



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

ΣΑΧΙΝ-ΠΑΝΑΓΙΩΤΙΔΗΣ ΜΩΥΣΗΣ
ΑΕΜ 5735

Υπεργενετικά ορυκτά από την οξείδωση
μεταλλοφοριών του Λαυρίου

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ



ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ
2022





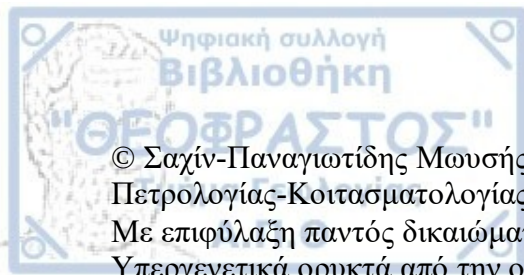
ΣΑΧΙΝ-ΠΑΝΑΓΙΩΤΙΔΗΣ ΜΩΥΣΗΣ

Υπεργενετικά ορυκτά από την οξείδωση
των μεταλλοφοριών του Λαυρίου

Υποβλήθηκε στο Τμήμα Γεωλογίας
Τομέας Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας

Επιβλέπων Καθηγητής
Βασίλης Μέλφος Καθηγητής

©Σαχίν-Παναγιωτίδης Μωυσής, 2022
Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος.



© Σαχίν-Παναγιωτίδης Μουσής, Τμήμα Γεωλογίας Α.Π.Θ, Τομέας Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας, 2022
Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος
Υπεργενετικά ορυκτά από την οξείδωση των μεταλλοφοριών του Λαυρίου - Διπλωματική Εργασία

© Sachin-Panagiotidis Moisis, School of Geology, Department of Mineralogy, Petrology, Economic Geology, 2022
All rights reserved.
Hypergene minerals from oxidation of the Lavrion mineralization - 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: emel.gr/oryktologiko-mouseio



Περιεχόμενα

ΠΕΡΙΛΗΨΗ	6
ABSTRACT	7
ΠΡΟΛΟΓΟΣ	8
1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	9
2. ΓΕΩΛΟΓΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ	11
3. Οξειδωμένη ζώνη του κοιτάσματος Pb-Ag-Zn στο Λαύριο	16
4. Τα Υπεργενετικά Κοιτάσματα Λαυρίου	20
5. Πρωτογενή και Υπεργενετικά Ορυκτά του Λαυρίου	25
6. Γεωχημεία Υπεργενετικών Μεταλλευμάτων	28
7. Συζήτηση	30
7.1 Προέλευση	30
7.2 Φυσικοχημικές συνθήκες απόθεσης	33
8. Συμπεράσματα	36

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Υπεργενετικά ορυκτά από την οξείδωση του Λαυρίου

Σαχίν-Παναγιωτίδης Μωσής

Το κοίτασμα Pb-Ag-Zn που φιλοξενείται στο Λαύριο στη νοτιοανατολική Αττική, στην Ελλάδα, αποτελείται από σημαντικά μη θειούχα μεταλλεύματα. Η πολυμεταλλική θειούχος μεταλλοφορία επηρεάστηκε από υπεργενετική οξείδωση προκαλώντας το gossan. Τα κύρια μη θειούχα ορυκτά που ήταν σημαντικά για την παλαιότερη οικονομικής σημασίας ήταν ο σμιθσονίτης, ο γκαιτίτης και ο αιματίτης. Τα κύρια υπεργενετικά ορυκτά αποτέθηκαν σε ανοιχτούς χώρους και εμφανίζονται μέσα στο μάρμαρο. Η καλαμίνα και το σιδηρομετάλλευμα γέμισαν κυρίως ανοιχτά σπασίματα που είχαν προκληθεί από την τεκτονική. Παλαιότερες δημοσιευμένες εργασίες έχουν αποδείξει ότι τα οξειδωμένα μεταλλεύματα υποδεικνύουν μία σύνθετη ορυκτολογική σύσταση του gossan ανάλογα με την ορυκτολογία της πρωτογενούς μεταλλοφορίας, τον βαθμό οξείδωσης, την έκπλυση των στοιχείων και τις τοπικές υδρολογικές συνθήκες. Ο τρόπος εμφάνισης, οι υφές, η ορυκτολογία και η γεωχημεία της μη θειούχου μεταλλοφορίας επιβεβαιώνουν ότι είναι υπεργενετικής προέλευσης: η εισροή όξινου νερού που ήταν πλούσιο σε μέταλλα, μέσα σε ανοιχτές διακλάσεις στο πέτρωμα προκάλεσε την οξείδωση του σιδηροπυρίτη. Η διάλυση των ανθρακικών πετρωμάτων οδήγησε στο άνοιγμα των διακλάσεων και την απόθεση των δευτερογενών ορυκτών. Η απόθεση αυτή έλαβε χώρα υπό σχεδόν ουδέτερες έως ήπια όξινες συνθήκες. Η διάλυση των μεταλλικών ορυκτών και η εκ νέου απόθεση του Fe και του Zn στο μάρμαρο ξενιστή, αύξησε την περιεκτικότητα σε μέταλλα και διαχώρισε τον σίδηρο και τον ψευδάργυρο από τον μόλυβδο, παράγοντας έτσι οικονομικά κοιτάσματα.



ABSTRACT

Hypergene minerals from oxidation of the Lavrion mineralization

Sachin-Panagiotidis Moisis

The Lavrion Pb-Ag-Zn deposit hosted in carbonates at the southeastern Attica in Greece consists of significant non-sulfuric ores. The primary polymetallic sulfide mineralization underwent hypogene oxidation, causing an extensive gossan. The main non-sulfuric minerals of the older economic important mineralization is smithsonite, goethite and hematite. Mineral hypogene assemblages fill secondary open spaces and appear as replacement pods within the marble. Calamine and iron ore mostly filled the open fractures. The complex gossan mineralogy depends on the hypogene mineralogy, the degree of oxidation, the leaching of the elements, and the local hydrological conditions, including dissolution, transport and re-precipitation. The appearance, textures, mineralogy, and geochemistry of the non-sulfide mineralization confirm that they are undoubtedly of hypogene origin. The dissolution of the carbonates led to the opening of the fractures. The deposition of minerals in the supergene ore took place under almost neutral to mildly acidic conditions. The dissolution of the hypogene mineralization and the re-precipitation of Fe and Zn in the host marble increased the metal quality and separated iron and zinc from lead, thus producing economically attractive deposits.



Το θέμα της παρούσας διπλωματικής εργασίας μου ανατέθηκε τον Ιανουάριο του 2022 από τον Καθηγητή του Τομέα Ορυκτολογίας - Πετρολογίας - Κοιτασματολογίας του Τμήματος Γεωλογίας του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης, κ. Βασίλειο Μέλφο, τον οποίο ευχαριστώ θερμά για την υπόδειξη του θέματος, την καθοδήγηση και τις συμβουλές του σε όλη τη διάρκεια της εργασίας αυτής.

Στο πλαίσιο της αναζήτησης και μελέτης των δευτερογενών ορυκτών του Λαυρίου ή αλλιώς supergene minerals, η συγκεκριμένη πτυχιακή εργασία επιχειρεί να παρουσιάσει και να εξετάσει τον τρόπο δημιουργία και την ποικιλία των ορυκτών αυτών.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες οφείλω στον Καθηγητή κ. Β. Μέλφο, που ήταν ο επιβλέπωντάς της πτυχιακής αυτής εργασίας, για την ανάθεση ενός τόσο ενδιαφέροντος θέματος, όπως και για την συνεχή βοήθεια του κατά την εκπόνηση αυτής της εργασίας. Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένεια μου για την στήριξη τους σε όλη τη διάρκεια των σπουδών μου.

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το Λαύριο από τα αρχαία χρόνια (πριν από το 1000 π.Χ.) ήταν γνωστό για την εκμετάλλευση μεταλλευμάτων, όπως ο άργυρος. Τα κοιτάσματα στο Λαύριο αποτελούνται κυρίως από μεταλλοφορίες αντικατάστασης ανθρακικών πετρωμάτων που συσχετίζονται με την διείσδυση γρανοδιοριτικών μαγμάτων ηλικίας Ανώτερου Μειόκαινου (Bonsall et al., 2007, 2011; Voudouris et al., 2008a,b, 2018, 2021; Spry et al., 2014; Melfos and Voudouris, 2017; Galanos et al., 2018; Ross et al., 2021). Επιπλέον, το Λαύριο θεωρείται πιθανό Παγκόσμιο Γεωπάρκο της UNESCO, καθώς πληροί όλα τα επιστημονικά, εκπαιδευτικά, πολιτιστικά και τουριστικά κριτήρια που είναι απαραίτητα για τον χαρακτηρισμό του ως γεωπάρκο (Voudouris et al., 2021).

Το πιο αξιοθαύμαστο όμως είναι τα δευτερογενή ορυκτά που δημιουργήθηκαν στο Λαύριο και είναι γνωστά ως υπεργενή ορυκτά (Supergene minerals). Τα δευτερογενή αυτά ορυκτά δημιουργήθηκαν από εκτεταμένες θειούχες μεταλλοφορίες, οι οποίες οξειδώθηκαν έντονα ως αποτέλεσμα της ανύψωσης της Αττικό-Κυκλαδικής ζώνης, την προοδευτική διάβρωση του τοπίου και την ανάπτυξη τεκτονικών διαρρήξεων υπό συνθήκες έκτασης και επακόλουθης διάβρωσης (Skarpelis and Argyraki, 2009; Voudouris et al., 2021). Η πρωτογενής μεταλλοφορία δηλαδή οξειδώνεται με την παρουσία νερού και οξυγόνου, διότι ο υδροφόρος ορίζοντας τα τελευταία 5 εκατομμύρια χρόνια μεταβάλλεται συνεχώς. Τα υπεργενή ορυκτά, δημιουργούν υπεργενετικά κοιτάσματα τα οποία είναι οικονομικού ενδιαφέροντος λόγω της προσβασιμότητας τους για εξόρυξη, καθώς δημιουργούνται στην επιφάνεια έχοντας εύκολη πρόσβαση και χαμηλό κόστος εξόρυξης και η αυξημένη ποιότητα τους που έχει καθοριστικό ρόλο. Εκτός από την ανάγκη της ανθρωπότητας να καλύψει τις ανάγκες για μέταλλα, τα υπεργενετικά κοιτάσματα παρέχουν πληροφορίες για το παλαιότερο κλίμα και προσφέρουν μια ευκαιρία για την εξερεύνηση μακροπρόθεσμης διαβρωτικής συμπεριφοράς των ανθρωπογενών και φυσικών υλικών και τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις τους.

Έτσι τα θειούχα ορυκτά οξειδώθηκαν από τα κατερχόμενα μετεωρικά νερά, και από αυτή τη διαδικασία ανάλογα με τα βάθη δημιουργήθηκαν διαφορετικές ζώνες με οξειδωμένα κοιτάσματα. Οι ζώνες αυτές περιλαμβάνουν από την επιφάνεια προς τα κάτω το gossan, την εκπλυμένη ζώνη (leached zone), την οξειδωμένη ζώνη (oxidized zone), τον υδροφόρο ορίζοντα, την ζώνη εμπλουτισμού και την υπογενή ζώνη με την πρωτογενή μεταλλοφορία. Η ζώνη gossan όπως ορίζεται από τους Costa et al. (1999), είναι το όνομα που δίνεται σε μια



μεγάλη μάζα υπολειμματικού οξυδροξειδίου του Fe που σχηματίζεται από την οξείδωση των θειούχων κοιτασμάτων που φέρουν σίδηρο (Fe).

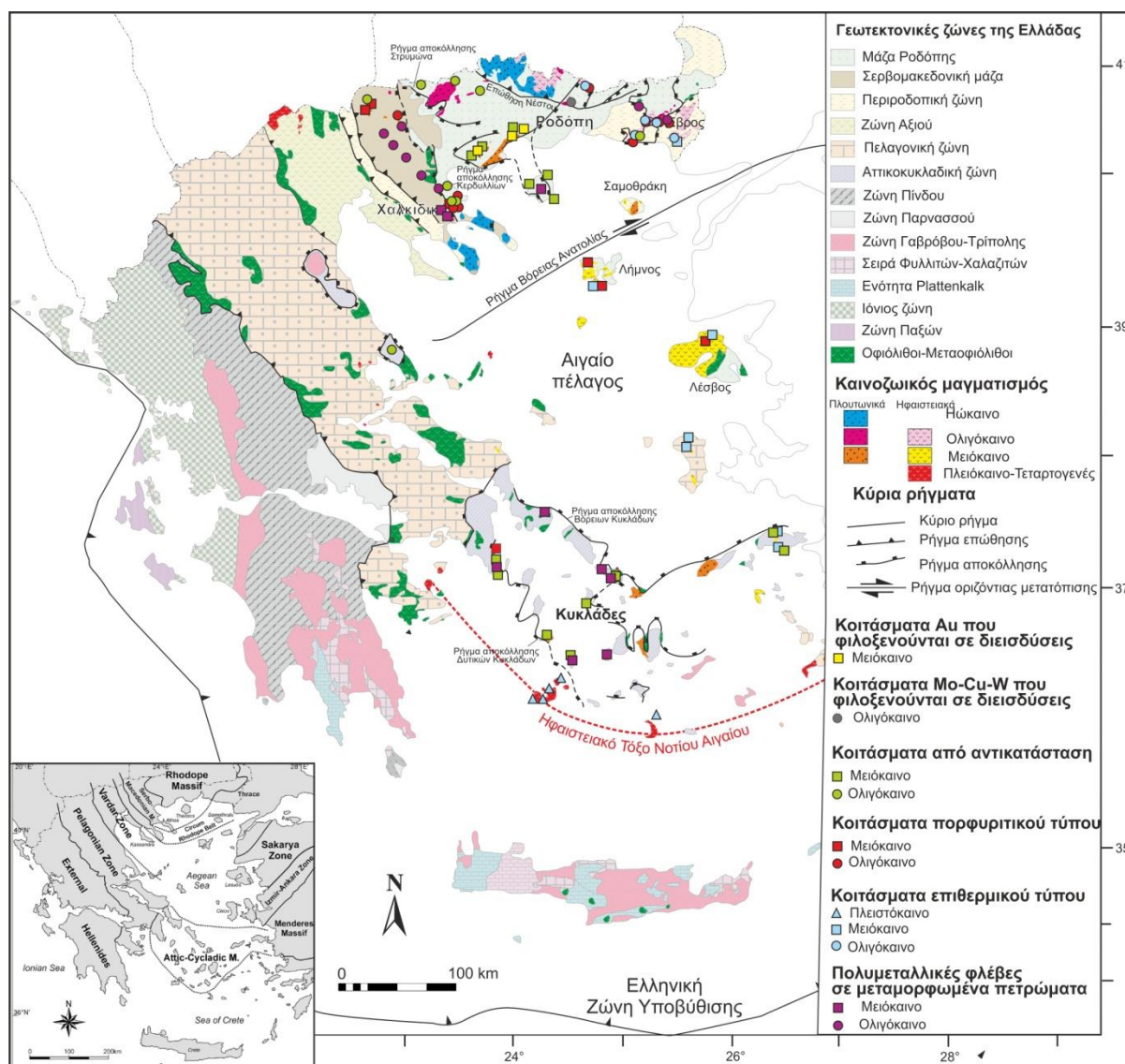
2. ΓΕΩΛΟΓΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ

Η περιοχή του Λαυρίου ανήκει στην Αττικό-Κυκλαδική κρυσταλλική ζώνη, η οποία είναι μια πολυμεταμορφική ζώνη εντός του αλπικού ορογενούς των Ελληνίδων (Εικ. 1). Η ζώνη αυτή μεταμορφώθηκε από υψηλής πίεσης και θερμοκρασίας μεταμόρφωση κατά το Ολιγόκαινο-Μειόκαινο, με την πρασινοσχιστολιθική φάση να επικαλύπτει ανάδρομα την αμφιβολιτική (Altherr et al., 1982). Πρόσφατες μελέτες πάνω στα μεταμορφωμένα συμπλέγματα που αναδυθήκαν στις Κυκλάδες, μας υποδηλώνουν ότι αυτή η περιφερειακή ανάδρομη επικάλυψη του Κυκλαδικού κυανοσχιστόλιθου είναι αποτέλεσμα της δημιουργίας της οπισθοτόξιας λεκάνης από την υποβύθιση της Αφρικής κάτω από την Ευρασία στον χώρο του Νοτίου Αιγαίου. Έκταση μεγάλης κλίμακας έλαβε χώρα στο Αιγαίο με ρήγματα αποκόλλησης με μικρή γωνία κλίσης (e.g. Lister et al., 1984; Avigad et al., 1997) και με δημιουργία μαγμάτων. Από τα μάγματα αυτά προήλθαν τα πλουτωνικά και ηφαιστειακά πετρώματα κατά το Άνω Μειόκαινο.

Η μεταλλοφορία στις Κυκλάδες συνδέεται με τα διαδοχικά τεκτονικά και πλουτωνικά στάδια εξέλιξης και είναι στενά συνδεδεμένη με τα ρήγματα αποκόλλησης (Σκαρπέλης, 2002). Η κυκλοφορία των υδροθερμικών ρευστών που προέρχονται από τα μάγματα μέσα στα μάρμαρα δημιούργησε μεταλλοφορίες συμπαγών σουλφιδίων και σχηματισμό κοιτασμάτων αντικατάστασης ανθρακικών πετρωμάτων (CRD) και τύπου Skarn, από μεταμόρφωση επαφής γύρω από μαγματικές διεισδύσεις. Αργότερα, διακλάσεις με διεύθυνση ΒΔ-ΝΑ λειτούργησαν ως αγωγοί για την κυκλοφορία των υδροθερμικών ρευστών, που σχημάτισαν φλέβες οι οποίες περιείχαν χαλαζία, βαρύτη, ασβεστίτη, και βασικά και πολύτιμα μέταλλα.

Τα μη μεταμορφωμένα πετρώματα της περιοχής αποτελούνται από ανθρακικά ιζήματα του Άνω Κρητιδικού (Leleu and Neumann, 1969) και από νεογενείς αποθέσεις λιμνών και υφάλμυρου νερού (Marinos and Petrascheck, 1956), όπου τεκτονικά επικαλύπτουν την Κυανοσχιστολιθική ενότητα. Τα πυριγενή πετρώματα του Λαυρίου αποτελούνται κυρίως από γρανιτοειδείς διεισδύσεις στην Αττικό-Κυκλαδική ζώνη και τοποθετήθηκαν κατά τη διάρκεια της Μειοκαινικής έκτασης (Skarpelis et al., 2008). Εντοπίζονται δύο διαφορετικοί τύποι μαγματικών πετρωμάτων: ένας τύπος γρανοδιοριτικής σύστασης που εμφανίζεται στην περιοχή της Πλάκας και ένας από πορφυριτικές μαγματικές φλέβες οι οποίες εμφανίζονται σε όλη την Βασαλική ενότητα (Εικ. 2). Η διείσδυση του γρανοδιοριτή προκάλεσε μεταμόρφωση επαφής γύρω από τον Σχιστόλιθο της Καισαριανής (Baltatzis, 1981). Μια

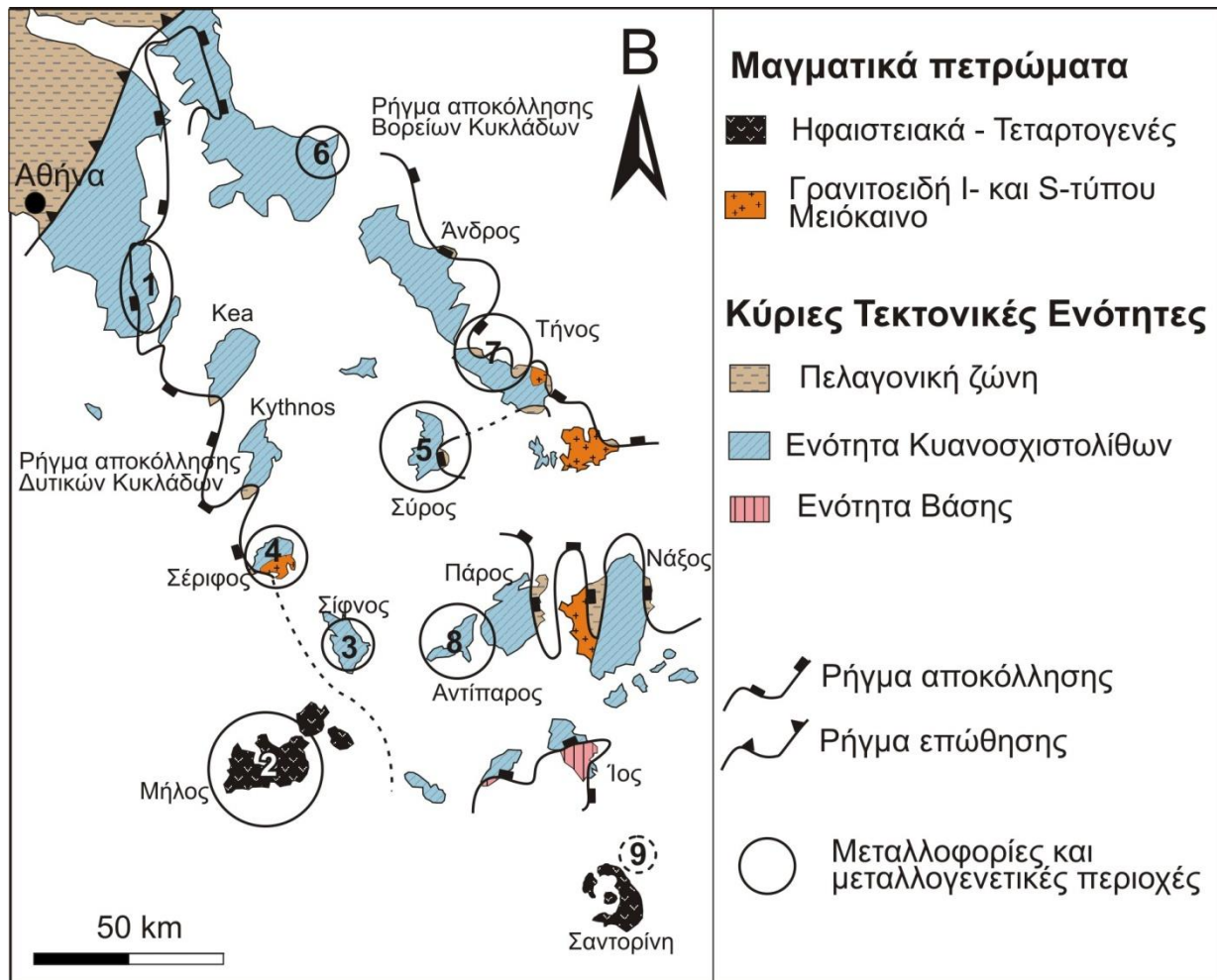
ελάχιστη ηλικία $9,4 \pm 0,3$ Ma προσδιορίστηκε με ραδιοχρονολόγηση K-Ar σε K-άστριο (Skarpelis et al., 2008).



Εικ. 1. Γεωλογικός χάρτης της Ελλάδας από τους Melfos and Voudouris (2017), όπου σημειώνεται η περιοχή του Λαυρίου που περιγράφεται λεπτομερώς στην Εικόνα 2.

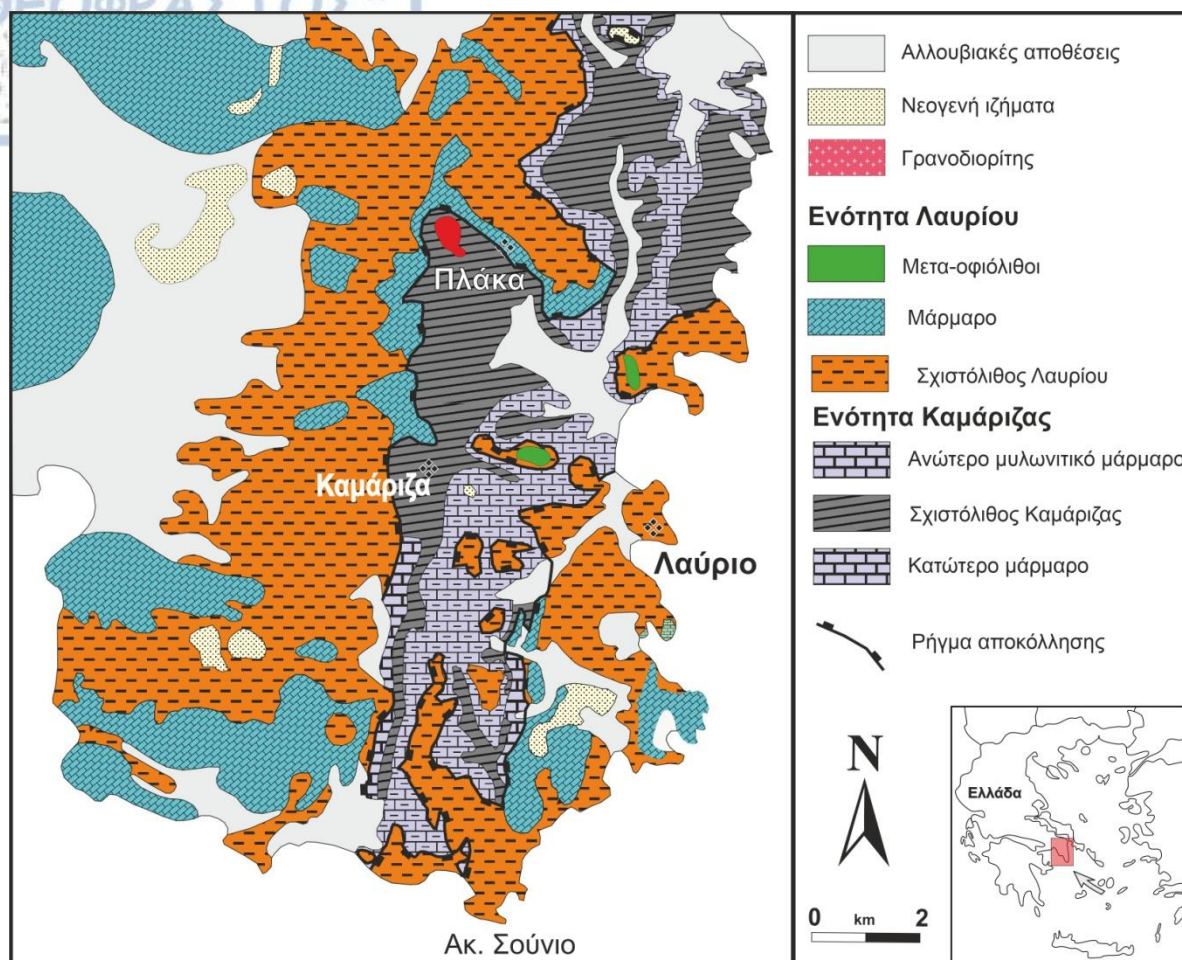
Ωστόσο, στην νοτιοανατολική Αττική τα πετρώματα τα οποία κυριαρχούν είναι μεταμορφωμένα και πυριγενή (Εικ.2). Τα μεταμορφωμένα πετρώματα ανήκουν σε δύο διακριτές τεκτονοστρωματογραφικές ενότητες, οι οποίες χωρίζονται από το ρήγμα αποκόλλησης των Δυτικών Κυκλάδων: μια βασαλτική ενότητα που από κάτω προς τα πάνω αποτελείται από το Κάτω Μάρμαρο, μια μετακλαστική υποενότητα (Σχιστόλιθος Καισαριανής) και το Άνω Μάρμαρο, καθώς και από την υπερκείμενη Κυανοσχιστολιθική ενότητα των Κυκλάδων. Κατά την διάρκεια του Μειόκαινου το ρήγμα αποκόλλησης των

Δυτικών Κυκλάδων ήταν ενεργό, όπως προκύπτει από την τοποθέτηση των γρανитоειδών πετρωμάτων κατά μήκος και κοντά στο κάτω τέμαχος του ρήγματος. Η χρονολόγηση U-Pb των ζirkονίων, που έχουν προέλευση από τους φακοειδείς ορθογενείς της μετακλαστικής υποενότητας, υποδεικνύει μια πρόιμη Τριαδική ηλικία για ένα μέρος της Βασαλτικής ενότητας (Liat et al., 2007).



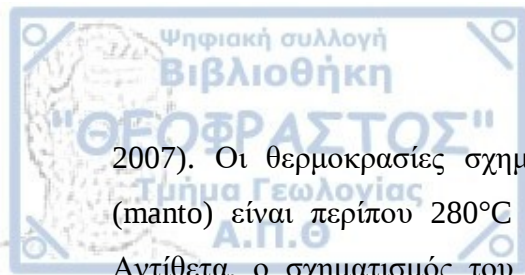
Εικ. 2 Μεταλλοφορίες και μεταλλογενετικές περιοχές του Μειόκαινου στην Αττικο-Κυκλαδική ζώνη (Melfos and Voudouris 2017).

Η πλούσια σε άργυρο φλεβική μεταλλοφορία που φιλοξενείται στους σχιστόλιθους. Η μεταλλοφορία τύπου Skarn που περιέχει μαγνητοπυρίτη, φιλοξενείται στο μάρμαρο και αξιοποιήθηκε για τον Ag, Zn, και Pb κατά το παρελθόν. Εκτός από το skarn υπάρχουν και οι κερατίτες (hornfels) που είναι μια ομάδα πετρωμάτων τα οποία έχουν υποστεί μεταμόρφωση επαφής και έχουν γίνει εξαιρετικά σκληρά και ανθεκτικά, με πλήθος διαρρήξεων. Αυτός ο τύπος πετρώματος περιέχει μια ποικιλία θειούχων ορυκτών και πλούσια σε άργυρο θειοάλατα (Skarpelis, 2007).



Εικ. 3. Γεωλογικός χάρτης του Λαυρίου (Voudouris et al. 2008a,b)

Τα ευρέως γνωστά πολυμεταλλικά κοιτάσματα συμπαγών σουλφιδίων Pb-Ag-Zn από αντικατάσταση στο Λαύριο σχετίζονται με το ρήγμα αποκόλλησης του ύστερου Μειόκαινου, τις ζώνες διάτμησης μέσα στα ασβεστιτικά μάρμαρα και τις επαφές μεταξύ των μαρμάρων και της παρεμβαλλόμενης μετακλαστικής υποενότητας (Εικ. 3). Τα κύρια σουλφίδια είναι ο σιδηροπυρίτης, ο σφαλερίτης και ο γαληνίτης που συνοδεύονται από μικρότερες ποσότητες χαλκοπυρίτη, αρσеноπυρίτη και τετραεδρίτη. Η χαλκούχος μεταλλοφορία αποτελείται κυρίως από σιδηροπυρίτη, αρσеноπυρίτη, χαλκοπυρίτη και από κάποια δευτερεύοντα σουλφίδια, όπως ο σφαλερίτης και ο γαληνίτης, καθώς και από θειοάλατα. Ο φθορίτης, ο βαρύτης, ο χαλαζίας και τα ανθρακικά ασβεστίτης, αραγωνίτης, ανκερίτης, σιδηρίτης, τα οποία περιέχονται στο μέταλλευμα ως σύνδρομα (gangue) ορυκτά. Ο γαληνίτης και ο τετραεδρίτης-τενναντίτης είναι οι κύριοι φορείς του αργύρου. Ο αυτοφυής χρυσός σχετίζεται κυρίως με τον σιδηροπυρίτη και τον αρσеноπυρίτη. Η περιεκτικότητα του χρυσού στα συμπυκνώματα του σιδηροπυρίτη-αρσеноπυρίτη και του χαλκούχου μεταλλεύματος αντικατάστασης κυμαίνεται από 0,6 έως 6 g/t και από 1,2 έως 5,9 g/t, αντίστοιχα (Skarpelis,



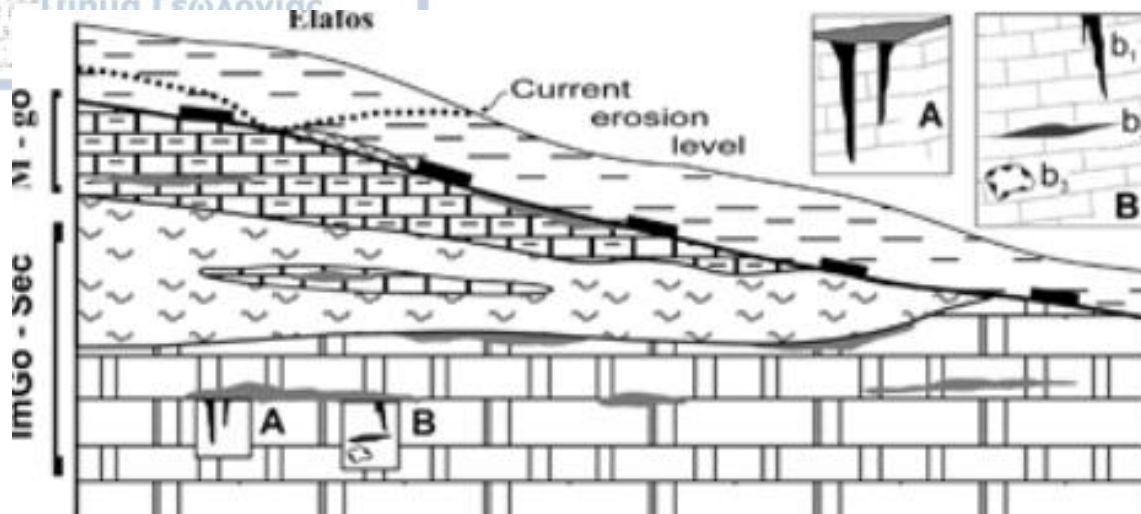
2007). Οι θερμοκρασίες σχηματισμού αυτών των κοιτασμάτων τύπου αντικατάστασης (manto) είναι περίπου 280°C ενώ τα ρευστά είχαν αλατότητα 14 και 17 wt% NaCl. Αντίθετα, ο σχηματισμός του φθορίτη έλαβε χώρα σε χαμηλότερες θερμοκρασίες (125-250°C) από υδροθερμικά ρευστά με εξαιρετικά μεταβαλλόμενη αλατότητα (1-19 wt. % NaCl eq.) (Skarpelis et al., 2007).

3. Οξειδωμένη ζώνη του κοιτάσματος Pb-Ag-Zn στο Λαύριο

Από παραδοσιακής απόψεως, το υπεργενετικό (Supergene) κοιτάσμα είναι η δημιουργία υπογενών ορυκτών, όπου αυτά τα ορυκτά είναι δευτερογενή ορυκτά που δημιουργούνται από ορυκτά που είναι κυρίως θειούχα και την αντίδραση των κατερχόμενων όξινων νερών, όπου αυτές λαμβάνουν χώρα κοντά στην επιφάνεια του εδάφους (Guilbert and Park, 1986). Επίσης, ανάλογα από το βάθος που βρίσκονται τα πρωταρχικά ορυκτά και θα συμβεί αυτή η αντίδραση, δημιουργούνται και διάφορες υπεργενετικές ζώνες. Όπως προαναφέρθηκε και σε προηγούμενο κεφάλαιο, από την επιφάνεια προς τα κάτω, οι ζώνες είναι: gossan, η εκπλυμένη ζώνη (leached zone), η οξειδωμένη ζώνη (oxidized zone), ο υδροφόρος ορίζοντας, η ζώνη εμπλουτισμού και η υπογενή ζώνη με την πρωτογενή μεταλλοφορία.

Το όνομα gossan της πρώτης ζώνης όπως ορίζεται από τους Costa et al. (1999) είναι το όνομα που δίνεται σε ένα υπολλειματικό οξυϋδροξειδίο του Fe που σχηματίστηκε από την οξείδωση των θειούχων κοιτασμάτων που περιέχει Fe. Εξαιτίας όμως, των πολλών διαφορετικών παραγόντων που επηρεάζουν την ανάπτυξη μιας ζώνης gossan, υπάρχουν και διάφορες ποικιλίες ορυκτών που παρατηρούνται σε κάθε διαφορετικό προφίλ ζώνης. Οι Blain and Andrew (1977) παρουσίασαν εννέα τύπους διαφορετικών προφίλ, αλλά υπάρχουν αναμφίβολα περισσότερα. Ωστόσο, το gossan χωρίζεται σε δύο ομάδες, το ώριμο και το ανώριμο. Τα ώριμα gossan χωρίζονται σε τέσσερις ζώνες: (1) τα πρωτογενή αμετάβλητα σουλφίδια (2) τα υπεργενετικά σουλφίδια, που συνήθως αντιπροσωπεύουν μια εμπλουτισμένη ζώνη (3) τα οξείδια σιδήρου που περιέχουν και δευτερεύοντα ορυκτά και (4) και τα εμπλουτισμένα οξείδια του σιδήρου, καθώς το πάχος των ζωνών ποικίλει. Από την άλλη πλευρά, τα ανώριμα gossan είναι οι ζώνες οι οποίες δεν έχουν επιτύχει την βέλτιστη ανάπτυξή τους, διότι ίσως να μην υπήρχε αρκετός χρόνος, οι συνθήκες να μην ήταν οι κατάλληλες ή η πιθανότητα να ήταν ένα ώριμο gossan το οποίο στην συνέχεια υπέστη διάβρωση. Όπου στο Λαύριο έχουν ταυτοποιηθεί περισσότερα από 400 υπεργενετικά ορυκτά (Wendel and Rieck, 1999; Baumgaertl and Burow, 2002). Στον πίνακα 1 αναφέρονται κάποια από αυτά

Σύμφωνα με τους Σκαρπέλη και Αργυράκη (2009), το κοιτάσμα στο Λαύριο που περιέχει Pb-Ag-Zn στην νοτιοανατολική πλευρά της Αττικής, περιέχει κάποια σημαντικά μη θειούχα μεταλλεύματα. Η πολυμεταλλική θειούχα μεταλλοφορία υπέστη υπεργενετική οξείδωση, δημιουργώντας την ζώνη gossan, όπου τα κύρια μη θειούχα ορυκτά που αποτέλεσαν κύριας οικονομικής σημασίας παλιότερα είναι ο σμιθσονίτης, ο γκαϊτίτης και ο αιματίτης. Ενώ ο άργυρος και ο μόλυβδος είναι τα κύρια θειούχα που έχουν χρησιμοποιηθεί και από την αρχαία εποχή στο Λαύριο.



Εικ. 4. Σχηματική γεωλογική τομή (όχι σε κλίμακα) (Σκαρπέλης, 2007) που δείχνει τη θέση της υπεργενετικής μεταλλοφορίας μη θειούχου σιδήρου και ψευδαργύρου στην περιοχή Καμάριζα. Τα περισσότερα από τα ώριμα gossans (M-Go) βρίσκονται κατά μήκος του ρήγματος αποκόλλησης, ενώ τόσο τα ανώριμα gossans όσο και τα υπεργενετικά μη θειούχα μεταλλοφόρα σώματα (ImmGo-Supg) εμφανίζονται στο βάθος. (A) υπεργενετικό μη θειούχο σιδηρομετάλλευμα, (B) υπεργενετικό μη θειούχο μέταλλευμα ψευδαργύρου, (b1) πλήρωση ανοιχτού χώρου επιπέδων αρμών και οπές τάσης, (b2) αντικατάσταση μαρμάρου σε στρώματα, (b3) πλήρωση των τοιχωμάτων των καρστικών εγκοίλων.

3.1 Οι τύποι κοιτασμάτων στο Λαύριο

Το Λαύριο είναι μοναδικό, διότι περιέχει 5 τύπους κοιτασμάτων που συνδέονται μεταξύ τους σε μια έκταση περίπου των 150 χιλιομέτρων. Αυτοί οι πέντε τύποι αποτελούνται από (α) τα πορφυριτικά κοιτάσματα Mo-W, (β) τον Fe-Cu-Bi-Au skarn, (γ) υψηλής θερμοκρασίας αντικατάστασης ανθρακικών (χωρίς skarn) Pb-Zn-Cu-Ag-Au και (d) την Pb-Zn-Ag-Au φλέβα και Breccia. Αυτές οι μεταλλοφορίες είναι σε κοντινή απόσταση μεταξύ τους στην περιοχή της Πλάκας, όπου συνδέονται μεταξύ τους με τον γρανοδιορίτη της Πλάκας και τα πυριγενή πετρώματα που κόβουν τα πετρώματα. Ωστόσο, εμφανίζονται και αλλού στην περιοχή του Λαυρίου, όπως για παράδειγμα στο μεταλλείο Σερπιέρι που βρίσκεται στην περιοχή της Καμάριζας (Bonsall et al. 2007, 2011, Voudouris et al. 2008a,b, 2018, 2021, Spry et al. 2014, Melfos and Voudouris 2017, Galanos et al. 2018, Ross et al. 2021).

Η πρωτογενής μεταλλοφορία του μεταλλεύματος στο Λαύριο αποτελείται από μεγάλο αριθμό μεταλλικών ορυκτών, μεταξύ των οποίων είναι τα σουλφίδια και τα σουλφοαρσενίδια (σιδηροπυρίτης, αρσеноπυρίτης, χαλκοπυρίτης, γαληνίτης, σφαλερίτης, μαρκασίτης), ο

αυτοφυής (χρυσός), τα θειοάλατα που περιέχουν Sn (πετρουκίτης, σταννίτης, ροκεσίτης) και διάφορα θειοάλατα του Ag, Bi, Cu, Pb, As και Sb (ορυκτά της ομάδας τετραεδρίτη, βουρνονίτη, πυραργυρίτη, προυσίτη, εναργίτη, βισμούθινίτη). Όπου η συσσώρευση και η αφθονία 49 στοιχείων, κυρίως διάφορων χαλκόφιλων μετάλλων έπαιξε σημαντικό ρόλο στον σχηματισμό των τεράστιων ποικιλιών υπεργενετικών ορυκτών (Supergene Minerals) στην ζώνη οξείδωσης. Παρακάτω θα αναφερθούν εν συντομία οι τύποι κοιτασμάτων του Λαυρίου (Bonsall et al. 2007, 2011, Voudouris et al. 2008a,b, 2018, 2021, Spry et al. 2014, Melfos and Voudouris 2017, Galanos et al. 2018, Ross et al. 2021).

Πορφυριτικός Τύπος:

Η μεταλλοφορία Mo ($\pm$ W), με επιφάνεια περίπου 400*300 τετραγωνικά μέτρα, εμφανίζεται ως φλέβες χαλαζία και οι αποθέσεις του διασχίζουν τον γρανοδιορίτη της Πλάκας, καθώς οι φλέβες του χαλαζία αποτελούνται κυρίως από μεσαίου κόκκου χαλαζία και υδροθερμικό βιοτίτη και αλλοίωναν έντονα τον γρανοδιορίτη εξαιτίας των υδροθερμικών ρευστών και σχημάτισαν 5 τύπους εξαλλοιώσεων (καλίου, νατρίου-ασβεστίου, επιθερμικού τύπου, σερικιτικού και πυριτικού) όπου πρωτογενής μεταλλοφορία αποτελείται από σιδηροπυρίτη, γαληνίτη, χαλκοπυρίτη και μαγνητοπυρίτη, με ορυκτά τον μοναζίτη-(Ce), ζirkόνιο, ρουτίλιο και υδροθερμικά μέλη της υπερομάδας αλουνίτη (Voudouris et al. 2008a,b).

Τύπος Skarn:

Ο πρώιμος σχηματισμός των μεταμορφωμένων πετρωμάτων ακολουθήθηκε από την ανάπτυξη πολλαπλών σταδίων ενός skarn Cu-Fe γύρω από τον γρανοδιορίτη της Πλάκας, ο οποίος φιλοξενείται κυρίως στους σχιστόλιθους της Καμάριζας και το Κάτω και Άνω Μάρμαρο. Στην μεταλλοφορία Skarn ο πρώιμος μαγνητίτης, μετατρέπεται σε μαγνητοπυρίτη, σιδηροπυρίτη, αρσενοπυρίτη, σφαλερίτη, χαλκοπυρίτη και πλούσιο σε Bi-Ag γαληνίτη και τα ορυκτά βισμούθιο, τελλούριο και χρυσό. Το μετάλλευμα μαγνητίτη μαγνητοπυρίτη-σιδηροπυρίτη συνοδεύεται από κλινοπυρόξено, αμφίβολο, γρανάτη (ανδραδίτη γροσσουλάριο), χαλαζία, γλωρίτη και επίδοτο. Σύμφωνα με τους Bonsall et al, το κοίτασμα skarn ανάλογα με την απόσταση του από τον γρανοδιορίτη της Πλάκας μετατρέπονται και τα μεταλλικά ορυκτά. Ο μαγνητίτης και μαγνητίτης-αιματίτης είναι πιο κοντά στον γρανοδιορίτη στα ανώτερα μάρμαρα, ενώ ο σιδηροπυρίτης, μαγνητοπυρίτης και σφαλερίτης-σιδηροπυρίτης-γαληνίτης εμφανίζονται στους σχιστόλιθους Καμάριζας, πιο μακριά από τον γρανοδιορίτη (Voudouris et al. 2008a,b).

Τύπου αντικατάστασης στο Μάρμαρο:

Η μεταλλοφορία της αντικατάστασης στο μάρμαρο Pb-Zn-Cu-Ag-Au είναι από τις πιο σημαντικές οικονομικά στο Λαύριο, όπου εμφανίζεται με τη μορφή φακών, μήκους έως δεκάδες μέτρα, με τις μεγαλύτερες εμφανίσεις να εντοπίζονται στην μεταλλευτική περιοχή της Καμάριζα και την περιοχή Πλάκας-Βιλίων και σε αρκετές άλλες τοποθεσίες. Αυτού του είδους η μεταλλοφορία εμφανίζεται κυρίως στην Καμάριζα στα μάρμαρα και σε μάρμαρα εντός της μονάδας γαλαξοσχιστόλιθων στο Λαύριο. Στην μεταλλοφορία αυτή τα ορυκτά που κυριαρχούν είναι ο σιδηροπυρίτης, ο σφαλερίτης, ο χαλκοπυρίτης και ο γαληνίτης καθώς ο χαλαζίας, ο φθορίτης και ο ασβεστίτης είναι τα σύνδρομα ορυκτά (Voudouris et al. 2008a,b).

Επιθερμικές φλέβες Pb-Zn-Ag-Au και Breccias:

Οι επιθερμικές φλέβες Pb-Zn-Ag-Au και τα breccias ήταν εξίσου σημαντικά για την οικονομία του Λαυρίου. Μεταλλοφορία τύπου φλεβών εμφανίζεται σε αρκετά σημεία όπως στον Θορικό, στην Καμάριζα, στο Σπιθαροπούσι, στο Αρί και στα Μεγάλα Πεύκα καθώς και στο «3^ο Km», στην Εσπεράντζα, στο Σούνιο και στην τοποθεσία Αυλάκι, ενώ η μεγαλύτερη φλέβα, η οποία είναι γνωστή ως «Φλέβα 80», εμφανίζεται στην Πλάκα. Οι αποθέσεις επιθερμικής φλέβας και breccias σχηματίστηκαν καθώς το πέτρωμα έγινε πιο εύθραυστο με τα σπασίματα, συνδυάζοντας θαλασσινό νερό και μετεωρικά νερά, όπου και οι τύποι μεταλλοφορίας σχετίζονται με υπομικροσκοπικά εγκλείσματα με διάφορα Ag-θειοάλατα, όπως, μεταξύ άλλων, πυραργυρίτης, στεφανίτης, ραμδοχρίτης και πλούσια σε Ag μέλη της ομάδας των τετράεδρων. Επιπλέον, φλεβικού τύπου μεταλλοφορία Pb-Ni-Bi-Au-Ag στο κοίτασμα Clemence στην περιοχή Καμάριζα περιέχει εξαιρετικά υψηλές ποιότητες χρυσού (π.χ. >100 g/t), με αυτοφυή χρυσό που σχετίζεται με βισμούθινίτη και γαληνίτη (Voudouris et al. 2008a,b).

4. Τα Υπεργενετικά Κοιτάσματα Λαυρίου

Το τεράστιο θειούχο μετάλλευμα στο Λαύριο οξειδώθηκε έντονα ως αποτέλεσμα της ανύψωσης της Αττικό-Κυκλαδικής ζώνης, όπως έχει προαναφερθεί και σε προηγούμενο κεφάλαιο, καθώς και από την προοδευτική διάβρωση του τοπίου, την ανάπτυξη ρωγμών κάτω από συνθήκες επέκτασης και μια συνακόλουθη διάβρωση στο πρωταρχικό πέτρωμα. Η τρέχουσα οξείδωση στα μεταλλεία Καμάριζας και Πλάκας είναι περίπου στο ύψος της στάθμης, διότι ο υδροφόρος ορίζοντας βρίσκεται στα +5 μέτρα. Επιπλέον, τα μεταλλεία της Πλάκας που βρίσκονται στα +135 μέτρα από τον υδροφόρο ορίζοντα, συνήθως πλημμυρίζονται τον χειμώνα, αλλά το καλοκαίρι και το φθινόπωρο ο υδροφόρος ορίζοντας μειώνει το υψόμετρο του. Ωστόσο, η οξειδωμένη ζώνη που παρατηρείται φτάνει και μπορεί να ξεπεράσει τα 270 μέτρα σε πάχος, λαμβάνοντας υπόψη ότι έχουν βρεθεί οξειδωμένα μεταλλεύματα και κάτω από την στάθμη του υδροφόρου ορίζοντα (Skarpelis and Argyraki, 2009).

Παρόλα αυτά, οι καιρικές συνθήκες συνεχίζονται έως σήμερα και τα ανθρακικά άλατα όπως αλοτρίτης, κοπιαπίτης, εξαϋδρίτης, χαλκανθίτης, φερρικοπιαπίτης, μελαντερίτης, ροζενίτης, φιβροφερρίτης, σχηματίζονται πάνω στον μαγνητοπυρίτη και σιδηροπυρίτη. Επιπλέον, από δείγματα που έχουν συλλεχθεί από τα υπόγεια μεταλλεία της Καμάριζας και της Πλάκας έχουν δείξει pH μεταξύ 2 και 7, κάνοντας έτσι εμφανής την όξινη αποστράγγιση του μεταλλείου και τα στάσιμα ή αποστραγγιστικά νερά κοντά στα θειούχα μεταλλεύματα δίνουν μετρήσεις pH περίπου 2, τα οποία χαρακτηρίζονται με ισχυρό εμπλουτισμό μετάλλων (Skarpelis et al., 2004). Ωστόσο, οι σχηματισμοί των ορυκτών θεικού χαλκού και ψευδαργύρου, όπως ο δεβιλίνης και ο κτενασίτης (Εικ. 4) και η γύψος στα περίχωρα των τοιχωμάτων εξόρυξης υποστηρίζουν και αυτά την κινητοποίηση Zn και Cu. Το παραπάνω αποδεικνύεται και από την τοπική κινητοποίηση Fe, λόγω των κατερχόμενων νερών με χαμηλό pH, σχηματίζοντας γκατιτικούς σταλακτίτες και λειμωνιτικά αδρανή μέσα στα σπασίματα και στις ρωγμές του μαρμάρου (Stamatis et al., 2001).



Εικ. 4 Αριστερά απεικονίζεται ο δεβιλίνης και δεξιά ο κτενασίτης.

4.1.1 Gossan του Λαυρίου

Σύμφωνα με τους Skarpelis and Argyraki (2009), η υπόγεια εξόρυξη της Καμάριζας ήταν οργανωμένη μέσω ενός δικτύου οριζόντιων και κεκλιμένων αξόνων σε 4 κύρια επίπεδα των +137, +80, +50, +30 μέτρα, ενώ στην Πλάκα υπάρχουν διάφορα επίπεδα από +45 έως +170 μέτρα και ο τύπος εξόρυξης που χρησιμοποιήθηκε ήταν ο λεγόμενος «δωμάτιο και πυλώνας». Ενώ το gossan βρίσκεται σε όλα τα επίπεδα των μεταλλείων, ειδικά στην Καμάριζα, το τυπικό gossan πλούσιο σε σίδηρο βρίσκεται κοντά στην επιφάνεια, και είναι προϊόν οξείδωσης του θειούχου μεταλλεύματος στο ρήγμα αποκόλλησης (π.χ. Έλαφος, Θορικός, τρίτο χιλιόμετρο, Σούνιο). Το gossan περιεγράφηκε συλλογικά από τους Marinos and Petrascheck (1956) ως «σιδηρομαγγανιούχος σχηματισμός και ανάλογα με τις παλαιοϋδρολογικές συνθήκες, μπορεί να εμφανιστεί ως ανώριμο gossan δίπλα στα θειούχα μεταλλεύματα στα υπόγεια μεταλλεία, ενώ από την άλλη το επιφανειακό gossan χαρακτηρίζεται ως πλήρως ώριμο.

Το gossan είναι περίπλοκο ορυκτολογικά και χημικά, καθώς εξαρτάται από την υπερεγενετική ορυκτολογία του, τον βαθμό οξείδωσης του, την έκλυση των στοιχείων του και τις τοπικές υδρολογικές συνθήκες. Τα υπεργενετικά ορυκτά στο gossan και στο μερικόως διαβρωμένο θειούχο μέταλλευμα μπορούν να ταξινομηθούν ευρέως από τις ακόλουθες ομάδες, τα οξείδια, τα θειικά, τα σουλφίδια, τα ανθρακικά, τα υδροξυανθρακικά, τα αρσενικά, τα φωσφορικά, τα πυριτικά και τα αυτοφυή μέταλλα. Τα πιο άφθονα από αυτά είναι ο γκαιτίτης, ο αιματίτης, ο κερουσίτης, ο αγγλεσίτης, ο γιαροσίτης, ο σμιθσονίτης, ο ημιμορφίτης, ο υδροψευδρίτης, ο αδαμίτης, ο αζουρίτης, ο μαλαχίτης, ο ανναβεργίτης, η γύψος, ο σκοροδίτης, ο κοβελλίνης, ο βοδαντίτης, ο ολιβινίτης, ο ετερόλιθος, ο υδροαιταρόλιθος, ο Mg-ασβεστίτης, ο αραγωνίτης, ο ανκερίτης, ο κτενασίτης, ο

κυανοτριχίτης, ο χαλκανθίτης, ο βροχανθίτης, η χρυσόκολλα, ο κυπρίτης και ο βενταντίτης. Όπου η γύψος είναι αυτή που μαζικά αντικαθιστά το μάρμαρο, ιδιαίτερα στην κατώτερη επαφή του με τα μεταλλεύματα που δημιουργούνται ογκώδη κρυσταλλικά συσσωματώματα που τοπικά μπορούν υπερβούν και το 1 μέτρο σε μήκος (Voudouris et al. 2021).

Τα κύρια υπεργενετικά ορυκτά αλλοιώσεις των σουλφιδίων αποτελούνται από τα ακόλουθα τον σιδηροπυρίτη και τον μαγνητοπυρίτη που αντικαθίσταται από τον γιαιοσίτη και τον γκαιτίτη. Ο κερουσίτης, ο αγγλεσίτης και ο πλουμπογιαιοσίτης είναι τα κύρια προϊόντα του γαληνίτη. Ο σφαλερίτης μετατρέπεται σε σμιθσονίτη, ημιμορφίτη και υδροψευδαργυρίτη μαζί με γκαιτίτη. Ο χαλκοπυρίτης και ο εναργίτης αντικαθίσταται κυρίως από χαλκοσίνη, γκαιτίτη, κοβελλίνη, υδροξυανθρακικό χαλκό, αυτοφυή χαλκό και αρσενικό χαλκό. Η οξείδωση του αρσενόπυρίτη είχε ως αποτέλεσμα την δημιουργία σκοροδίτη, γκαιτίτη, και άγνωστων ένυδρων αρσενικού σιδήρου. Ο γκερσορφοίτης αντικαθίσταται κυρίως από ανναβεργίτη. Επιπλέον, ασυνήθιστο υπεργενετικό, φυσικό βισμούθιο και κόκκοι χρυσού (περιεκτικότητα σε Ag περίπου. 13 wt. %) εμφανίζονται εντός των συσσωματωμάτων βισμούθιτη - Βισμούθιο (Skarpelis, 2002; Σολωμός κ.ά., 2004; Voudouris et al., 2021).

4.1.1.2 Υπεργενετικό μη θειούχο μετάλλευμα Λαυρίου

Υπεργενετικό σιδηρομετάλλευμα

Το υπεργενετικό μη θειούχο σιδηρομετάλλευμα εμφανίζεται κανονικά κάτω από το μετάλλευμα ή το gossan, όπου αναπτύσσεται μέσα στις ρωγμές και τα σπασίματα του μαρμάρου, όπου τα υδροξείδια του σιδήρου που βρίσκονται στα τοιχώματα του μεταλλεύματος, υποδεικνύουν συνεχιζόμενη διάλυση του μαρμάρου, με ανάπτυξη ανοιχτού χώρου και πλήρωση από υπεργενετικά ορυκτά. Ο γκαιτίτης και ο αιματίτης είναι τα κυρίαρχα ορυκτά, ενώ ο σμιθσονίτης, ο αδαμίτης, ο αζουρίτης και ο μαλαχίτης εμφανίζονται σε μικρές ποσότητες.

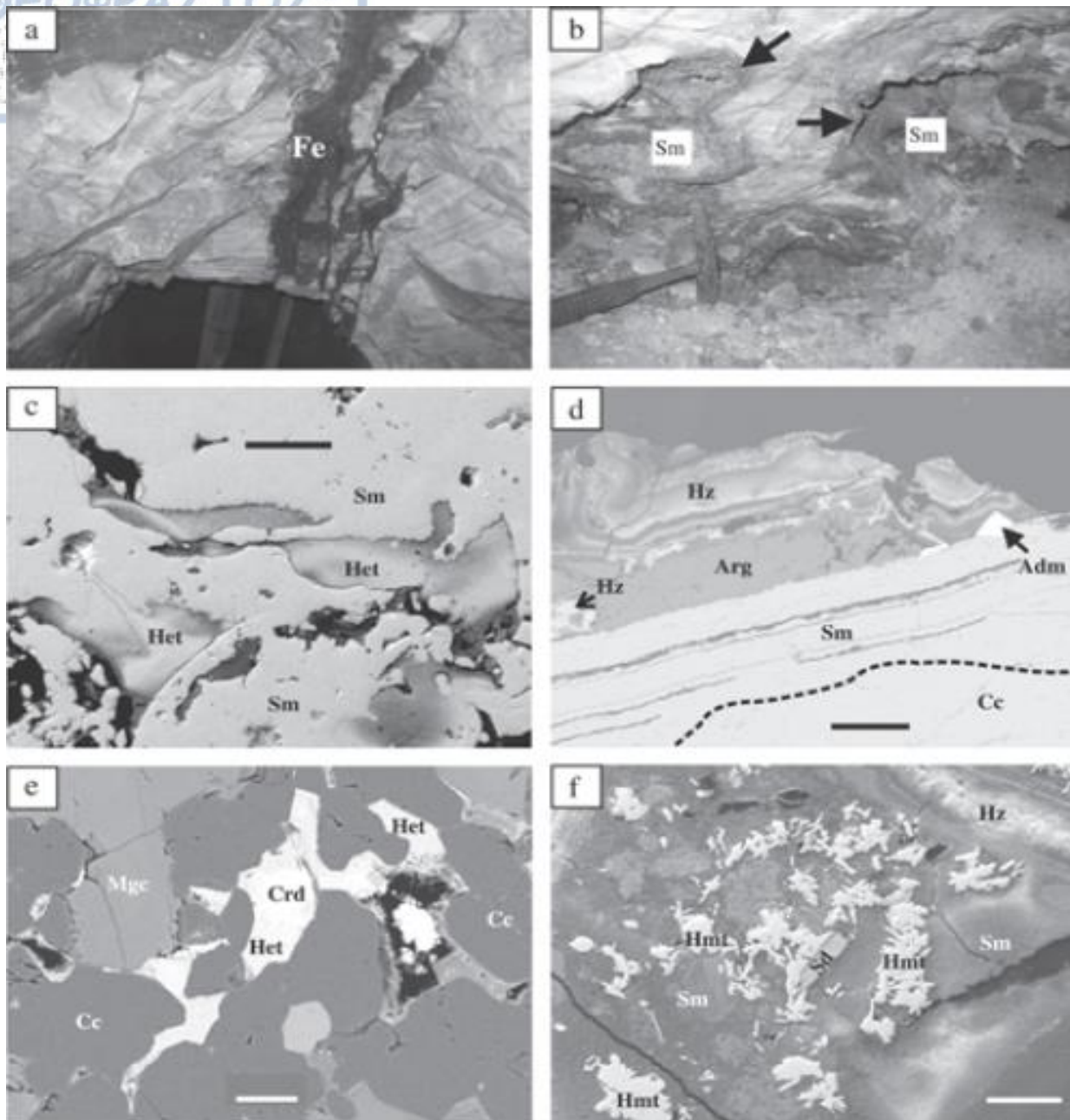
Υπεργενετικό μετάλλευμα ψευδαργύρου

Το μη θειούχο μετάλλευμα ψευδαργύρου εμφανίζεται κυρίως ως βοτρυοειδείς μάζες που γεμίζουν τον ανοιχτό χώρο κατά μήκος κατακόρυφων και επιπέδων ανοιγμάτων στο μάρμαρο (Εικ. 5α-β), καθώς και με τη μορφή στρωμάτων αντικατάστασης στο μάρμαρο. Εμφανίζεται επίσης ως βοτρυοειδή ή σφαιρικά συσσωματώματα με την επικάλυψη των καρστικών κοιλιοτήτων στο μάρμαρο. Τα κύρια ορυκτά στο μετάλλευμα καλαμίνας στο

Λαύριο είναι ο σμιθσονίτης, ο υδροζινκίτης και ημιμορφίτης, ασβεστίτη, αραγωνίτη και γκαιτίτη ως σύνδρομα ορυκτά (Σκαρπέλης, 2005). Επιπλέον, μια κόκκινη-καφέ ζώνη αποτελείται από ασβεστίτη και δολομίτη ψευδαργύρου, που εμφανίζεται μεταξύ του μαρμάρου και του βοτρυοειδούς σμιθσονίτη. Η μικρή αυτή κοιλότητα, όπου βρίσκεται αυτή η κόκκινη-καφέ ζώνη είναι γεμάτη με σμιθσονίτη, ενώ ο μικροκρυσταλλικός γκαιτίτης είναι διάσπαρτος. Ενώ, ο βοδαντίτης, ο αδαμίτης, ο ετερόλιθος, ο κοροναδίτης και ο υδροετερόλιθος είναι ασυνήθιστα ορυκτά που αναπτύσσονται μαζί με τον σμιθσονίτη (Εικ. 5γ-ε).

Ο ημιμορφίτης εμφανίζεται ως συσσωμάτωμα πλήρως σχηματισμένου κρυστάλλου ή ως πλήρωση των ανοιχτών χώρων στο σμιθσονίτη (5στ) και ο σχηματισμός του σμιθσονίτη μετά από τον υδροψευδρίτη εμφανίζεται ως λεπτές λευκές κρούστες στις βοτρυοειδείς. Ωστόσο, στις καρστικές κοιλότητες ο βοτρυοειδής ασβεστίτης και αραγωνίτης είναι πολύ σύνθητες φαινόμενο.

Οι αναλύσεις που έγιναν στον σμιθσονίτη έδειξαν μια μικρή αντικατάσταση του Zn από Ca, Fe, Mn και Cd, καθώς και χημικές αναλύσεις και SEM έδειξαν ότι η ποικιλία του κίτρινου σμιθσονίτη από την Καμάριζα χαρακτηρίζεται από υψηλή περιεκτικότητα σε Cd, Fe και Mn, ενώ η μπλε ποικιλία έχει υψηλό Cd και Cu. Αυτά τα δεδομένα ήρθαν σε συμφωνία με τα αποτελέσματα που ανακοινώθηκαν από τον συνδυασμό της ορυκτολογικής και μικροχημικής έρευνας που έγιναν για το χρώμα του σμιθσονίτη που έδειξαν ότι το Cd και ο Fe σε στερεό διάλυμα είναι οι χρωστικοί παράγοντες στον κίτρινο σμιθσονίτη, ενώ το Cu αντιπροσωπεύει την μπλε ποικιλία και το Cu και Mn για την πρασινωπή ποικιλία.



Εικ. 5 (α) Υπεργενετικό σιδηρομετάλλευμα (Fe) κατά μήκος μιας **διοχέτευσης τάνυσης** σε μάρμαρο (μεταλλείο Καμάριζας, φρεάτιο **Ιλαρίωνα**). (β) Βοτρυοειδής σμιθσονίτης (Sm) στα τοιχώματα της καρστικής κοιλότητας. Τα βέλη δείχνουν μια σκούρα γκριζα ταινία που αποτελείται κυρίως από ασβεστίτη, ψευδάργυρο δολομίτη και γκατίτη. (γ) Ετερόλιθος (Het) που συνυπάρχει με σμιθσονίτη (Sm) σε μετάλλευμα ψευδαργύρου που πληρώνει το κενό (μεταλλείο Καμάριζας). Μπάρα 100 μm. (δ) **Λωρίδα** αραγωνίτη (Arg) με **επίστρωση** αδαμίτη (Adm) και υδροψευδαργυρίτη (Hz) σε σμιθσονίτη (Sm) που αντικαθιστά το **ασβεστικό** μάρμαρο (Cc). Μπάρα, 100 μm. (ε) Κοροναδίτης (Crd) και ετερόλιθος (Het) που γεμίζουν τα κενά σε Mg-ασβεστίτη (Mgc) και ασβεστίτη (Cc) στο μάρμαρο. Μπάρα, 20 μm. (στ) Συσσωματώματα κρυστάλλων ημιμορφίτη (Hmt) σε σμιθσονίτη (Sm). Ο σιδηρίτης (Sd) είναι **λείψανος**. Παρατηρήστε τη λεπτή κρούστα **υδροψευδαργυρίτη** (Hz). Μπάρα, 50 μm. (γ-στ) **Δευτερεύουσες μικρογραφίες** ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης.

5. Πρωτογενή και Υπεργενετικά Ορυκτά του Λαυρίου

Το Λαύριο περιέχει 638 πρωτογενή και υπεργενετικά ορυκτά (π.χ. πάνω από 12% όλων των γνωστών ορυκτών παγκοσμίως), από τα οποία τα 23 βρέθηκαν για πρώτη φορά στο Λαύριο. Όπου η εκτεταμένη και συνεχής οξείδωση του πρωτογενούς μεταλλεύματος, όπως προαναφέρθηκε, είχε ως αποτέλεσμα το σχηματισμό μιας από τις καλύτερα ανεπτυγμένες ζώνες οξείδωσης στη Γη (πάχους μέχρι 270 m), με τα χαμηλότερα επίπεδα μεταλλείου να είναι εν μέρει κάτω από τα σημερινά (ελαφρώς αλατούχο) υπόγεια υδροφόρα ορίζοντα (Voudouris et al. 2021).

Η πολυμεταλλική θειούχα μεταλλοφορία στο Λαύριο (κυρίως σιδηροπυρίτης, χαλκοπυρίτης, γαληνίτης και ο σφαλερίτης, τα οποία συνοδεύουν τον χαλαζία, φθορίτη και τον ασβεστίτη ως σύνδρομα ορυκτά) (Εικ. 6) υπέστη υπεργενετική οξείδωση που σχημάτισε το gossan. Αυτή η διαδικασία περιείχε νερό, το οποίο διείσδυσε προς τα κάτω, την οξείδωση υπεργενετικών σουλφιδίων, μερική κινητοποίηση στοιχείων και εκ νέου κατακρήμνιση σε ανοιχτούς χώρους που αναπτύχθηκε από την αλληλεπίδραση του όξινου νερού με το μάρμαρο (Voudouris et al. 2021).

Πιστεύεται ότι η επιφάνεια του Λαυρίου εκτέθηκε πριν από 5 εκατομμύρια χρόνια, ακολουθώντας από μια τεκτονική ανάταση σε συνδυασμό με διάφορες διακυμάνσεις στο παλαιοκλίμα. Αυτό είχε ως αποτέλεσμα την υπεργενετική οξείδωση της μεταλλοφορίας κοντά στην επιφάνεια. Επιπλέον, τα τελευταία εκατομμύρια χρόνια, οι διαδικασίες οξείδωσης έχουν ενισχυθεί από πολλές διακυμάνσεις έως και 120 μέτρα από την στάθμη της θάλασσας, το οποίο μείωσε τον υδροφόρο ορίζοντα και βάθυνε το σημείο της οξείδωσης αρκετά πιο κάτω από τα σημερινά δεδομένα (Voudouris et al. 2021).

Κατά την διάρκεια της υπεργενετικής οξείδωσης του, ο σιδηροπυρίτης μετατράπηκε σε γκαιτίτη, το οποίο στην συνέχεια αφυδατώθηκε σε αιματίτη. Ενώ, ο γαληνίτης αντικαταστάθηκε από τον κερουσίτη και τον ανγκελσίτη, καθώς η αλλοίωση του σφαλερίτη οδήγησε στην δημιουργία του σμιθσονίτη, υδροψευδραγυρίτη και τον ημιμορφίτη. Επίσης, ο χαλκοπυρίτης έχει μετατραπεί σε δευτερογενή ορυκτά του χαλκού, συμπεριλαμβανόμενο τον μαλαχίτη, αζουρίτη, βροχανίτη, ατακαμίτη, κυπρίτη και αυτοφυή χαλκό. Μερικά άλλα δευτερεύοντα ορυκτά τα οποία παρατηρήθηκαν στο gossan είναι ο γιαορυσίτης, ο νατρογιαρυσίτης, ο πλουμπογιαρυσίτης, ο γουλφενίτης, ο μιμίτης, ο αδαμίτης, ο αναβεργίτης, η γύψος, ο σκορδίτης, ο κοβελίνης, ο ολιβίνης, ο αραγωνίτης, ο ανκερίτης, ο κτενασίτης, ο κυανοτραχίτης, ο χαλκανθίτης, η χρυσοκόλα και ο βεουδαντίτης. Τα ορυκτά



Εικόνα 6. Οξείδωση υπεργενετικών, δευτερογενή (και πρωτογενή) ορυκτά στο Λαύριο (από Voudouris et al., 2021). (α) Οξειδωμένο κατώτερο μάρμαρο στην τοποθεσία, μεταλλείο Parion, Καμάριζα; (β) ο χαλκανθίτης που σχηματίστηκε μετά από χαλκοπυρίτη και σιδηροπυρίτη στο μεταλλείο Parion, Καμάριζα. (γ) σφαλερίτης, γαληνίτης και χαλαζίας από το Μεταλλείο 9, περιοχή Αυλάκι. (δ) χαλαζία από το μεταλλείο Christiana Καμάριζας. (ε) φθορίτης και ασβεστίτης από το μεταλλείο των Μεγάλων Πεύκων. (στ) Βουλφενίτης από το μεταλλείο Αδάμι, περιοχή Πλάκας. (ζ) μιμητίτης από μεταλλείο Αδάμι, Πλάκα; (η) Αδαμίτης που φέρει Cu, ως ψευδοοκταεδρικοί κρύσταλλοι, μεταλλείο Parion, Καμάριζα. (ι) αζουρίτης από το μεταλλείο Christiana, Καμάριζα; (ια) Σμιθσονίτης πλούσιος σε Cu από το μεταλλείο Parion, Καμάριζα. (λ) Σμιθσονίτης από το μεταλλείο Jean Baptiste, Καμάριζα. Οι φωτογραφίες (c,e,f,g,h,i,l) είναι ευγενική προσφορά του B. Ottens (συλλογή Π. Βουδούρη).

που σχηματίζονται από τον μαγνητοπυρίτη, τον σιδηροπυρίτη και τον χαλκοπυρίτη είναι ευρέως διαδεδομένα και αποτελούνται από φωσφορικά άλατα, όπως ο αλοτριχίτης, ο ροζενίτης και ο βολαταΐτης. Είκοσι τρία ορυκτά αναφέρθηκαν για πρώτη φορά από τα μεταλλεία του Λαυρίου, όπου μερικά από αυτά είναι ο κτενασίτης, ο καπελασίτης, καθώς αρκετά θειικά ορυκτά, όπως ο λαζαριδίτης και ο βουδουρισίτης (Voudouris et al. 2021).

Άλλα ορυκτά ανακαλύφθηκαν για πρώτη φορά σε σκωρίες του Λαυρίου, όπου σχηματίστηκαν από την αλληλεπίδραση με το θαλασσινό νερό (π.χ. νεαλίτης, παραλαθριονίτης και πενφιελίτης). Αυτά τα ορυκτά γνωστά ως ορυκτά σκωρίας, σχηματίζονται σε τοποθεσίες όπου παρουσιάζονται μεταλλουργικά απόβλητα και αντιπροσωπεύουν προϊόντα πρόσφατης αναδιανομής μετάλλων και επακόλουθων καθιζήσεων με την μορφή οξειδίων, υδροξειδίων και αλάτων (Voudouris et al. 2021).

Ο άργυρος στον γαληνίτη εμφανίζεται ως εγκλείσματα διαφόρων θειοαλάτων Ag και σαν στερεό διάλυμα. Ωστόσο, όταν ο γαληνίτης οξειδώνεται σε κερουσίτη και ανγκελσίτη, ο Ag κινητοποιείται και προκύπτουν δευτερογενή Ag κατακρημνίσματα ως χαμηλής θερμοκρασίας θειούχο ακανθίτη, χαλκοαργυρίτη και ως αυτοφυή άργυρο, κυρίως ως εγκλείσματα στον κερουσίτη. Ο κερουσίτης εκτός από γαληνίτη είναι εξίσου σημαντικός φορέας αργύρου στο κοίτασμα του Λαυρίου (Voudouris et al., 2021; Ross et al., 2021).

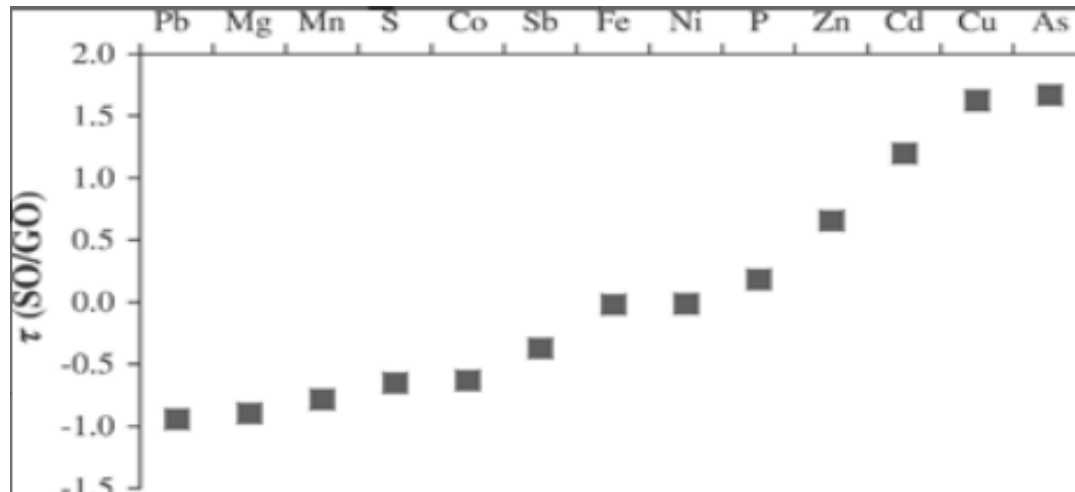
6. Γεωχημεία Υπεργενετικών Μεταλλευμάτων

Ο βαθμός της υπεργενετικής μεταλλοφορίας είναι πολύ μεταβλητός, όπου κυμαίνεται από σιδηρομετάλλευμα έως χαμηλής ποιότητας σιδηρούχου σμιθσονίτη στα μη θειούχα μεταλλεύματα gossan και στο υπεργενετικό μετάλλευμα. Τα περισσότερα δείγματα σιδηρομεταλλεύματος έχουν μέση περιεκτικότητα σε Fe 50,5 wt%. Δείγματα πλούσια σε σιδηρούχο σμιθσονίτη απέδωσαν τιμές Zn έως και 38 wt% και μέτρια περιεκτικότητα σε Cd. Η μέση περιεκτικότητα σε θείο είναι χαμηλή: 0,2 wt% και 0,1 wt% σε δείγματα μεταλλεύματος gossan και της υπεργενετικής μεταλλοφορίας αντίστοιχα. Ωστόσο, και οι δύο τύποι μεταλλεύματος είναι εμπλουτισμένοι σε Cu, ενώ η περιεκτικότητα σε As είναι χαμηλή. Οι συγκεντρώσεις αργύρου, Bi, Co, Ni, Sb, Mn, P, Au, Sn, Mo, Mn και TI είναι εξαιρετικά χαμηλές.

Οι συσχετίσεις στοιχείων σε δείγματα πετρωμάτων διερευνήθηκαν περεταίρω με τον υπολογισμό των συντελεστών συσχέτισης Pearson για τα δείγματα μεταλλεύματος gossan και υπεργενετικών ουσιών. Η πολυμεταβλητή ανάλυση εφαρμόστηκε στη συνέχεια στα δεδομένα προκειμένου να εξεταστεί η ταξινόμηση των ομαδικών στοιχείων και να αναγνωριστούν τυχόν σχέσεις μεταξύ τους. Το μέτρο απόστασης που χρησιμοποιήθηκε στην ανάλυση ήταν ο συντελεστής συσχέτισης Pearson στο επίπεδο εμπιστοσύνης 95%. Τα αποτελέσματα της ανάλυσης παρουσιάζονται ως δένδρογράμματα (Εικ. 7). Ο άξονας ομοιότητας αντιπροσωπεύει τον βαθμό συσχέτισης μεταξύ των μεταβλητών, όπου όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή τόσο πιο σημαντική είναι η συσχέτιση.

Τρεις διακριτές συστάδες μπορούν να αναγνωριστούν στα δείγματα gossan: η ομάδα I που περιέχει Zn, Mg και Cd, η ομάδα II που περιέχει Mn, P, Pb και Sb. Και το σύμπλεγμα III που περιέχει Fe. Η ομοιότητα μεταξύ των συστάδων I και II έχει τιμή 76,6, υποδηλώνοντας μια ισχυρή συσχέτιση μεταξύ όλων των εμπλεκόμενων στοιχείων. Η ομαδοποίηση του Fe έχει πολύ χαμηλότερη τιμή ομοιότητας 29,6 που πιθανώς αντανάκλα την επικράτηση των οξειδίων του Fe στα δείγματα. Το δένδρογράμμα για τα υπεργενετικά δείγματα μεταλλεύματος έχει δύο διακριτές ομάδες: το σύμπλεγμα I που περιέχει Zn, Cd και Mg, με ισχυρότερη σχέση μεταξύ Zn και Cd (ομοιότητα σχεδόν 100%), που αντικατροπίζει τη χημική σύνθεση του σμιθσονίτη και το σύμπλεγμα II που περιέχει Fe, S, Cu, As και Sb. Αυτό το σύμπλεγμα υποδιαιρείται περαιτέρω σε δύο: μια ομάδα Fe, S, πιθανώς ελεγχόμενη από θειοάλατα πλούσια σε Fe στα δείγματα και μια ομάδα Cu, As, Sb που αντικατροπτρίζει την ισχυρή σύνδεση αυτών των στοιχείων στα υπεργενετικά ορυκτά. Η σχετικά χαμηλή τιμή ομοιότητας 35,5 μεταξύ των ομάδων I και II μπορεί να αποδοθεί σε διαφορετικές

διαλυτότητες μετάλλων που προκαλούν τον διαχωρισμό του Zn από τα υπόλοιπα στοιχεία λόγω της διάλυσης, της μεταφοράς και της εκ νέου κατακρήμνισης. Τέτοια κυκλική οξείδωση και έκπλυση με ενίσχυση του διαχωρισμού μετάλλων περιεγράφηκε από τους Hitzman et al. (2003) ως τυπικό σε κοιτάσματα αντικατάστασης ανθρακικών πετρωμάτων, με αποτέλεσμα την αντικατάσταση του πετρώματος από μη σουλφίδια Zn.



Εικ. 7. Διάγραμμα κανονικοποιημένων συγκεντρώσεων ((SO/GO)) του 13 στοιχείων, που δείχνουν εμπλουτισμό ή εξάντληση στο υπεργενετικό μέταλλευμα.

7. Συζήτηση

7.1 Προέλευση

Η γεωλογική θέση και τα ορυκτολογικά χαρακτηριστικά, η υφή και τα γεωχημικά χαρακτηριστικά της υπεργενετικής μεταλλοφορίας πλούσιας σε Fe και Zn, παρέχουν ισχυρές ενδείξεις που ευνοούν την προέλευση από την οξείδωση των υπογενών θειούχων ορυκτών, την αντικατάσταση του μαρμάρου από όξινα διαλύματα και τη μεταφορά κινητών στοιχείων και την εκ νέου καθίζηση τους σε δευτερεύουσες παγίδες. Η απουσία των κοινών ορυκτών, όπως ο χαλαζίας, ο βαρύτης και ο φθορίτης, στα υπεργενετικά ορυκτά παρέχει περαιτέρω στοιχεία. Τα μεταλλεύματα του σιδηρούχου σμιθσονίτη μπορούν να ταξινομηθούν ως τύπο I στο σχεδιάγραμμα για αποθέσεις ψευδαργύρου μη θειούχου που προτείνεται από τον Large (2001).

Υπάρχουν λίγα στοιχεία με τα οποία περιορίζεται η ηλικία της υπεργενετικής μεταλλοφορίας. Η γεωλογία της περιοχής υποδηλώνει ότι οι διάφοροι τύποι μεταλλεύματος στο Λαύριο σχηματίστηκαν στο ύστερο Μειόκαινο. Η ταχεία ανύψωση της επιφάνειας ως αποτέλεσμα της εντατικής τεκτονικής των υψηλών ρυθμών απογύμνωσης και του σχηματισμού του ανάγλυφου στην Αττική κατά την διάρκεια του Τουρολικού και του Πλειόκαινου αποδεικνύεται από την εμφάνιση κλαστικών πετρωμάτων και ορυκτών συστατικών που προέρχονται τόσο από τον Κυκλαδικό κυανοσχιστόλιθο όσο και από την Βασαλτική ενότητα σε χερσαία και λιμναία ιζήματα που σχηματίστηκαν εκείνη την περίοδο (Mroskos et al., 2007).

Η κάθοδος του υδροφόρου ορίζοντα κάτω από το ρήγμα αποκόλλησης προώθησε τις διεργασίες των υπεργενετικών κοιτασμάτων. Ως εκ τούτου, τα υπεργενετικά μεταλλεύματα μπορεί να άρχισαν να σχηματίζονται ήδη από το Πλειόκαινο. Από αυτήν την άποψη, τα περισσότερα θειούχα μεταλλεύματα που σχετίζονται με την επέκταση του ρήγματος του ύστερου Μειόκαινου και την υδροθερμική δραστηριότητα στα νησιά των Κυκλάδων χαρακτηρίζονται από πυκνές οξειδωμένες ζώνες (π.χ. Κύθνος, Μύκονος, Σίφνος). Ως εκ τούτου, ήταν μια ελκυστική πηγή σιδήρου και οξειδίου του χαλκού στην αρχαιότητα (Voudouris et al., 2021).

Ο σχηματισμός του gossan είχε ως αποτέλεσμα την απελευθέρωση κύριων και ιχνοστοιχείων από τα αρχικά σουλφίδια και την κινητοποίησή τους σε διαφόρους βαθμούς. Η οξείδωση και η διάσπαση θειούχων ορυκτών υπό την επίδραση οξυγονωμένων υπόγειων υδάτων προκάλεσε σημαντική αλλαγή στο περιβάλλον pH-Eh τόσο εντός όσο και κάτω από

τα σώματα μεταλλεύματος. Όταν το pH του διεισδυτικού εδάφους και των επιφανειακών υδάτων μειώνεται, ως αποτέλεσμα της οξείδωσης σουλφιδίου και Fe, η συγκέντρωση των μετάλλων που απελευθερώνονται στο νερό αποστράγγισης συνήθως αυξάνεται. Τα πορφυριτικά πετρώματα και τα στρώματα μεταπηλιτικά στρώματα δέχθηκαν επίσης όξινα νερά, με αποτέλεσμα την κινητοποίηση του Al και το σχηματισμό συνόλων που περιείχαν αλοϋσίτη, νορδστραντίτη, γκιμπσίτη και καολινίτη (Voudouris et al., 2021).

Το όξινο νερό αντέδρασε με τα ανθρακικά πετρώματα-ξενιστές οδηγώντας σε μείωση του pH. Η εναπόθεση του υπεργενετικού μεταλλεύματος ελεγχόταν από μεγάλες ζώνες διάλυσης μαρμάρου κυρίως κατά μήκος των σπασιμάτων και σχισμών. Τα σπασίματα τάσης στο μάρμαρο διευκόλυναν επίσης τη διείσδυση των όξινων νερών σε βάθος που επιτρέπει την οξείδωση του πρωτογενούς μεταλλεύματος. Διείσδυση όξινου νερού κάτω από την ενεργό ζώνη οξείδωσης σουλφιδίου και η καθοδική διείσδυση του μέσα στα μάρμαρα είχε ως αποτέλεσμα την προοδευτική έκπλυση των ανθρακικών αλάτων, ανάπτυξη κοιλοτήτων και ταυτόχρονη μείωση της συγκέντρωσης των διαλυμένων μετάλλων επειδή, υπό σχεδόν ουδέτερες συνθήκες pH, τα περισσότερα μέταλλα είτε απορροφώντας σε ορυκτές επιφάνειες είτε καθιζάνουν ως διακριτά ορυκτά είδη. Η ένταση και η έκταση της οξείδωσης εξηγούνται εύλογα από την υψηλή αναλογία σιδηροπυρίτη στο τεράστιο θειούχο μέταλλευμα και την υψηλή περιεκτικότητα σε As και Fe του σιδηροπυρίτη και του σφαλερίτη, αντίστοιχα (Σκαρπέλης, 2007).

Η σχετικά υψηλή περιεκτικότητα σε σίδηρο και ψευδάργυρο των σωμάτων υπεργενετικών μεταλλευμάτων υποδηλώνει πιθανώς ότι τα περισσότερα πρόδρομα θειούχα μεταλλεύματα ήταν πολύ πυριτικά. Η παραγωγή οξέος κατά την οξείδωση του σιδηροπυρίτη προκαλεί έντονη έκπλυση του οξειδωτικού μεταλλεύματος και προωθεί την κινητοποίηση των μετάλλων στα υπόγεια ύδατα (π.χ. Châvez, 2000; Sillitoe, 2005). Σε θειούχα μεταλλεύματα όπου ο σιδηροπυρίτης είναι μόνο ένα δευτερεύον συστατικό, η έκπλυση με οξύ δεν είναι τόσο σοβαρή και υψηλότερες συγκεντρώσεις ιχνοστοιχείων παραμένουν στο προκύπτουν gossan (Andrew, 1984). Η υψηλή ικανότητα παραγωγή οξέος του οξειδωτικού σιδηροπυρίτη θα βοηθούσε στην έκπλυση ψευδαργύρου. Πράγματι, η παρουσία επαρκούς σουλφιδίου Fe στην μεταλλοφορία θεωρείται από τον Large (2001) ως κρίσιμος παράγοντας για την αποτελεσματική οξείδωση των θειούχων και τη διατήρηση των ορυκτών του υπεργενετικού ψευδαργύρου (Voudouris et al., 2021).

Με βάση τα δεδομένα της ορυκτολογίας και της χημικής σύστασης των υπεργενετικών θειούχων μεταλλευμάτων (Skarpelis, 2007), είναι εμφανής η ανακατανομή των στοιχείων στο υπεργενετικό περιβάλλον. Όμως, αν και το θειούχο μέταλλευμα είναι πλούσιο σε Pb, το

υπεργενετικό μέταλλευμα έχει πολύ χαμηλή περιεκτικότητα σε Pb. Κατά τη διάρκεια της διαδικασίας οξείδωσης, το Pb διατηρείται ως γωνιοσίτης ή σερούσιτης, ανάλογα με τις σχετικές δραστηριότητες των θεικών ιόντων και των ανθρακικών ειδών στο μετεωρικό νερό (Sangameshwar and Barnes, 1983), αλλά εισέρχεται επίσης στη δομή πολλών υπεργενετικών φάσεων (π.χ. πυρομορφίτης, βοδαντίτης).

Η χαμηλή περιεκτικότητα σε Pb σε υπεργενετικά μη σουλφιδικά μεταλλεύματα είναι αποτέλεσμα της σχετικής ακινησίας του μετάλλου σε νερά αποστράγγισης με $\text{pH} < 6$, όπως προτείνεται από τους Mann και Deutscher (1980). Αντίθετα, τα στοιχεία που εμπλουτίζονται στο υπεργενετικό μη θειούχο μέταλλευμα εκπλένονται από τα πρωτογενή θειούχα ορυκτά και παραμένουν σε διάλυμα έως ότου το pH ρυθμιστεί επαρκώς από το περιβάλλον ανθρακικό πέτρωμα για να κατακρημνιστούν τα υπεργενετικά ορυκτά (π.χ. σμιθσονίτης). Το αρσενικό εμπλουτίζεται στο πλούσιο σε ψευδάργυρο μη θειούχο μέταλλευμα με συντελεστή 1,7.

Αυτή η παρατήρηση, σε συνδυασμό με την παρουσία στο gossan του σκοροδίτη, ενός μετασταθερού ορυκτού As που κατακρημνίζεται κάτω από συνθήκες χαμηλού pH, οξειδωτικές συνθήκες (Dove & Rimstidt, 1985), δείχνει ότι η κινητικότητα του As πιθανώς ελέγχεται από την αυξανόμενη διαλυτότητα του σκοροδίτη με αύξηση του pH. Οι Zhu και Merkel (2001) υπολόγισαν ότι ο σκοροδίτης έχει τη χαμηλότερη διαλυτότητα σε pH μεταξύ 5,0 και 5,8 και ότι η αυξημένη διαλυτότητά του σε υψηλότερο pH συνοδεύεται από μείωση του διαλύματος Eh. Υπό αυτές τις συνθήκες, η συγκέντρωση του ολικού As ελέγχεται ταυτόχρονα με ασύμφωνη διάλυση του σκοροδίτη και απορρόφηση του αρσενικού στα υδροξείδια του σιδήρου που παράγονται (Voudouris et al., 2021).

Η κύρια πηγή υπεργενετικού Cu είναι ο χαλκοπυρίτης και τα θειοάλατα που φέρουν χαλκό, ενώ το As απελευθερώνεται κατά την οξείδωση του αρσеноπυρίτη, του πλούσιου σε As σιδηροπυρίτη, του λοΐλλιγκίτη και των θειοαλάτων που φέρουν As. Υπό συνθήκες χαμηλού pH, ο αρσеноπυρίτης οξειδώνεται γρήγορα και σχηματίζει ενώσεις αρσενικού υψηλής διαλυτότητας καθώς και αρσενίτες ή αρσενικά Fe^{2+} ή Fe^{3+} (Richardson and Vaughan, 1989). Η οξείδωση του πλούσιου σε σφαλερίτη μεταλλοφορία οδηγεί στην απελευθέρωση Fe, Cd, Mn και συναφών ιχνοστοιχείων (π.χ. In, Ge, Ga). Η κύρια πηγή μαγγανίου είναι ο σφαλερίτης (μέσος μοριακός % MnS 0,83 και 0,12 σε μέταλλευμα τύπου skarn). Η κύρια πηγή του Cd είναι ο σφαλερίτης. Η ισχυρή γεωχημική συσχέτιση μεταξύ Zn και Cd στο μέταλλευμα σιδηρούχου σμιθσονίτη δείχνει ότι το Cd είναι σταθεροποιημένο κυρίως στον σμιθσονίτη. Ο greenockite, όπου εμφανίζεται ως επικαλύψεις σε σμιθσονίτη ή σε στενή σχέση με οξειδωμένο σφαλερίτη, μπορεί να είναι υπεργενετικής προέλευσης επειδή είναι

σταθερός σε όξινα διαλύματα κάτω από ασθενώς οξειδωτικές ή αναγωγικές συνθήκες (Takahashi, 1960). Το ίνδιο περιέχεται σε ροκεσίτη, σφαλερίτη και Cu-σουλφίδια και θειοάλατα (Voudouris et al., 2021).

Το σπάνιο υδροξείδιο του ινδίου, τζαλιντίτης έχει ταυτοποιηθεί. Το κοβάλτιο, το Ni και το Au απελευθερώνονται από το κρυσταλλικό πλέγμα του αρσеноπυρίτη και του σιδηροπυρίτη κατά τη διάρκεια της διάβρωσης, ενώ το Ag, το Sb και το Bi προέρχονται κυρίως από το γαληνίτη και τα θειοαλάτων. Η χαμηλή περιεκτικότητα σε Au του gossan και της μη θειούχου υπεργενετικής μεταλλοφορίας σε σύγκριση με αυτή του πρωτογενούς μεταλλεύματος υποδηλώνει απελευθέρωση και χημική επανακινητοποίηση του στοιχείου κατά την οξείδωση των θειούχων που φέρουν χρυσό. Υποδηλώνει περαιτέρω ότι το Au δεν κατακρημνίστηκε εκ νέου στο υπεργενετικό περιβάλλον. Παρουσία ανθρακικού ρυθμιστικού διαλύματος, όπως στην περίπτωση του μαρμάρου Λαυρίου, η κινητοποίηση Au είναι δυνατή ως θειοθειικό σύμπλοκο (Zeegers & Leduc, 1993). Η πηγή του φωσφόρου αποδίδεται στην καταστροφή των φωσφορικών αλάτων στο μάρμαρο-ξενιστή ή στον βοηθητικό απατίτη του θειούχου μεταλλεύματος. Τα στρώματα μεταπηλίτη στο μάρμαρο ή οι «σχιστόλιθοι Καισαριανής» μπορεί να είναι μια πιθανή πηγή βαναδίου για τα ασυνήθη βαναδικά υπεργενετικά (π.χ. δεσκλοϊζίτης).

7.2 Φυσικοχημικές συνθήκες απόθεσης

Χρησιμοποιώντας δεδομένα που παρέχονται κυρίως από τον Vink (1986), οι Magalhaes et al. (1988) και Williams (1990) έκαναν μια κατά προσέγγιση αξιολόγηση των συνθηκών εναπόθεσης για το υπεργενετικό μέταλλευμα. Τα πετρώματα που φιλοξενούν μεταλλεύματα είναι ο ασβεστίτης, τα ανθρακικά άλατα που περιέχουν μαγνήσιο και τα δευτερεύοντα φωσφορικά άλατα (σύνδρομος απατίτης και δευτερεύοντα φωσφορικά άλατα στα πετρώματα της επαρχίας). Τα οξυδροξείδια του σιδήρου μπορούν να καθιζάνουν και να επιμένουν σε ένα ευρύ φάσμα pH, με τον γκαιτίτη να κυριαρχεί σε τιμές 3-6, αλλά εύκολα μετατρέπεται σε αιματίτη κατά την αφυδάτωση (Thornber & Wildman, 1984).

Η έλλειψη γαιροσίτη στα υπεργενετικά σώματα σιδηρομεταλλεύματος δείχνει ότι το pH των υδάτων αποστράγγισης ήταν >3 (McGregor & Blowes, 2002). Ο ψευδάργυρος είναι το πιο ευκίνητο από τα βασικά μέταλλα και σε διαλύματα που περιέχουν θειικά, ανθρακικά, υδροξυλικά και χλωριούχα ανιόντα $ZnSO_4$ και $Zn(OH)_2$ είναι τα κυρίαρχα σύμπλοκα ιόντα, ενώ τα $ZnCO_3$, $Zn(OH)_2$ και $Zn_4(SO_4)(OH)_6$ είναι οι φάσεις που περιορίζουν τη διαλυτότητα του Zn (Mann & Deutscher, 1980). Η διαλυτότητα του υδροξειδίου του

ψευδαργύρου δεν σχετίζεται με τη συνολική περιεκτικότητα σε διοξείδιο του άνθρακα στο διάλυμα, αλλά είναι συνάρτηση του pH. Η εμφάνιση σμιθσονίτη στα σώματα υπεργενετικών μεταλλευμάτων δείχνει ότι τα όξινα, πλούσια σε SO₄ νερά έγιναν λιγότερο όξινα κατά την αλληλεπίδραση νερού-μαρμάρου, προκαλώντας κατακρήμνιση ειδών Zn όπως το ZnCO₃.

Ο σμιθσονίτης είναι σταθερός σε ενδιάμεσες έως υψηλές τιμές pH που ρυθμίζονται από τα ανθρακικά πετρώματα ξενιστή και τις συνθήκες υψηλού PCO₂. Η επικράτηση του σμιθσονίτη έναντι του υδροψευδαργυρίτη υποδηλώνει σχετικά υψηλό PCO₂ (Williams, 1990; Boni et al., 2003). Ο σμιθσονίτης είναι λιγότερο διαλυτός σε φυσικά νερά που έχουν pH μεταξύ 6 και 8 (Takahashi, 1960). Η καθίζηση αζουρίτη και μαλαχίτη από διαλύματα που περιέχουν ιόντα χαλκού λαμβάνει χώρα σε pH μεταξύ 6 και 8, ανάλογα με τις μερικές πιέσεις CO₂, με τον μαλαχίτη να είναι η σταθερή ανθρακική φάση υπό ατμοσφαιρικές συνθήκες και τον αζουρίτη να κρυσταλλώνεται σε ισορροπία κάτω από κάπως υψηλότερες πιέσεις CO₂, υπό χαμηλότερο pH και εντός μιας στενής ζώνης δραστηριότητας Cu²⁺ (μεταξύ log aCu²⁺-5 και -2) (Symes & Kester, 1984· Vink, 1986).

Η τοπική εμφάνιση του σμιθσονίτη εκτός από τον μαλαχίτη μπορεί να είναι αποτέλεσμα της δραστηριότητας του Cu σε διάλυμα και της συνολικής μεγαλύτερης κινητικότητας των ιόντων Zn²⁺ έναντι των ιόντων Cu²⁺ στο υπεργενετικό περιβάλλον (Mann & Deutscher, 1980). Η εμφάνιση δευτερογενών φωσφορικών αλάτων (π.χ. ψευδομαλαχίτης) δείχνει τη σταθερότητα του πεντασθενούς φωσφόρου (PO₄³⁻) σε όλο το υπεργενετικό περιβάλλον. Ο ψευδομαλαχίτης είναι σταθερός κάτω από ουδέτερες έως ελαφρώς όξινες συνθήκες pH (περίπου 7-3), ανάλογα με τη δραστηριότητα του Cu²⁺ (Magalhaes et al., 1986), ένα συμπέρασμα σύμφωνα με την εμφάνιση ψευδομαλαχίτη σε in situ οξειδωμένες ζώνες ορισμένου πορφυρίτη κοιτάσματα χαλκού (π.χ. Radomiro Tomic, Χιλή, Cuadra & Rojas, 2001).

Κατά την ίδια διαδικασία σχηματίστηκαν γύψος και μικρές ποσότητες σύμπλοκων θεικών αλάτων (π.χ. κυανοχροΐτης). Το αρσενικό εμφανίζεται κυρίως με Cu, Fe και Pb ως chenevixite, clinoclase και beudantite και με Zn ως αδαμίτη. Η κλινοκλάστης και ο ολιβενίτης σχηματίζονται κάτω από ένα ευρύ φάσμα συνθηκών ουδέτερου-ελαφρώς όξινου pH και δράσεων Cu²⁺ από κατάλληλα διαλύματα υπεργενετικού. Ο ολιβίνης κρυσταλλώνεται σε υψηλότερες συγκεντρώσεις χαλκού και αρσενικού και χαμηλότερο pH σε σχέση με την κλινοκλάση (Magalhaes et al., 1988). Από τα δύο ενδιάμεσα μέλη της παραγονιδιακής αλληλουχίας, κλινοκλάση → κορνοαλίτης → κερατινοβόλος → ολιβίνη, μόνο το δεύτερο εμφανίζεται ασυνήθιστα στο Λαύριο. Επειδή οι παραγενετικές σχέσεις του

κερατοειδούς με τα άλλα μέλη της αλληλουχίας είναι άγνωστες, η αξιολόγηση των συνθηκών pH είναι αδύνατη.

Απαιτείται περαιτέρω έρευνα για την αξιολόγηση της πιθανότητας προσρόφησης As σε γκαϊτίτη και αιματίτη. Ο αδαμίτης είναι ένα κοινό ορυκτό στα σώματα του μεταλλεύματος ως αποτέλεσμα του ευρέος φάσματος χημικών συνθηκών (pH 3-7) κάτω από τις οποίες είναι σταθερός (Williams, 1990). Η εμφάνιση ημιμορφίτη στο μέταλλευμα σιδηρούχου σμιθσονίτη μαζί με το δευτερεύον σιδηροπυρίτη που ανιχνεύθηκε σε σώματα υπεργενετικών μεταλλευμάτων δείχνει ότι ο σιδηροπυρίτης απελευθερώθηκε και κινητοποιήθηκε, από πυριτικά ορυκτά στα πετρώματα των αναχωμάτων, τους σχιστόλιθους Καισαριανής και τα ακάθαρτα στρώματα μαρμάρου.

Η διάσπαση των πυριτικών ορυκτών που προκύπτουν από προσβολή οξέος κατά τη διάρκεια της διαδικασίας σχηματισμού gossan έχει ως αποτέλεσμα υπερκορεσμό σε SiO₂ στα νερά αποστράγγισης και καθίζηση πυριτικών υπεργενετικών και σιδηροπυρίτη (Thornber, 1985).

Η επίδραση των καιρικών συνθηκών και των διεργασιών υπεργονιδίων στο Λαύριο καταγράφεται και στην ποιότητα των υπόγειων υδάτων. Τα λιθολογικά χαρακτηριστικά των πετρωμάτων του Λαυρίου σε συνδυασμό με τις τοπικές τεκτονικές δομές και τις εκτεταμένες υπόγειες εργασίες ορυχείων παρέχουν κατάλληλες υδρογεωλογικές συνθήκες για την κίνηση των υπόγειων υδάτων. Συγκεκριμένα, οι ανθρακικοί σχηματισμοί, το κατώτερο και το ανώτερο μάρμαρο, που συνθέτουν τον κύριο υδροφόρο ορίζοντα έχουν υψηλή διαπερατότητα λόγω της έντονης ρωγμής που βοήθησε στην ανάπτυξη της καρστικής διάβρωσης.

Ο σημερινός υδροφόρος ορίζοντας, που βρίσκεται περίπου 5 μ. πάνω από τη στάθμη της θάλασσας, έχει υδραυλική κλίση προς τα ανατολικά προς τη θάλασσα. Υψηλές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων (Pb, Cd, Zn, Ni) μετρήθηκαν σε δείγματα υπόγειων υδάτων που συλλέχθηκαν στην ιστορική περιοχή εξόρυξης Λαυρίου από τους Stamatis et al. (2001). Είναι ενδιαφέρον ότι στο μοντέλο ανάλυσης παραγόντων τους, ο Zn διαχωρίζεται από τα υπόλοιπα στοιχεία, υποδηλώνοντας ότι μια διαφορετική διεργασία έλεγχε τη διαλυτότητα του Zn.

8. Συμπεράσματα

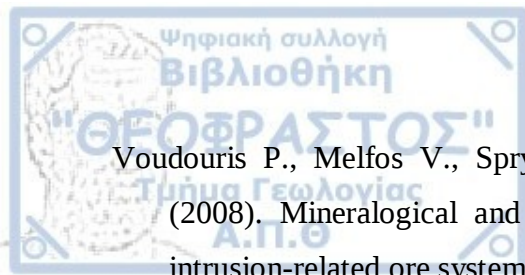
Το υπεργενετικό σιδηρομετάλλευμα και η καλαμίνη στο κοίτασμα του Λαυρίου σχηματίστηκαν από διεργασίες υπεργενετικών που περιλαμβάνουν νερό διείσδυσης προς τα κάτω, οξείδωση της πρωτογενή θειούχας μεταλλοφορίας, μερική κινητοποίηση στοιχείων και εκ νέου καθίζηση τους σε ανοιχτούς χώρους που αναπτύχθηκαν από αλληλεπίδραση όξινου νερού με μάρμαρο. Μέρος του σιδήρου στο πυριτικό τμήμα του θειούχου μεταλλεύματος παρέμεινε ως gossan. Η ηλικία του υπεργενετικού μεταλλεύματος είναι ελάχιστα περιορισμένη, αλλά πιθανώς Πλειοκαινικής ηλικίας. Η εναπόθεση ορυκτών ελεγχόταν κυρίως από συνθήκες pH, PCO₂, δραστηριότητες μεταλλικών ιόντων (π.χ. $a(\text{Cu}^{2+})$, $a(\text{Zn}^{2+})$ και $a(\text{SO}_4^{2-})$ και Eh. Ο σχηματισμός υπεργενετικών ορυκτών έλαβε χώρα υπό σχεδόν ουδέτερες έως ήπια όξινες συνθήκες. Ωστόσο, η πειραματική εργασία σε παραγενετικές αλληλουχίες και μοντέλα ισορροπίας, ιδιαίτερα σχετικά με τα θειικά και αρσενικά ορυκτά, απαιτείται σαφώς για τον καλύτερο περιορισμό των φυσικοχημικών συνθηκών εναπόθεσης των διαφόρων ορυκτών.

Οι καιρικές διεργασίες που επενεργούν στο τεράστιο θειούχο μετάλλευμα του Λαυρίου οδήγησαν στο σχηματισμό σωμάτων υπεργενετικών μεταλλευμάτων, συμπεριλαμβανομένων πανέμορφων δειγμάτων ορυκτών, αρκετά από αυτά με το Λαύριο ως τοποθεσία τύπου. Ο σχηματισμός Gossan είχε ισχυρό αρνητικό αντίκτυπο στο περιβάλλον, ενώ ο σχηματισμός των σωμάτων υπεργενετικού μεταλλεύματος ήταν σημαντικός από περιβαλλοντική άποψη, επειδή μεγάλες ποσότητες τοξικών μετάλλων και οξυανιόντων είχαν σταθεροποιηθεί στα υπεργενετικά ορυκτά, με αποτέλεσμα έναν σημαντικό πόρο Fe και Zn..

Ως προς τον τρόπο εμφάνισης και προέλευσης, το μετάλλευμα σιδηρούχος σμισθωνίτης Λαυρίου είναι παρόμοιο με τα περισσότερα από τα μη σουλφιδικά κοιτάσματα ψευδαργύρου που περιγράφονται από τους Hitzman et al. (2003), Boni and Large (2003) και Boni et al. (2003).

- Altherr, R., Kreuzer, H., Wendt, I., Lenz, H., Wagner, G. A., Keller, J., Harre, W. and Hohndorf, A. (1982) A late Oligocene/early Miocene high temperature belt in the Attic-Cycladic crystalline complex (SE Pelagonian, Greece). *Geol. Jahrb.*, E23, 97-164.
- Bonsall T.A., Spry P.G., Voudouris P., Seymour K.St., Tombros S., Melfos V. (2007). Fluid inclusion and stable isotope characteristics of carbonate replacement Pb-Zn-Ag deposits in the Lavrion district, Greece. In: *Digging Deeper*. Eds: Andrew C.J. et al., 283-286.
- Bonsall T.A., Spry P.G., Voudouris P., Tombros S., Seymour K., Melfos V. (2011). The Geochemistry of Carbonate-Replacement Pb-Zn-Ag Mineralization in the Lavrion District, Attica, Greece: Fluid Inclusion, Stable Isotope, and Rare Earth Element Studies. *Economic Geology*, 106, 619-651.
- Chapell, J. and Charleston, N. J. (1986) Oxygen isotopes and sea level. *Nature*, 324, 137-140.
- Galanos E., Voudouris P., Rieck B., Kolitsch U., Mavrogonatos C., Melfos V., Zaimis S., Soukis K. (2018). Oscillatory Zoned Gersdorffite and the Ni-Bi-Au Association at Clemence Mine and Km 3 Locality, Lavrion District, Greece. *Proceedings of the 1st International Electronic Conference on Mineral Science*, 16-31 July 2018, 11 pp. (<https://sciforum.net/paper/view/conference/5451>).
- Hitzman, M. W., Reynolds, N. A., Sangster, D. F., Allen, C. R. and Carman, C. E. (2003) Classification, genesis, and exploration guides for nonsulfide zinc deposits. *Econ. Geol.*, 98, 685-714.
- Large, D. (2001) The geology of non-sulphide zinc deposits: An overview. *Erzmetall*, 54, 264-276
- Magalhaes, M. C. F., Pedrosa de Jesus, J. and Williams, P. A. (1988) The chemistry of formation of some secondary arsenate minerals of Cu(II), Zn(II) and Pb(II). *Mineral Mag.*, 52, 679-690.
- Marinos, G. P. and Petrascheck, W. E. (1956) Laurium. *Geol. Geophys. Res.*, Institute for Geology and Subsurface Research. *Geol.*, Athens, 4, 1, 1-247.
- Melfos V., Voudouris P. (2017). Cenozoic metallogeny of Greece and potential for precious, critical and rare metals exploration. *Ore Geology Reviews*, 89, 1030-1057.
- Mposkos, E., Krohe, A., Diamantopoulos, A. and Baziotis, I. (2007) Late- and post-Miocene geodynamic evolution of the Mesogea basin (east Attica, Greece): Constraints from sediment petrography and structures. *Bull. Geol. Soc. Greece*, 40, 399-411.

- Ross J., Voudouris P.C., Melfos V., Vaxevanopoulos M., Soukis K., Merigot K. (2021). The Lavrion silver district: Reassessing its ancient mining history. *Geoarchaeology*, 6:617-642.
- Skarpelis, N., & Argyraki, A. (2009). Geology and origin of supergene ore at the Lavrion Pb-Ag-Zn deposit, Attica, Greece. *Resource geology*, 59(1), 1-14.
- Skarpelis, N., Triantafyllidis, S. and Baziotis, J. (2004) Acid rock drainage in the mine of Lavrion, Greece. In Agioutantis, Z. and Komnitsas, K. (eds.) International conference "Advances in mineral resources management and environmental geotechnology", Hania, Greece. Milos Conferences, Athens, 531-536.
- Spry P., Mathur R.D., Bonsall T.A., Voudouris P.C., Melfos V. (2014). Re-Os isotope evidence for mixed source components in carbonate-replacement Pb-Zn-Ag deposits in the Lavrion district, Attica, Greece. *Mineralogy and Petrology*, 108, 503-513.
- Stamatis, G., Voudouris, K. and Karefilakis, F. (2001) Groundwater pollution by heavy metals in historical mining area of Lavrion, Attica, Greece. *Water, Air Soil Pollut.*, 128, 61-83.
- Thorner, M. R. (1985) Supergene alteration of sulphides VII. Distribution of elements during the gossan-forming process. *Chem. Geol.*, 53, 279-301.
- Vasilatos, C., & Economou-Eliopoulos, M. (2018). Fossilized Bacteria in Fe-Mn Mineralization: Evidence from the Legrena Valley, W. Lavrion Mine (Greece). *Minerals*, 8(3), 107.
- Voudouris P., Mavrogonatos C., Rieck B., Kolitsch U., Spry P.G., Scheffer C., Tarantola A., Vanderhaeghe O., Galanos E., Melfos V., Zaimis S., Soukis K., Photiades A. (2018). The Gersdorffite-Bismuthinite-Native Gold Association and the Skarn-Porphyry Mineralization in the Kamariza Mining District, Lavrion, Greece. *Minerals*, 8, 531, 16 p. (doi:10.3390/min8110531).
- Voudouris P., Melfos V., Mavrogonatos C., Photiades A., Moraiti E., Rieck B., Kolitsch U., Tarantola A., Scheffer C., Morin D., Vanderhaeghe O., Spry P.G., Ross J., Soukis K., Vaxevanopoulos M., Pekov I.V., Chukanov N.V., Magganis A., Kati M., Katerinopoulos A., Zaimis S. (2021). The Lavrion Mines: A Unique Site of Geological and Mineralogical Heritage. *Minerals* 2021, 11, 76, 22 p.
- Voudouris P., Melfos V., Spry P.G., Bonsall T., M. Tarkian, Solomos Ch. (2008). Carbonate-replacement Pb-Zn-Ag±Au mineralization in the Kamariza area, Lavrion, Greece: Mineralogy and thermochemical conditions of formation. *Mineralogy and Petrology*, 94, 85-106.



Voudouris P., Melfos V., Spry P.G., Bonsall T., Tarkian M., 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, 79-110.

Wendel, W. and Rieck, B. (1999) Lavrion: Die komplette mineralliste. *Lapis*, 24, 7-8, 61-67.

Williams, P. A. (1990) *Oxide zone geochemistry*. Ellis Horwood, Chichester, 286p.

emel.gr/oryktologiko-mouseio.