. Ο φωσφοσιδηρίτης και το πολύμορφο του στρεγκίτης ($\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) πιστεύεται ότι προέρχονται από ανθρωπογενείς πηγές φωσφορικών αλάτων. Ο χιλγκενστοκίτης (hilgenstockite) ($\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$), μια χημική ένωση που σχηματίζεται αποκλειστικά σε σκωρίες Fe πλούσιες σε απατίτη, έχει προέλθει από τα στείρα του μεταλλεύματος και έχει διατηρηθεί ως υπόλειμμα στα χαμηλότερης θερμοκρασίας τμήματα μιας υψικαμίνου (Dill et al. 2013b).

Ένας από τους λιγότερο συνηθισμένους λόγους, τουλάχιστον όσον αφορά τους περισσότερους ανθρώπους, για τη μελέτη υπεργενών κοιτασμάτων είναι επειδή μπορούν να λειτουργήσουν ως μοντέλα διάβρωσης. Οι διεργασίες οξείδωσης και έκπλυσης που επηρεάζουν τα πρωτογενή πετρώματα, και που οδηγούν στο σχηματισμό υπεργενών κοιτασμάτων μετάλλων, είναι απολύτως ανάλογες με τις διαδικασίες διάβρωσης που συμβαίνουν σε ανθρωπογενή υλικά. Για παράδειγμα, ο πράσινος ατακαμίτης ($\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$) σχηματίστηκε σε μεγάλη ποσότητα ως «φυσικό» προϊόν διάβρωσης των κοιτασμάτων υπογενούς Cu στην έρημο Ατακάμα της βόρειας Χιλής (Reich et al. 2008). Ο ατακαμίτης είναι σπάνιος σε παρόμοια κοιτάσματα αλλού, με εξαίρεση τις παραγενέσεις από εξαλλοίωση των σουλφιδίων Cu εξαιτίας των αλμυρών υδάτων στον πυθμένα της θάλασσας και ως πράσινη πατίνα από τη διάβρωση που καλύπτει τα χάλκινα μνημεία σε παράκτιες περιοχές, όπως το Άγαλμα της Ελευθερίας στη Νέα Υόρκη. Ως εκ τούτου, δεδομένου ότι ο ατακαμίτης σχηματίζεται μόνο από θαλασσινό νερό ή παρόμοια ρευστά και διαλύεται γρήγορα ή υφίσταται αλλαγές φάσης όταν εκτεθεί σε γλυκό, μετεωρικό νερό, η μελέτη του μπορεί να δώσει

πληροφορίες για την μακροπρόθεσμη συμπεριφορά στη διάβρωση των χαλκούχων σωλήνων ή αρχαιολογικών τεχνουργημάτων σε ξηρά, αλμυρά περιβάλλοντα και παράκτιες τοποθεσίες (Reich & Vasconcelos 2015).

Η μελέτη των φυσικών αναλόγων χρησιμοποιείται συχνά για να υποστηρίξει μακροπρόθεσμες προβλέψεις σχετικά με το πως η διάβρωση θα επηρεάσει τα ανθρωπογενή προϊόντα σε γεωλογικά περιβάλλοντα (Renock and Shuller-Nickles 2015). Επειδή πολλά κοιτάσματα έχουν υποβληθεί σε πολλαπλούς κύκλους διάβρωσης και εμπλουτισμού, τα καλύμματα υπεργενών μετάλλων μπορούν να βοηθήσουν στη γεφύρωση του χάσματος πρόβλεψης για τον τρόπο με τον οποίο τα υλικά και τα συστήματα μπορεί να συμπεριφερθούν (πειραματικά) πέραν των βραχυπρόθεσμων παρατηρήσεων, συνήθως πάνω από ένα έτος, σε σχετικά μεγάλα χρονικά διαστήματα. Παραδείγματος χάριν, μελέτες του κοιτάσματος ουρανίου Όκλο (Γκαμπόν), ηλικίας πάνω από 2 δισεκατομμυρίων ετών που θεωρείται ένας φυσικός αντιδραστήρας σχάσης, έχει παράσχει στοιχεία για τη μετανάστευση του ουρανίου στην πάροδο του γεωλογικού χρόνου. Αυτές οι μελέτες μπορούν να βοηθήσουν να αποσαφηνιστούν ερωτήματα που αφορούν τις υπόγειες αποθήκες πυρηνικών αποβλήτων και «ακατέργαστων προϊόντων» ή ραδιενεργών προϊόντων διάβρωσης (Evins et al. 2005). Σε ένα άλλο παράδειγμα, η μελέτη των υπεργενών κοιτασμάτων δείχνει ότι τα ευγενή μέταλλα (Au, Pd, Pt), τα οποία θεωρούνται αδρανή στις περισσότερες επιφανειακές συνθήκες, υφίστανται αποτελεσματική διάλυση-επανακαθίζηση ως αποτέλεσμα αλληλεπιδράσεων μετάλλων-μικροβίων. Αυτή η διαπίστωση μπορεί στο μέλλον να χρησιμοποιηθεί για την αποτελεσματική εξαγωγή μετάλλων από βιομηχανικά απόβλητα (Reich & Vasconcelos 2015).

3.4 Σημασία αυτών των κοιτασμάτων

Το γεγονός ότι ο σχηματισμός υπεργενών κοιτασμάτων συνδέεται στενά με τις τοπικές και παγκόσμιες αλλαγές στην ατμόσφαιρα και την υδρόσφαιρα είναι ένας από τους λόγους για τους οποίους τα κοιτάσματα υπεργενών μετάλλων έχουν προσελκύσει σημαντική προσοχή (π.χ. Alpers & Brimhall 1987). Επιπλέον, το γεγονός ότι τα μέταλλα μπορούν να υποστούν μεγάλη κλασμάτωση σε υπεργενή περιβάλλοντα προσφέρει μια απaráμιλλη ευκαιρία να διερευνηθούν οι ρυθμοί οξείδωσης των γήινων υλικών σε μεγάλα γεωλογικά χρονικά διαστήματα. Τα υπεργενή κοιτάσματα μετάλλων παρέχουν σημαντικά στοιχεία για την ανακατασκευή της κλιματικής ιστορίας της Γης και μπορούν να εντοπιστούν οι περίοδοι όπου υπήρχαν ευνοϊκές γεωλογικές συνθήκες για την ανάπτυξη συνθηκών διάβρωσης και εμπλουτισμού μετάλλων σε παγκόσμια κλίμακα (Vasconcelos et al. 2015).

Δεδομένων των σημερινών ανησυχιών σχετικά με τις προμήθειες μετάλλων, τα υπεργενή κοιτάσματα μετάλλων παρέχουν ευκαιρίες για την επέκταση του δυναμικού ορυκτών πόρων νέων και ιστορικών περιοχών εξόρυξης μέσω καινοτόμων μεθόδων εξερεύνησης. Ωστόσο, η παγκόσμια εκμετάλλευση των υπεργενών κοιτασμάτων μετάλλων αντιμετωπίζει σημαντικές προκλήσεις, κυρίως επειδή τα κοιτάσματα βρίσκονται κοντά στην επιφάνεια και πρέπει να εξορυχθούν με εργασίες ανοιχτής εξόρυξης. Ενώ τα υπεργενή κοιτάσματα μεταλλευμάτων είναι οι μόνες βιώσιμες πηγές για ορισμένα μέταλλα (π.χ. Al), η εξόρυξή τους μπορεί να διαταράξει μεγάλα κομμάτια παρθένου περιβάλλοντος (π.χ. εξόρυξη βωξίτη στον Αμαζόνιο) και η επεξεργασία τέτοιων κοιτασμάτων ενέχει σημαντικούς περιβαλλοντικούς κινδύνους ως προς τη δυνατότητα εξάπλωσής των τοξικών συστατικών και ρυπασμένων υδάτινων πόρων. Η μελέτη των υπεργενών διεργασιών είναι πολύ σημαντική για την κατανόηση της διασποράς βαρέων μετάλλων (Cu, Fe, Mn, Zn, Pb, Cd) και μεταλλοειδών (As, Se, Sb) από τα πρωτεύοντα μεταλλεύματά τόσο σε τοπικό όσο και σε ευρύτερο περιβάλλον. Έτσι, τα υπεργενή κοιτάσματα μετάλλων παρουσιάζουν τεράστιο ενδιαφέρον τόσο γεωλογικά όσο και για την ευημερία μιας σύγχρονης κοινωνίας, αλλά υπάρχουν σχετικοί κίνδυνοι που πρέπει να αντιμετωπιστούν μεταξύ της ανάγκης εξασφάλισης πόρων για την κοινωνική ανάπτυξη και του αντίκτυπου που μπορεί να έχει η εξόρυξη στο περιβάλλον, το κλίμα της Γης και τις τοπικές κοινωνίες (Reich & Vasconcelos 2015).

4. Ορυκτά με κοιτασματολογικό ενδιαφέρον στα υπεργενή κοιτάσματα

Οι ορυκτοί πόροι εξορύσσονται και χρησιμοποιούνται από την ανθρωπότητα από την Εποχή του Λίθου και είναι ζωτικής σημασίας για τον σύγχρονο πολιτισμό. Ως εκ τούτου, η πλήρης κατανόηση της κατανομής τους, των συνεπειών της χρήσης τους και των πιθανών επιπτώσεων της διακοπής του εφοδιασμού ορυκτών είναι σημαντική για μια υγιή δημόσια πολιτική. Εκτός από την αυξανόμενη ζήτηση για βασικά μέταλλα όπως ο χαλκός, ο χρυσός, το νικέλιο και ο σίδηρος, η ζήτηση έχει αυξηθεί σημαντικά και για μεταλλεύματα που περιέχουν χημικά στοιχεία όπως αυτά των σπανίων γαιών (REE), τα στοιχεία της ομάδας της πλατίνας (PGE) καθώς και για το κοβάλτιο, το βηρύλλιο, το λίθιο, το ιώδιο, το τελλούριο, το γάλλιο και το ρήνιο, μεταξύ άλλων. Η αυξημένη ζήτηση οφείλεται στη χρήση αυτών των στοιχείων σε μία ποικιλία εφαρμογών σε κατασκευές υψηλής τεχνολογίας και ενέργειας, όπως οι συσκευές ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, μαγνήτες υψηλής ισχύος και οθόνες υγρών κρυστάλλων (LCD). Τα ορυκτά στα οποία βρίσκονται αυτά τα στρατηγικά στοιχεία ορίζονται ως «κρίσιμα ορυκτά» από το National Research Council (NRC 2008) επειδή είναι απαραίτητα για τη σύγχρονη κοινωνία ωστόσο υπάρχει κίνδυνος λόγω περιορισμένης προσφοράς (Reich & Vasconcelos 2015).

Τα υπεργενή κοιτάσματα μετάλλων είναι πλεονεκτικά για εκμετάλλευση λόγω της εγγύτητάς τους στην επιφάνεια και της αυξημένης περιεκτικότητάς τους σε μέταλλα. Επιπλέον, παρέχουν πολύτιμες ενδείξεις για την πιθανή τοποθεσία και τις πρωτογενείς παραγενέσεις, κρυμμένων μεταλλικών σωμάτων σε βάθος. Τα υπεργενή κοιτάσματα, εκτός από τα κύρια μεταλλικά συστατικά τους, μπορούν να περιέχουν εκμεταλλεύσιμες ή σχεδόν εκμεταλλεύσιμες συγκεντρώσεις ιχνοστοιχείων, καθιστώντας αυτά τα κοιτάσματα ελκυστικούς στόχους για την εξερεύνηση και την εκμετάλλευση «κρίσιμων μετάλλων» - αυτών των μετάλλων που είναι απαραίτητα για τις σύγχρονες κοινωνίες και υπόκεινται σε κίνδυνο περιορισμού της προσφοράς (GSA 2013). Όσο λιγότερο άφθονα ή λιγότερο διαθέσιμα είναι κάποια στοιχεία γενικά είναι και πιο ακριβά (Price 2013). Αυτό ισχύει με τα κρίσιμα στοιχεία των σπανίων γαιών (REE) όπως το δυσπρόσιο (Dy) και το νεοδύμιο (Nd) καθώς και με τα ευγενή μέταλλα όπως το παλλάδιο (Pd) και η πλατίνα (Pt) μεταξύ άλλων (Reich & Vasconcelos 2015).

Τα υπεργενή κοιτάσματα μετάλλων συνεισφέρουν σημαντικά στην παγκόσμια προσφορά επιλεγμένων βασικών μετάλλων (Cu, Zn, Ni, Co) και δομικών μετάλλων (Al, Fe, Ni, V). Τα γιγάντια πορφυριτικά κοιτάσματα Cu συνεισφέρουν περίπου στο 70% των συνολικών παγκόσμιων αποθεμάτων Cu και έχουν μέση περιεκτικότητα ~0,4 wt% Cu (με την

περιεκτικότητα υπογενούς και υπεργενούς Cu να αναφέρονται συχνά μαζί, Sillitoe 2013). Οι περιεκτικότητες στα περισσότερα υπεργενή κοιτάσματα είναι υψηλότερες από τις περιεκτικότητες των υπογενών. (Sillitoe 2005; Reich et al. 2008, 2009).

Κατά την τελευταία δεκαετία, το οικονομικό ενδιαφέρον για τα υπεργενή κοιτάσματα Zn έχει αυξηθεί σημαντικά επειδή οι συγκεντρώσεις Zn είναι υψηλότερες (έως >30 wt% Zn) από ό,τι στα υπογενή θειούχα μεταλλεύματα και μπορούν να εξαχθούν εύκολα με μεθόδους ανοιχτής εξόρυξης (Hitzman 2003). Αυτά τα «μη θειούχα» μεταλλεύματα Zn είναι μείγματα πυριτικών ορυκτών που περιέχουν Zn [π.χ. βιλλεμίτης, Zn_2SiO_4 και ημιμορφίτης, $Zn_4(Si_2O_7)(OH)_2 \cdot H_2O$] και ανθρακικά (π.χ. σμιθσονίτης, $ZnCO_3$). Τα μη θειούχα μεταλλεύματα Zn είναι γνωστά από τη ρωμαϊκή εποχή μέχρι και τον 18^ο αιώνα ως «καλαμίνα» ή «οξειδία ψευδαργύρου» και χρησιμοποιήθηκαν για την παραγωγή ορείχαλκου, ενός κράματος Zn-Cu ± Sn που χρησιμοποιήθηκε ευρέως σε όλη την Ευρώπη και τη Μεσόγειο (Boni et al. 2003). Τα υπεργενή μη θειούχα κοιτάσματα Zn φιλοξενούνται κυρίως σε ανθρακικά πετρώματα και ο σχηματισμός τους ελέγχεται κυρίως από τη συνδυασμένη επίδραση κλίματος, υπόβαθρου, τοπογραφίας, χρόνου και ζωντανών οργανισμών (Reich & Vasconcelos 2015).

Κάποια από τα πιο σημαντικά οικονομικά υπεργενή κοιτάσματα βρίσκονται στην Αυστραλία. Στην επαρχία Hamersley της Δυτικής Αυστραλίας, υπάρχουν κοιτάσματα σιδήρου σε κοίτες (CIDs), τα οποία έχουν αποθεθεί σε παλαιοκοίτες και περιέχουν τόσο μεγάλες συγκεντρώσεις σιδηρούχων ιζημάτων που αποτελούν κοιτάσματα σιδηρομεταλλεύματος υψηλής ποιότητας. Τα κοιτάσματα CID είναι πλούσιες σε σίδηρο κλαστικές συσσωρεύσεις που περιλαμβάνουν από χοντρή άμμο έως μικρούς κόκκους μεγέθους χαλικιού αποτελούμενους από συγκρίματα οξυ-υδροξειδίων του σιδήρου (οοειδή και πισοειδή) και σιδηροποιημένο ξύλο και ένα πορώδες γκαϊτιτικό συγκολλητικό υλικό που περιβάλλει τους κόκκους. Αυτά τα κοιτάσματα συνδέονται στενά με την τεκτονική και κλιματική εξέλιξη της Δυτικής Αυστραλίας κατά τη διάρκεια του Μειόκαινου, όπου ιζήματα πλούσια σε Fe που προέρχονται από εμφανίσεις σχηματισμών ταινιωτού σιδήρου (BIFs) ανάντη εναποτέθηκαν σε κοίτες ποταμών στα κατάντη. Κατά τη διάρκεια ενός μεταγενέστερου σταδίου, τα υπεργενή κοιτάσματα Fe σχηματίστηκαν με κατακρήμνιση από σιδηρούχα αλλουβιακά υπόγεια ύδατα, είτε άμεσα είτε με αντικατάσταση κλαστικών κόκκων (Heim et al. 2006). Αυτό το στυλ υπεργενούς κρυστάλλωσης ορυκτών προμηθεύει το 40-50% του σιδήρου που εξορύσσεται επί του παρόντος στην Αυστραλία και καθιστά την Αυστραλία μία από τις κορυφαίες χώρες παραγωγής Fe στον κόσμο, μαζί με την Κίνα και τη Βραζιλία (Reich & Vasconcelos 2015).

Οι λατερίτες είναι ένας άλλος τύπος υπεργενών μεταλλικών κοιτασμάτων που περιέχουν εκμεταλλεύσιμα αποθέματα μετάλλων όπως Fe, Al, Mn, Au, Ni και Co. Τα λατεριτικά προφίλ είναι ζώνες αποσάθρωσης που σχηματίζουν χημικά ιζήματα με έκτασης από 30-500 m πάχους, που αναπτύσσονται μέσω εκτεταμένης αποσάθρωσης πετρωμάτων σε συνθήκες υγρές τροπικές έως υποτροπικές υπό σημερινά ή/και παλαιότερα κλιματικά καθεστώτα (Vasconcelos 1999). Οι βωξίτες, μία ποικιλία λατερίτη με υψηλή περιεκτικότητα σε Al που δημιουργείται σε γρανίτες, βασάλτες, ηφαιστειακή τέφρα ή αργιλικούς σχιστολίθους και αποδίδουν το μεγαλύτερο μέρος της παγκόσμιας παραγωγής Al. Επί του παρόντος, η παγκόσμια παραγωγή κυριαρχείται από την Αυστραλία, τη Βραζιλία, την Κίνα και την Ινδία. Αυτές οι εξαιρετικά πλούσιες σε Al ποικιλίες λατεριτών αποτελούνται από μείγματα υδροξειδίων του Al: γκιψίτη ($\text{Al}(\text{OH})_3$), μπαιμίτη ($\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$) και διασπορο ($\alpha\text{-AlO}(\text{OH})$)—και ορισμένα παραπροϊόντα από το σχηματισμό βωξίτη όπως το βανάδιο και γάλλιο. Παρομοίως, οι πλούσιοι σε Ni λατερίτες κυριαρχούν στην παγκόσμια παραγωγή Ni (πάνω από 60% παράγεται από την Αυστραλία, τη Νέα Καληδονία, τη Βραζιλία, η Κούβα, η Ινδονησία και οι Φιλιππίνες). Οι Ni-λατερίτες αναπτύσσονται από την έντονη διάβρωση σερπεντινιτών ή μη σερπεντινωμένων υπερβασικών πετρωμάτων. Αυτοί τείνουν να περιέχουν έναν οι περισσότερους ορίζοντες εκμεταλλεύσιμων αποθεμάτων Ni και άλλων στοιχείων όπως Co (Butt and Cluzel 2013) με τις περιεκτικότητες στα υπεργενή κοιτάσματα (1-7 wt% Ni) να υπερβαίνουν αυτές των μαγματικών κοιτασμάτων Ni (0.5-5 wt% Ni) (Arndt and Ganino 2012).

Πολλά κοιτάσματα πολύτιμων μετάλλων (Au, Ag, PGEs) βρίσκονται σε λατεριτικά προφίλ ή ζώνες υπεργενούς εμπλουτισμού σε πολύ αποσθρωμένα εδάφη. Για παράδειγμα, λατερίτες οικονομικού ενδιαφέροντος που περιέχουν χρυσό βρίσκονται στη Δυτική Αυστραλία, Αφρική, Βραζιλία, Γουιάνα και την Ινδία. Αυτοί συνήθως επικαλύπτουν ή εμφανίζονται σε αμέσως δίπλα σε πρωτογενείς (υπογενείς) εμφανίσεις. Αυτές οι υπεργενείς αποθέσεις περιέχουν ελεύθερα σωματίδια υψηλής καθαρότητας Au (>99 wt% Au), καθιστώντας τα κατάλληλα για ανοιχτή εξόρυξη χαμηλού κόστους. Η παρουσία των κόκκων Au σε υπεργενή περιβάλλοντα, όπως εδάφη, ιζήματα και αποθέσεις, ελέγχεται από χημικές και φυσικές διεργασίες που ανακατανέμουν το πρωτογενές Au. Ωστόσο, πρόσφατες ενδείξεις δείχνουν ότι υψηλής καθαρότητας και μικροκρυσταλλικός δευτερογενής Au μπορεί επίσης να προκύψει από βιογεωχημικές μετατροπές (Reith et al. 2012· Zammit et al. 2015). Ορισμένα πολύτιμα μέταλλα και μεταλλοειδή παράγονται εξ ολοκλήρου ως παραπροϊόντα της επεξεργασίας καθαρισμού κύριων μετάλλων. Για παράδειγμα, το Te παράγεται από επεξεργασία Cu, το Re από το Mo, το In και το Ge από τον Zn, το Ga από το Al και το Co από

το Ni. Αν και τα περισσότερα κρίσιμα μέταλλα και μεταλλοειδή σπάνια σχηματίζουν πρωτογενή μεταλλεύματα, γεωλογικές διεργασίες όπως ο υπεργενής εμπλουτισμός μπορούν να τα συγκεντρώσουν αποτελεσματικά σε οικονομικούς βαθμούς, τα οποία σε ορισμένες περιπτώσεις μπορεί να υπερβαίνουν το κύριο προϊόν σε έσοδα. Πλέον δίνεται προσοχή σε εναλλακτικές πηγές των κρίσιμων μετάλλων και μεταλλοειδών για τις νέου τύπου τεχνολογίες ενέργειας, συμπεριλαμβανομένων των Te, Ga, In και Ge για εφαρμογές ηλιακών πάνελ και REEs (Nd, Dy, Pr, Sm, Tb, Eu και La) για μαγνήτες υψηλής απόδοσης που χρησιμοποιούνται σε ανεμογεννήτριες και ηλεκτρικά αυτοκίνητα. Οι γεωλογικές πηγές περιλαμβάνουν βωξιτικά και λατεριτικά κοιτάσματα όπου το Ga και τα REEs μπορεί να φτάσουν σε οικονομικά εκμεταλλεύσιμες περιεκτικότητες και έτσι να μειώσουν το κόστος εξόρυξης (Cocker 2014). Ένα σημαντικό μέρος της παγκόσμιας παραγωγής του μετάλλου Ga για ημιαγωγούς GaAs και GaN προέρχεται από την εξόρυξη βωξίτη. Και οι REE σε προηγούμενως υποοικονομικούς λατεριτικούς ορίζοντες γίνονται όλο και πιο βιώσιμοι για εξόρυξη (Reich & Vasconcelos 2015).

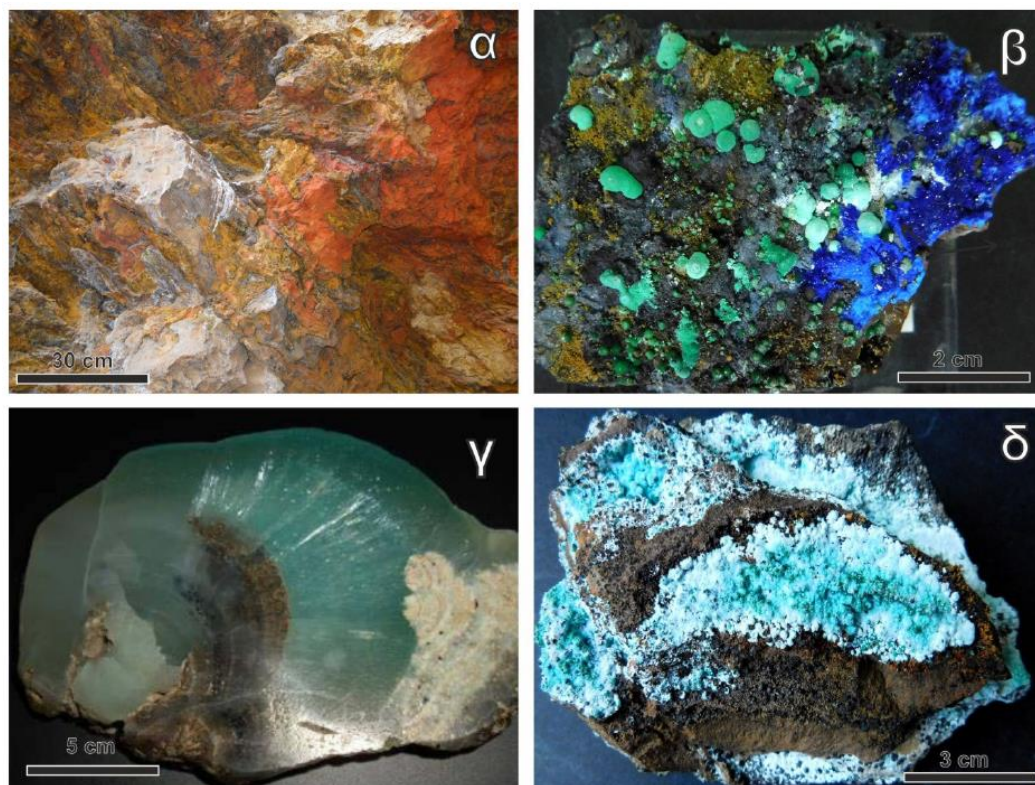
5. Δευτερογενή κοιτάσματα οξείδωσης και εμπλουτισμού στην Ελλάδα

Λαύριο

Από τα πιο γνωστά κοιτάσματα οξείδωσης και εμπλουτισμού της Ελλάδας είναι το κοιτάσμα του Λαυρίου. Ήδη από τα προϊστορικά χρόνια στην περιοχή πραγματοποιούνταν εξορυκτικές δραστηριότητες. Πλέον δεν πραγματοποιείται εξόρυξη στην περιοχή του Λαυρίου όμως είναι ιδιαίτερα γνωστό παγκοσμίως εξαιτίας της μεγάλης ποικιλίας σε ορυκτά, τα οποία πολλές φορές είναι σπάνια και αποτελούν παράγωγο της οξείδωσης του μεταλλεύματος. Η υπεργενής ορυκτολογία του Λαυρίου εκτείνεται σε όλη την περιοχή των μεταλλείων καθώς η οξείδωση έχει επηρεάσει τον μεγαλύτερο όγκο του μεταλλευτικού σώματος συμπαγών σουλφιδίων. Η ζώνη οξείδωσης του Λαυρίου αποτελεί μία από τις καλύτερα ανεπτυγμένες ζώνες οξείδωσης πάχους έως 270 m εξαιτίας της πολύ έντονης οξείδωσης της πρωτογενούς μεταλλοφορίας (Μέλφος και Βουδούρης 2022). Περισσότερα από 672 διαφορετικά δευτερογενή ορυκτά έχουν βρεθεί στο Λαύριο, κυρίως οξείδια, υδροξείδια, θειικά, ανθρακικά και υδροξυανθρακικά, αρσενικά, φωσφορικά, πυριτικά και αυτοφυή μέταλλα (Skarpelis and Argyraki 2009, Voudouris et al. 2021, Μέλφος και Βουδούρης 2022). Τα ορυκτά αυτά, γεμίζουν ανοιχτούς χώρους σε κοιλότητες που έχουν δημιουργηθεί από διάλυση των μαρμάρων ή κατά μήκος εφελκυστικών ρωγμών στα μάρμαρα ή τους σχιστόλιθους (Voudouris et al. 2021, Voudouris and Melfos 2022). Τέσσερις διαφορετικοί τύποι υπεργενών μεταλλευμάτων βρίσκονται στην επιφάνεια και υπογείως, ορατοί κατά μήκος του αρχαίου και σύγχρονου περίπλοκου συστήματος των στοών εξόρυξης. Οι τέσσερις τύποι είναι: gossan, μη θειούχο σιδηρομετάλλευμα, μη θειούχο μέταλλευμα ψευδαργύρου και μέταλλευμα βισμούθιου πλούσιο σε Au (Skarpelis and Argyraki 2009).

Τα πλούσια σε σίδηρο καλύμματα (gossan) βρίσκονται κοντά στην επιφάνεια ως προϊόντα οξείδωσης της μεταλλοφορίας συμπαγών σουλφιδίων διαμέσου ρηγμάτων αποκόλλησης. Σχηματίζουν διάφορους τύπους ιστών όπως κολλοειδή, συμπαγή, κυψέλης και ώχρες όπως ο λειμωνίτης (Skarpelis and Argyraki 2009). Τα gossan παρουσιάζουν πολύπλοκη ποικιλομορφία στην ορυκτολογική και χημική σύνθεση, ανάλογα με την υπογενή ορυκτολογία, το βαθμό οξείδωσης και τις τοπικές υδρολογικές συνθήκες. Σύμφωνα με τους Skarpelis and Argyraki (2009) ο γκαιτίτης, ο αιματίτης και ο γιαροσίτης είναι τα προϊόντα αποσάθρωσης του σιδηροπυρίτη και του μαγνητοπυρίτη, ενώ ο σκοροδίτης και ο γκαιτίτης αντικαθιστούν τον αρσενοπυρίτη. Ο κερουσίτης, ο αγγλεσίτης και ο πλουμπογιαροσίτης προέρχονται από το γαληνίτη, και ο σμιθσονίτης, ο ημιμορφίτης, ο υδροζινκίτης και ο

ετερολίθης προέρχονται από τον σφαλερίτη. Ο χαλκοπυρίτης και ο εναργίτης αντικαθίστανται από γκαιτίτη, μαλαχίτη, αζουρίτη, κυπρίτη, χρυσόκολλα, χαλκανθίτη, μπροχαντίτη, κυανοτριχίτη, αυτοφυή χαλκό και αρσενίδια του χαλκού και σπανιότερα από χαλκοσίνη και κοβελλίνη (Εικόνα 7) Η οξείδωση γκερσντορφίτη είχε ως αποτέλεσμα την δημιουργία του ανναβεργίτη. Γύψος, Mg-ασβεστίτης, αραγωνίτης και ανκερίτης αντικαθιστούν το μάρμαρο. Ο γύψος εμφανίζεται ιδιαίτερα στην επαφή των σωμάτων του μεταλλεύματος με το μάρμαρο, όπου σχηματίζει συμπαγή κρυσταλλικά συσσωματώματα που τοπικά ξεπερνούν το 1 m σε μήκος. Άλλα υπεργενή ορυκτά που βρίσκονται στα gossans που προέρχονται από μια ποικιλία ορυκτών μεταλλεύματος είναι ο αδαμίτης, ο ολιβενίτης, ο κτενασίτης, ο σερπιερίτης, ο μιμητίτης και ο βεουδαντίτης. Τα υπολειμματικά πρωτογενή ορυκτά είναι ο χαλαζίας, ο φθορίτης και ο βαρύτης που εμπλουτίζονται υπολειμματικά στο gossan (Σκαρπέλης και Αργυράκη 2008).



Εικόνα 7: Δευτερογενή ορυκτά από υπεργενή οξείδωση στο Λαύριο α. Γκαιτίτης (καστανό) και αιματίτης (κόκκινο) στο gossan που σχηματίζεται στην Πλάκα. β. Αζουρίτης και μαλαχίτης. γ. Σμιθσονίτης. δ. Αλλοφανής (Μέλφος και Βουδούρης 2022).

Η υπεργενής ζώνη του μη θειούχου σιδηρομεταλλεύματος στο Λαύριο βρίσκεται συνήθως κάτω από σώματα θειούχων μεταλλευμάτων ή από τα gossan τους (Σκαρπέλης και Αργυράκη 2009). Το σιδηρομετάλλευμα βρίσκεται σε κοιλότητες από διάλυση μέσα στο

μάρμαρο και δομικά ελέγχεται, γεμίζοντας κυρίως κατακόρυφα επίπεδα ρωγμών, τα λεγόμενα «griffon» από τους μεταλλωρύχους στο παρελθόν. Ο κύριος προσανατολισμός των ρωγμών με υπεργενή ορυκτά είναι NE-SW. Το μήκος των σωμάτων υπεργενούς μεταλλεύματος μερικές φορές είναι μεγάλο και ξεπερνά τα δεκάδες μέτρα. Σώματα μεταλλεύματος που μοιάζουν με σωλήνες, πλούσια σε Fe, με ομόκεντρες ή ρυθμικές ταινίες, εμφανίζονται ως αποφύσεις των κύριων υπεργενών σωμάτων. Σύμφωνα με τους Skarpelis and Argyraki (2009) στα ορυκτά κυριαρχεί ο γκαιτίτης και ο αιματίτης, ενώ ο σμιθσονίτης, ο αδαμίτης, ο αζουρίτης και ο μαλαχίτης είναι τα κύρια επουσιώδη ορυκτά. Ο σμιθσονίτης γεμίζει κενά στο υπεργενές σιδηρομετάλλευμα (Μέλφος και Βουδούρης 2022).

Το μη θειούχο μετάλλευμα ψευδαργύρου στο Λαύριο σχηματίζει βοτρυοειδή συσσωματώματα που γεμίζουν κενά κατά μήκος των κατακόρυφων και υπο-κατακόρυφων διακλάσεων στο μάρμαρο (Skarpelis and Argyraki 2009). Επιπλέον μπορεί να βρεθεί και ως στρωματόμορφο από αντικατάσταση παράλληλα στη στρώση ή σε βοτρυοειδή και σφαιρικά συσσωματώματα που επικαλύπτουν τα τοιχώματα των κοιλοτήτων διάλυσης στο μάρμαρο, κοντά στις μεταλλοφόρες επαφές με σχιστόλιθους ή φλέβες (Katerinopoulos et al. 2005). Η κύρια παραγένεση αποτελείται από ορυκτά που περιέχουν ψευδάργυρο, κυρίως σμιθσονίτη, υδροζινκίτη και ημιμορφίτη. Ο γαλλικός όρος «καλαμίνα» χρησιμοποιήθηκε από τους μεταλλωρύχους του Λαυρίου για αυτό το πορώδες μετάλλευμα, πλούσιο σε ψευδάργυρο, κατά την τελευταία μεταλλευτική περίοδο τον 19ο και τον 20ο αιώνα (Katerinopoulos et al. 2005). Το μη θειούχο μετάλλευμα ψευδαργύρου του Λαυρίου υπέστη εκμετάλλευση για εκατό χρόνια (περίπου από το 1870 ως το 1970) με συνολική παραγωγή σχεδόν 1,2 Mt (Katerinopoulos et al. 2005).

Τα οξειδωμένα μεταλλεύματα που είναι εξαιρετικά πλούσια σε Bi και Au, εμφανίζονται τοπικά στο μάρμαρο του μεταλλείου Ιλάριον (Voudouris and Economou-Eliopoulos 2003, Solomos et al. 2004). Αυτή η εμφάνιση είναι πολύ περιορισμένη και εκτίνεται μόνο μερικά μέτρα σε μήκος. Έχουν παρατηρηθεί τρεις διαφορετικές παραγένεσεις μεταλλευμάτων: πλούσια σε Cu, πλούσια σε Bi και πλούσια σε Sb (Solomos et al. 2004). Ασυνήθιστοι υπεργενείς κόκκοι αυτοφυούς βισμούθιου και χρυσού (περιεκτικότητα σε Au περίπου 13% κ.β. και έως 1,10% κ.β. Bi) βρίσκονται διασκορπισμένοι σε συσσωματώματα βισμούθινίτη-βισμίτη (Solomos et al. 2004). Ο βισμούθινίτης εμφανίζεται με τη μορφή υπολειμματικών κόκκων μέσα στα ψευδόμορφα βισμίτη. Ο αυτοφυής χρυσός εμφανίζεται είτε με τη μορφή απομονωμένων κόκκων είτε ως δακτύλιος σε οξείδια του βισμούθιου με υπολειμματικούς πυρήνες του αυτοφυούς Bi (Voudouris and Economou-Eliopoulos 2003, Voudouris et al.

2008). Ο κερουσίτης και ο αγγλεσίτης απουσιάζουν. Παρόμοια υπεργενής κρυστάλλωση συμβαίνει επίσης στο μεταλλείο Serpieri όπου ο αυτοφυής χρυσός βρίσκεται με την μορφή απομονωμένων κόκκων διαμέτρου έως 2 mm στο οξειδωμένο μετάλλευμα πλούσιο σε Cu-Bi (Voudouris et al. 2021).

Μέγα Λιβάδι - Σέριφος

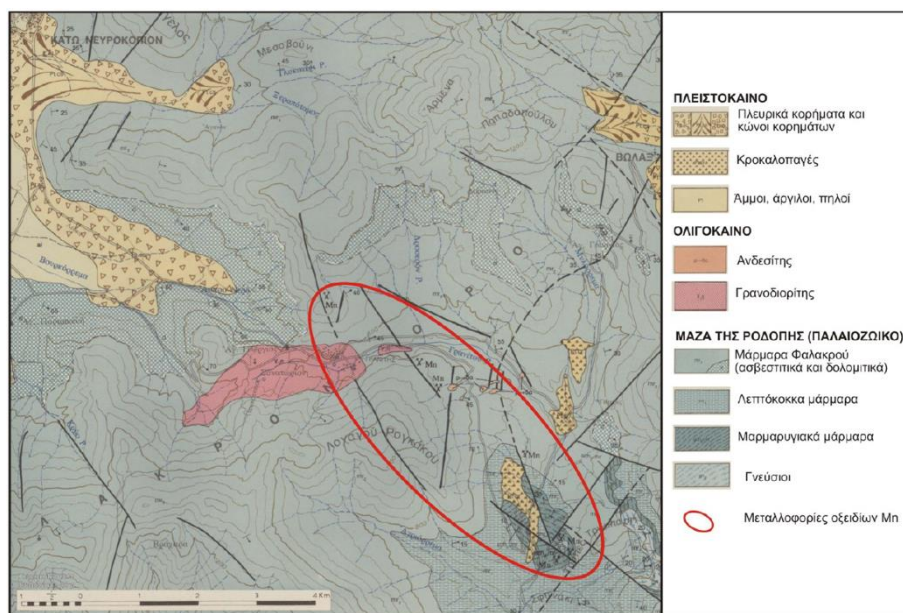
Στην περιοχή Μέγα Λιβάδι στη Σέριφο έχει βρεθεί το κοίτασμα αρσενικού - χαλκού που δημιουργήθηκε στα ανθρακικά πετρώματα που βρίσκονται πάνω από τη γρανοδιοριτική διείσδυση και προέρχεται από την υδροθερμική εξαλλοίωση του κοιτάσματος Fe τύπου skarn του Κάτω Μειοκαίνου (Μέλφος και Βουδούρης 2022). Η υπογενής μεταλλοφορία περιέχει σιδηροπυρίτη, πλούσια σε As ορυκτά της ομάδας του τενναντίτη και αρσеноπυρίτη. Αυτή η μεταλλοφορία υπέστη έντονη εξαλλοίωση κατά την διάρκεια του Πλειοκαίνου και του Τεταρτογενούς εξαιτίας της καταβύθισης του μετεωρικού νερού. Οι γεωλογικές και ανθρωπογενείς διεργασίες που είναι υπεύθυνες για αυτή την εξαλλοίωση μπορούν να χωριστούν σε πέντε στάδια μεταλλοφορίας τα οποία διαφοροποιούνται ανάλογα με το περιεχόμενο σε στοιχεία, το Eh και το pH. Τα υπεργενή στάδια I έως III αποτελούνται από διαφοροποιήσεις παραγενέσεων οξειδίων, υδροξειδίων και αρσενιδίων (Dill et al. 2010).

Το στάδιο I περιλαμβάνει (γκαιτίτη, μίγμα από λεπτόκοκκα ορυκτά Fe-As-Sb-Cu, φαρμακοσιδηρίτης. Το στάδιο II περιλαμβάνει μπεουδαντίτη με Sb και με σπάνιες γαίες. Το στάδιο III περιλαμβάνει αρσеноσιδηρίτη. Τα στάδια IV και V είναι ανθρωπογενή και χαρακτηρίζονται από χουμικά και οξαλικά άλατα K-Cu (IV) και τα ανθρακικά ορυκτά του Cu, μαλαχίτη και αζουρίτη (V). Η χημική αποσάθρωση που έλαβε χώρα σε (υπό)τροπικές κλιματικές συνθήκες κατά τη διάρκεια του Μειοκαίνου και Πλειοκαίνου ήταν υπεύθυνες για τα υπεργενή στάδια I έως III στην περιοχή Μέγα Λιβάδι. Κατά τη διάρκεια της εξαλλοίωσης, το περιεχόμενο σε Fe στα πετρώματα μειώνεται και σε As αυξάνεται. Ασυνήθιστα υψηλές συγκεντρώσεις σε ελαφριές σπάνιες γαίες στον μπεουδαντίτη χρησιμοποιούνται ως ορυκτά δείκτες στην στρωματογραφία και συσχετίζονται με τη μεταλλοφορία σταδίου II με μία φάση λατεριτώσεως στη περιοχή του Αιγαίου κατά το Πλειόκαινο. Μετά από ένα χρονικό κενό, εξαιτίας της ανθρωπογενούς δραστηριότητας πυροδοτήθηκε ένα γεγονός μεταλλογένεσης από τις εξορυκτικές δραστηριότητες κατά την διάρκεια της Εποχής του Χαλκού, περίπου κατά το 3325 έως 2890 πΧ όπου εξορύσσονταν το μαλακό μετάλλευμα Fe και Cu με αρσενικό σε μικρό βάθος. Αυτή η μεταλλοφορία εξελίχθηκε κάτω από πιο εύκρατες κλιματικές συνθήκες ως αποτέλεσμα της επαφής με τον αέρα κατά την διάρκεια της εξόρυξης. Κατά την Εποχή του

Χαλκού συγκρίματα από χουμικά και οξαλικά άλατα K-Cu αποτέθηκαν από επιφανειακά ρευστά ως συνάρτηση μεταβλητών συνθηκών οξειδοαναγωγής και τιμής pH που κυμαίνεται γύρω από το ουδέτερο. Αυτή η αλληλουχία μεταλλοφοριών είναι σημαντική επειδή παρέχει δεδομένα για τις συνθήκες αποσάθρωσης στην περιοχή του Αιγαίου. Επιπλέον, παρέχει μία εικόνα για τις μεταλλευτικές δραστηριότητες κατά τη διάρκεια της Εποχής του Χαλκού. Τέλος, τα φυσικοχημικά αποτελέσματα που λαμβάνονται από την μελέτη αυτής της αλλοίωσης σε πολλαπλά στάδια μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να εξηγήσει τις μεταβολές κάτω από (υπο)τροπικές έως εύκρατες κλιματικές συνθήκες σε τέλματα από εκμετάλλευση κοιτασμάτων As-Cu σε άλλες περιοχές (Dill et al. 2010).

25° χιλιόμετρο Δράμας - Κάτω Νευροκοπίου

Στη Μάζα της Ροδόπης εντοπίζονται κοιτάσματα οξειδίων του Mn κοντά στο Κάτω Νευροκόπι, Δράμας (Εικόνα 8). Η μεταλλοφορία σχηματίστηκε από την αποσάθρωση των υπογενών φλεβών ροδοχρωσίτη-σουλφιδίων (Nimforoulos et al. 1991, Michailidis et al. 1997, Nimforoulos et al. 1997). Η φλεβική μεταλλοφορία επιβεβαιώνεται από τις τεκτονικές ζώνες διάτμησης μεταξύ μαρμάρου και μεταπηλιτών που εκτείνονται πλευρικά στο μάρμαρο με τη μορφή επίπεδων, ακανόνιστων και φακοειδών σωμάτων (Μέλφος και Βουδούρης 2022).



Εικόνα 8: Γεωλογικός χάρτης με την περιοχή στην οποία εντοπίζονται τα κοιτάσματα οξειδίων του Mn στο Κάτω Νευροκόπι.

Η υπεργενής οξείδωση της υπογενούς μεταλλοφορίας οδήγησε στον επι τόπου σχηματισμό υπολειμματικών κοιτασμάτων οξειδίων του Mn, τα οποία σε κάποιες περιπτώσεις

δευτερογενώς πληρώνουν με οξείδια του Mn νεοσχηματισμένες ή και καλά ανεπτυγμένες καρστικές κοιλότητες (Nimforoulos et al. 1991, Nimforoulos et al. 1997). Γεωχημικά προφίλ ολικού πετρώματος κατά μήκος των μεταλλοφόρων ζωνών επιβεβαιώνουν το ρόλο των ρηγμάτων και διατμητικών ζωνών ως διόδους των ρευστών και τονίζουν την σημασία αυτών των δομών στην ανάπτυξη των υδροθερμικών και υπεργενών μεταλλοφοριών στο Κάτω Νευροκόπι (Nimforoulos et al. 1991, Nimforoulos et al. 1997).

Τρεις ζώνες αναγνωρίζονται στις επιτόπου υπεργενείς ζώνες: (I) μία σταθερή ζώνη οξείδωσης, όπου τα δυσκίνητα στοιχεία σχηματίζουν (ή αντικαθιστούν) σταθερές ορυκτές φάσεις οξειδίων ενώ τα ευκίνητα στοιχεία εκπλένονται, (II) μία μεταβατική (ενεργή) ζώνη στην οποία η συμπεριφορά των στοιχείων επηρεάζεται σημαντικά από τις εποχιακές διακυμάνσεις του υδροφόρου ορίζοντα και αλλαγές στις συνθήκες pH-Eh και (III) μία ζώνη μόνιμα κορεσμένη σε νερό όπου οι αλλαγές στις συνθήκες pH-Eh είναι μηδαμινές. Η ζώνη (II) θεωρείται η πηγή της μεταλλοφορία που πληρώνει τα καρστικά έγκοιλα. Κατά τη διάρκεια της αποσάθρωσης μετεωρικό νερό πλούσιο σε CO₂ διεισδύει προς τα κάτω μέσα στις φλέβες και προκαλεί τη διάσπαση και διάλυση των σουλφιδίων και του μαρμάρου ενώ ταυτόχρονα οξειδώνει τον ροδοχρωσίτη σε οξείδια του Mn. Ο σχηματισμός καρστικών εγκοίλων ευνοήθηκε από την υψηλή διαπερατότητα κατά μήκος των ζωνών διάτμησης. Το διαλυμένο Mn²⁺ μεταφέρθηκε σε καρστικές κοιλότητες σε αναγωγικά μετεωρικά νερά στην αρχή της αποσάθρωσης (pH 4-5) και ως Mn(HCO₃)² σε ελαφρώς αλκαλικά υπόγεια ύδατα κατά τη διάρκεια της προχωρημένης αποσάθρωσης (pH 6-8). Η απόθεση Mn⁴⁺-οξειδίου έλαβε χώρα με αύξηση fO₂ στα υπόγεια ύδατα ή αύξηση pH με συνεχή υδρόλυση και ανθρακική διάλυση. Στο καλά ανεπτυγμένο καρστικό περιβάλλον, κάποια κινητικότητα στοιχείων εμφανίστηκε κατά τη διάρκεια και μετά τον σχηματισμό του καρστικού μεταλλεύματος με τη σειρά Na>K>Mg>Sr>Mn>As>Zn>Ba>Al>Fe>Cu>Cd>Pb (Nimforoulos et al. 1991, Nimforoulos et al. 1997, Μέλφος και Βουδούρης 2022).

Θάσος

Στη Θάσο τα κοιτάσματα χρυσού, αργύρου, χαλκού, μολύβδου και σιδήρου έχουν υποστεί εκμετάλλευση από την αρχαιότητα και η εξόρυξη σταμάτησε το 1964 (Μέλφος και Βουδούρης 2022). Τα κύρια ορυκτά της μεταλλοφορίας είναι ανθρακικά ορυκτά του Pb και του Zn όπως ο κερουσίτης και ο σμιθσονίτης τα οποία παλιότερα ήταν γνωστά με τον όρο «καλαμίνη» και από οξείδια Fe όπως ο γκαιτίτης, ο λεπιδοκροκίτης και ο αιματίτης (Vavelidis and Amstutz 1983, Μέλφος και Βουδούρης 2022). Τα σύνδρομα ορυκτά που βρίσκονται μαζί

με τα μεταλλοφόρα είναι ο ασβεστίτης, ο δολομίτης, ο χαλαζίας και ο βαρύτης (Μέλφος και Βουδούρης 2022). Τα κοιτάσματα έχουν σχηματιστεί από αντικατάσταση του μαρμάρου τα οποία στη συνέχεια υπέστησαν έντονη οξείδωση (Vavelidis and Amstutz 1983).

Λατεριτικά κοιτάσματα

Τα σιδηρονικελιούχα λατεριτικά κοιτάσματα της Ελλάδας προέρχονται άμεσα ή έμμεσα από οφειολιθικά πετρώματα της ζώνης Αξιού και της Πελαγονικής. Τα μεταλλεύματα εκτός από Ni περιέχουν Co, Cr, Mn και Fe (Μέλφος και Βουδούρης 2022).



Εικόνα 9: Αλλόχθονα δευτερογενή καρστικά λατεριτικά κοιτάσματα Fe-Ni (Μέλφος και Βουδούρης 2022).

Εκτός από αυτά μπορεί να περιέχονται και As και S τα οποία δεν είναι επιθυμητά στην μεταλλουργία καθώς είναι επιβλαβή. Τα λατεριτικά κοιτάσματα ανάλογα με την απόσταση που βρίσκονται από την πηγή τους χαρακτηρίζονται ως αυτόχθονα πρωτογενή ή αλλόχθονα δευτερογενή (Μέλφος και Βουδούρης 2022). Τα κοιτάσματα λατερίτη που βρίσκονται στη Λοκρίδα και στην Καστοριά βρίσκονται υπό εκμετάλλευση και από αυτά λαμβάνεται το Ni μετά από πυρομεταλλουργική επεξεργασία. Τα αυτόχθονα κοιτάσματα στην Ελλάδα είναι σπανιότερα και βρίσκονται στην Κεντρική Εύβοια, στο Βέρμιο, στα Γρεβενά και στην Ιεροπηγή Καστοριάς. Τα αλλόχθονα κοιτάσματα βρίσκονται στην Λοκρίδα της Φθιώτιδας κυρίως στον Αγ. Ιωάννη, στο Νησί, στο Μαρμέικο και στην Κωπαΐδα. Οι μορφές που αναπτύσσονται σε αυτά τα κοιτάσματα είναι φακοειδής ή στρώματα μέσα σε ασβεστόλιθους (Εικόνα 9) (Μέλφος και Βουδούρης 2022).

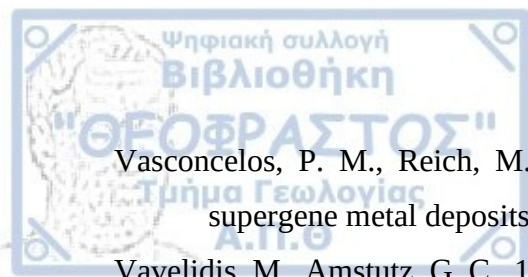
6. Βιβλιογραφία

- Μέλφος, Β., & Βουδούρης, Π. (2022). Κοιτάσματα της Ελλάδας.
- Alpers, C. N., & Brimhall, G. H., 1988. Middle Miocene climatic change in the Atacama Desert, northern Chile: Evidence from supergene mineralization at La Escondida. Geological Society of America Bulletin, 100(10), 1640-1656.
- Arndt, N., Ganino, C., 2012. Metals and Society: An Introduction to Economic Geology. Springer Heidelberg, 160 pp
- Beazley, R., 2013. Developing a new rare earth discovery - an investor presentation for Peak Resources, Ltd., February, 2013, 23 slides,
<http://a.eqcdn.com/peakresources/media/e5f40aa400be827f2c78098d5fedb90b.pdf>.
- Boni, M., Gilg, H.A., Aversa, G., Balassone, G., 2003. The "Calamine" of SW Sardinia: geology, mineralogy, and stable isotope geochemistry of a supergene Zn mineralization. Economic Geology 98: 731-748
- Butt, C.R.M., Cluzel, D., 2013. Nickel laterite ore deposits: weathered serpentinites. Elements 9: 123-128
- Chakhmouradian, A.R., and Wall, F., 2012. Rare earth elements: minerals, mines, magnets (and more): Elements, v. 8, p. 333-340.
- Chi, R., and Tian, J., 2008. Weathered Crust Elution-deposited Rare Earth Ores: Nova Science Publishers, New York, 288 p.
- Cocker, M.D., 2014. Lateritic, supergene rare earth element (REE) deposits. In: Conway FM (ed) Proceedings of the 48th Annual Forum on the Geology of Industrial Minerals. Arizona Geological Survey Special Paper 9. Arizona Geological Survey, Chapter 4, pp 1-18
- Dill, H.G., Melcher, F., Kaufhold, S., Techmer, A., Weber, B., & Bäumler, W., 2010. Post-Miocene and Bronze-age supergene Cu-Pb arsenate-humate-oxalate-carbonate mineralization at Mega Livadi, Serifos, Greece. The Canadian Mineralogist, 48(1), 163-181.
- Dill, H.G., Weber, B., Botz, R., 2013a. Metalliferous duricrusts ("orecretes") - markers of weathering: a mineralogical and climatic-geomorphological approach to supergene Pb-Zn-Cu-Sb-P mineralization on different parent materials. Neues Jahrbuch für Mineralogie Abhandlungen 190:123-195
- Dill, H.G., Techmer A., Kus J., 2013b. Evolution of an old mining district between 725 and 1630 AD at the boundary between Thüringen and Bayern, SE Germany, using

- mineralogical and chemical markers, radio-carbon dating, and coal petrography of slags. *Archaeological and Anthropological Sciences* 5: 215-233
- Dill, H.G., 2015. Supergene alteration of ore deposits: from nature to humans. *Elements* 11: 311-317
- Evins, L. Z., Jensen, K. A., & Ewing, R. C., 2005, Uraninite recrystallization and Pb loss in the Oklo and Bangombé natural fission reactors, Gabon. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(6), 1589-1606.
- Gilbertson, J., and Russill, J., 2013, A competent person's report on the Tantalus Project, Northern Madagascar: report prepared for Tantalus Rare Earths AG by SRK, 140 p.
- Heim, J.A., Vasconcelos, P.M., Schuster, D.L., Farley, K.A., Broadbent, G.C., 2006, Dating palaeochannel iron ore by (U-Th)/ He analysis of supergene goethite, Hamersley Province, Australia. *Geology* 34:173-176
- Hatch, G.P., 2012, Dynamics in the global market for rare earths: *Elements*, v. 8, p. 341-346.
- Hitzman, M.W., Reynolds, N.A., Sangster, D.F., Allen, C.R, Carman, C.E., 2003, Classification, genesis, and exploration guides for nonsulfide zinc deposits. *Economic Geology* 98: 685-714
- Iseppi, M., Sevin, B., Cluzel, D., Maurizot, P., & Bayon, B. L., 2018, Supergene nickel ore deposits controlled by gravity-driven faulting and slope failure, Peridotite Nappe, New Caledonia. *Economic Geology*, 113(2), 531-544.
- John, D. A., Ayuso, R. A., Barton, M. D., Blakely, R. J., Bodnar, R. J., Dilles, J. H.,... & Vikre, P. G., 2010, Porphyry copper deposit model, Chapter B of Mineral deposit models for resource assessment: US Geological Survey Scientific Investigations Report 2010-5070-B.
- Kasama, T., & Murakami, T., 2001, The effect of microorganisms on Fe precipitation rates at neutral pH. *Chemical Geology*, 180(1-4), 117-128.
- Katerinopoulos, A., Solomos, C., and Voudouris, P., 2005, Lavrion smithsonites: A mineralogical and mineral chemical study of their coloration. In *Mineral deposit research: Meeting the global challenge* (pp. 983-986). Springer, Berlin, Heidelberg.
- Lynas Corporation, 2013, Lynas advanced materials plant.
http://www.lynascorp.com/SiteCollectionDocuments/Fact%20Sheets/Lynas_Advanced_Material_Plant.pdf/ Website accessed March 24, 2013.
- Mariano, A.N., and Mariano, A.N., Jr., 2012, Rare earth mining and exploration in North America: *Elements*, v. 8, p. 369-376.

- Michailidis, K. M., Nicholson, K., Nimfopoulos, M. K., & Pattrick, R. A. D., 1997, An EPMA and SEM study of the Mn-oxide mineralization of Kato Nevrokopi, Macedonia, northern Greece: Controls on formation of the Mn⁴⁺ oxides. Geological Society, London, Special Publications, 119(1), 265-280.
- Morteani, G., and Preinfalk, C., 1996, REE distribution and REE carriers in laterites formed on the alkaline complexes of Araxá and Catalao (Brazil), in, Jones, A.P., Wall, F., and Williams, (eds.), C.T., Rare Earth Minerals: Chemistry, origin and ore deposits: Chapman & Hall, London, p.227-255.
- Nimfopoulos, M. K., & Pattrick, R. A. D., 1991, Mineralogical and textural evolution of the economic manganese mineralisation in western Rhodope massif, N. Greece. Mineralogical Magazine, 55(380), 423-434.
- Nimfopoulos, M. K., Pattrick, R. A. D., Michailidis, K. M., Polya, D. A., & Esson, J., 1997, Geology, geochemistry, and origin of the continental karst-hosted supergene manganese deposits in the western Rhodope Massif, Macedonia, northern Greece. Exploration and Mining Geology, 2(6), 171-184.
- Price, J.G., 2013, The challenges of mineral resources for society. In: Bickford ME (ed) The Impact of the Geological Sciences on Society. Geological Society of America Special Papers 501, pp 1-19
- Quatrini, R., & Johnson, D. B., 2019, Acidithiobacillus ferrooxidans. Trends in microbiology, 27(3), 282-283.
- Ramanaidou, E. R., Morris, R. C. and Horwitz, R. C., 2003, Channel iron deposits of the Hamersley Province, Western Australia, Aust.J. Earth Sci., 50, 669-690.
- Ramanaidou, E. R., & Morris, R. C., 2010, A synopsis of the channel iron deposits of the Hamersley Province, Western Australia. Applied Earth Science, 119(1), 56-59.
- Reich, M., Palacios, C., Parada, M. A., Fehn, U., Cameron, E. M., Leybourne, M. I., & Zúñiga, A., 2008, Atacamite formation by deep saline waters in copper deposits from the Atacama Desert, Chile: evidence from fluid inclusions, groundwater geochemistry, TEM, and 36 Cl data. Mineralium Deposita, 43, 663-675.
- Reich, M., Palacios, C., Vargas, G., Luo, S., Cameron, E. M., Leybourne, M. I., & You, C. F., 2009, Supergene enrichment of copper deposits since the onset of modern hyperaridity in the Atacama Desert, Chile. *Mineralium Deposita*, 44, 497-504.
- Reith F, Stewart L, Wakelin SA (2012) Supergene gold transformation: Secondary and nano-particulate gold from southern New Zealand. Chemical Geology 320-321: 32-45

- Reich, M., & Vasconcelos, P. M., 2015, Geological and economic significance of supergene metal deposits. *Elements*, 11(5), 305-310.
- Renock, D., Shuller-Nickles, L.C., 2015, Predicting geologic corrosion with electrodes. *Elements* 11: 331-336
- Rimstidt, J.D., Chermak, J.A., Gagen, P.M., 1994, Rates of reaction of galena, sphalerite, chalcopyrite, and arsenopyrite with Fe(III) in acidic solutions. In: Alpers CN, Blowes DW (eds) *Environmental Geochemistry of Sulfide Oxidation*. American Chemical Society Symposium Series 550. American Chemical Society, Washington, pp 2-13
- Rose, Jr., H.J., Blade, L.V., and Ross, M., 1958, Earthy monazite at Magnet Cove, Arkansas: *The American Mineralogist*, v. 43, p. 995-997
- Sangameshwar, S.R., and Barnes, H.L., 1983, Supergene processes in zinc-lead-silver sulfide ores in carbonate rocks: *ECONOMIC GEOLOGY*, v. 78, p.1379-1397.
- Sato, M., 1992, Persistency-field Eh-pH diagrams for sulfides and their application to supergene oxidation and enrichment of sulfide ore bodies. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56(8), 3133-3156.
- Sillitoe, R.H., 2013, Copper provinces. In: Hedenquist JW, Harris M, Camus F (eds) *Geology and Genesis of Major Copper Deposits and Districts of the World: A Tribute to Richard H. Sillitoe*. Society of Economic Geologists Special Publication 16, pp 1-18
- Skarpelis, N., 2006, Lateritization processes of ultramafic rocks in Cretaceous times: The fossil weathering crusts of mainland Greece. *Journal of Geochemical Exploration*, 88(1-3), 325-328.
- Skarpelis, N., and Argyraki, A., 2009, Geology and origin of supergene ore at the Lavrion Pb-Ag-Zn deposit, Attica, Greece. *Resource geology*, 59(1), 1-14.
- Solomos, Ch., Voudouris, P. and Katerinopoulos, A., 2004, Mineralogical study of bismuth-gold-antimony mineralization at the area of Kamariza, Lavrion. *Bulletin of the Geological Society of Greece*, 36(1), 387-396.
- Taylor, R. 2011, *Gossans and Leached Cappings: Field Assessment*. Springer-Verlag, Berlin, 146 pp
- Valeton, I., Biermann, M., Reche, R., & Rosenberg, F., 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(4), 359-404.
- Vasconcelos, P. 1999, K-Ar and Ar⁴⁰/Ar³⁹ geochronology of weathering processes. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* 27: 183-229



- Vasconcelos, P. M., Reich, M., & Shuster, D. L., 2015, The paleoclimatic signatures of supergene metal deposits. *Elements*, 11(5), 317-322.
- Vavelidis, M., Amstutz, G. C., 1983, Investigations on the gold occurrences in the Kinyra and Thasos (City) area on Thasos Island (Greece). In: *Mineral Deposits of the Alps and of the Alpine Epoch in Europe*: Berlin-Heidelberg, Springer, pp. 385-391.
- Voudouris, P., Economou-Eliopoulos, M., 2003, Mineralogy and chemistry of Cu-rich ores from the Kamariza carbonate-hosted deposit (Lavrion), Greece. In: Eliopoulos et al. (eds) *Mineral Exploration and Sustainable Development*. Millpress, Rotterdam, pp 499-502
- Voudouris, P., Melfos, V., Spry, P. G., Bonsall, T., Tarkian, M., and Economou-Eliopoulos, M., 2008, Mineralogical and fluid inclusion constraints on the evolution of the Plaka intrusion-related ore system, Lavrion, Greece. *Mineralogy and Petrology*, 93(1-2), 79-110.
- Voudouris, P., Melfos, V., Mavrogonatos, C., Photiades, A., Moraiti, E., Rieck, B.,... & Zaimis, S., 2021, The Lavrion mines: a unique site of geological and mineralogical heritage. *Minerals*, 11(1), 76.
- Voudouris, P. & Melfos, V., 2022, <https://www.oryktosploutos.net/2022/09/the-lavrion-mines-geological-metallogenic-and-mineralogical-overview/>
- Wu, C., Yuan, Z., & Bai, G., 1995, Rare earth deposits in China. *Mineralogical Society Series*, 7, 281-310.
- Zammit, C.M., Shuster, J.P., Gagen, E.J., Southam, G., 2015, The geomicrobiology of supergene metal deposits. *Elements* 11: 337-342