



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



ΣΒΩΛΗ ΗΛΕΚΤΡΑ

ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΚΑΙ ΥΠΕΡΓΕΝΗ ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΑ Zn-Pb

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ



Επιβλέπων Καθηγητής:
Μέλφος Βασίλειος

ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ
2020





ΣΒΩΛΗ ΗΛΕΚΤΡΑ

ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΚΑΙ ΥΠΕΡΓΕΝΗ ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΑ Zn-Pb

Υποβλήθηκε στο Τμήμα Γεωλογίας
Τομέας Ορυκτολογίας – Πετρολογίας - Κοιτασματολογίας

Επιβλέπων Καθηγητής

Βασίλειος Μέλφος

© Ηλέκτρα Η. Σβώλη, 2020
Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος. All right reserved.



© Ηλέκτρα Η. Σβώλη, Τμήμα Γεωλογίας Α.Π.Θ., Τομέας Ορυκτολογίας, Πετρολογίας, Κοιτασματολογίας, 2020

Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος.

ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΚΑΙ ΥΠΕΡΓΕΝΗ ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΑ Zn-Pb – *Πτυχιακή Εργασία*

© Electra H. Svoli, School of Geology, Department of Mineralogy, Petrology, Economic Geology, 2020

All rights reserved.

OXIDATIVE PROCESSES AND SUPERGENE DEPOSITS Zn-Pb – *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: Λατομείο Angouran, Iran (2003). Boni et al. (2007a).



ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Περίληψη	1
Abstract	2
Πρόλογος – Αντικείμενο Εργασίας	3
1. Εισαγωγή	6
2. Υπεργενή μη-σουλφιδικά κοιτάσματα Zn-Pb: ταξινόμηση, ορυκτολογία, μεταλλογένεση..	8
2.1 Ταξινόμηση και ορυκτολογία των υπεργενών μη-σουλφιδικών κοιτασμάτων	9
2.1.1 Κοιτάσματα άμεσης αντικατάστασης	10
2.1.2 Αντικατάσταση πετρώματος-ξενιστή	10
2.1.3 Υπολειμματικά και καρστικά κοιτάσματα.....	11
2.2. Μεταλλογένεση υπεργενών μη-σουλφιδικών κοιτασμάτων Zn-Pb	12
2.2.1. Υπεργενή κοιτάσματα ψευδαργύρου που φιλοξενούνται σε ανθρακικά πετρώματα....	13
2.2.2. Υπεργενή συστήματα ψευδαργύρου που φιλοξενούνται σε πυρίτιο.	19
2.3 Διαδικασίες και έλεγχοι τοπικής και περιφερειακής κλίμακας.	21
2.3.1 Διαδικασίες τοπικής κλίμακας.....	22
2.3.1.1 Οξείδωση και κλασμάτωση	22
2.3.1.2 Υπόγεια διάλυση.....	24
2.3.1.3. Μηχανική διάβρωση	26
2.3.2 Διαδικασίες και έλεγχοι περιφερειακής κλίμακας.....	27
2.3.2.1 Τεκτονική τοποθέτηση και ανύψωση φλοιού.....	27
2.3.2.2 Κλιματικοί έλεγχοι.....	28
2.4 Σύνοψη.....	31
3. Παραδείγματα μη-σουλφιδικών κοιτασμάτων Zn-Pb και διαχωρισμός.....	33
3.1 Παράδειγμα "Calamine"-Lavrion	34
3.2 Παράδειγμα από ασυνήθιστες "Calamine" κοιτάσματα- Angouran, Ιράν	37
3.3 Παράδειγμα από "Άλλες"-Skorpion (Namibia).....	42
4. Βιβλιογραφία	47

Αντικείμενο της εργασίας είναι η μελέτη των χαρακτηριστικών των υπεργενών μη-σουλφιδικών κοιτασμάτων ψευδαργύρου (SNSZ), των γενετικών διεργασιών και των παραμέτρων που ελέγχουν τη γένεση και τη διατήρησή τους. Τα κοιτάσματα SNSZ σχηματίζονται συνήθως από την επιφανειακή ή σχεδόν επιφανειακή οξείδωση υπογενών πλούσιων σε Zn σουλφιδικών κοιτασμάτων κάτω από ευνοϊκές για διάβρωση συνθήκες. Τα υπεργενή κοιτάσματα χωρίζονται σε τρεις υποομάδες. Τα πιο συνήθη είναι τα άμεσης αντικατάστασης και τα αντικατάστασης πετρώματος-ξενιστή και τα λιγότερο συνήθη είναι τα υπολειμματικά και καρστικά κοιτάσματα. Τα κοιτάσματα άμεσης αντικατάστασης είναι επίσης γνωστά ως "κόκκινα μεταλλεύματα" λόγω της υψηλής περιεκτικότητάς τους σε Fe-(υδρ)οξείδια και τα κοιτάσματα αντικατάστασης πετρώματος-ξενιστή είναι γνωστά ως "λευκά μεταλλεύματα" και αποτελούνται από σμιθσονίτη, υδροζινκίτη και δευτερεύον οξείδια-υδροξείδια του Fe. Οι δύο κύριοι τύποι πετρωμάτων που φιλοξενούν τα κοιτάσματα SNSZ είναι τα ανθρακικά και τα πυριτικά πετρώματα, τα οποία ελέγχουν την ορυκτολογία των κοιτασμάτων SNSZ, με τον σμιθσονίτη, τον υδροζινκίτη και τον ημιμορφίτη να συνδέονται με τα ανθρακικά και με το σωσονίτη, τον ημιμορφίτη, τον σχολζίτη και τον ταρμπουτίτη να συνδέονται με τα πυριτικά. Ωστόσο ο πιο συνηθισμένος τύπος πετρώματος-ξενιστή είναι τα ανθρακικά στα οποία η γένεση υπεργενούς μεταλλεύματος μπορεί να υποδιαιρεθεί σε ένα στάδιο οξείδωσης του θειούχου μεταλλεύματος και σε ένα γεωχημικά και ορυκτολογικά μετα-οξειδωτικό στάδιο. Τα κοιτάσματα SNSZ σχηματίζονται μέσω οξείδωσης μετεωρικού νερού, διάλυσης πρωτογενών σουλφιδίων, κινητοποίησης και μεταφοράς του Zn σε όξινο διάλυμα και επαναπόθεσης ως δευτερογενές, μη-θειούχο μέταλλευμα ψευδαργύρου. Η οξείδωση και η κλασμάτωση, η υπόγεια διάλυση και η διάβρωση είναι οι σημαντικότερες παράμετροι σχηματισμού και διατήρησης των SNSZ σε τοπική κλίμακα ενώ η τεκτονική, η άνοδος του φλοιού και το κλίμα είναι οι σημαντικότερες σε περιφερειακή κλίμακα. Η διατήρηση των υπεργενών μη-σουλφιδικών κοιτασμάτων Pb-Zn είναι καλύτερη υπό υπεράριδες κλιματικές συνθήκες και ακόμη καλύτερη όταν προστατεύονται από κάλυμμα, κατά προτίμηση από ξηρά ιζήματα. Τέλος, τα υπεργενή μη-σουλφιδικά κοιτάσματα διακρίνονται στις τυπικές "Calamines", στις ασυνήθιστες "Calamines", και στις "Others".



Abstract

Title: Oxidative processes and supergene deposits Zn-Pb

By Electra Svoli

This study focused on the characteristics of the supergene Zn-Pb non-sulphide deposits (SNSZ), the genetic processes and the factors that control their genesis and conservation. SNSZ deposits are usually formed by surface or near-surface oxidation of hypogene Zn-rich sulphide deposits under erosion-friendly conditions. The supergene deposits are divided into three subgroups. The most common are the direct-replacement and the wall rock-replacement and the least common are residual and karst-fill. Direct replacement deposits are also known as "red ores" due to their high content of Fe-(hydr)oxides and wall rock-replacement deposits are known as "white ores" and consist of hydrozincite, smithsonite, and minor Fe-(hydr)oxides. The two main host rock types of SNSZ deposits are carbonate and silicate rocks, which in fact control the mineralogy of the ores, with smithsonite, hydrozincite and hemimorphite associated with the carbonate rocks and with sauconite, hemimorphite, scholzite and tarbuttite associated with silicate rocks. However, the most common host rock type is carbonates in which the formation of supergene can be subdivided into a sulphide oxidation stage and in a geochemically and mineralogically post-oxidation stage. The SNSZ deposits are formed via oxidation by meteoric water, dissolution of primary sulphides, the mobilization and transport of Zn in acid solution and reprecipitation as secondary, non-sulphide zinc ore. Oxidation and fractionation, subsurface dissolution and mechanical erosion are the most important parameters for the formation and conservation of SNSZ in local-scale, while tectonic setting, crustal uplift and (paleo-)climate are the most important in regional-scale. Preservation of supergene Zn-Pb non-sulfide deposits is better under hyperarid conditions and even better when protected by cover, preferably of dry, non-reactive sediments. Finally, the supergene non-sulfide deposits are distinguished in the typical / characteristic "Calamines" which includes the Lavrio deposits, in the peculiar "Calamines" an illustrative example of which is Angouran, Iran and in the "Others" to which the Skorpion deposit (Namibia) belongs.

Πρόλογος – Αντικείμενο Εργασίας

Αντικείμενο της παρούσας πτυχιακής διπλωματικής εργασίας είναι η μελέτη των οξειδωτικών διεργασιών και των υπεργενών κοιτασμάτων Zn-Pb.

Η παρούσα εργασία έχει ως σκοπό:

- Την ορυκτολογική μελέτη και την ταξινόμηση των υπεργενών μη-σουλφιδικών κοιτασμάτων.
- Την αναφορά στο σχηματισμό και στις γενετικές διεργασίες των μεταλλοφοριών των συγκεκριμένων κοιτασμάτων .
- Την καταγραφή όλων των παραμέτρων τοπικής και περιφερειακής κλίμακας που ελέγχουν τη γένεση και τη διατήρησή τους.
- Την παράθεση παραδειγμάτων μη-σουλφιδικών κοιτασμάτων Zn-Pb.



Στο σημείο αυτό θα ήθελα να εκφράσω τις θερμές και ειλικρινείς ευχαριστίες μου στον επιβλέποντα της πτυχιακής μου, καθηγητή του Τομέα Ορυκτολογίας – Πετρολογίας – Κοιτασματολογίας, κ. Βασίλη Μέλφο, για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε και τον χρόνο που αφιέρωσε στην καθοδήγησή μου κατά τη διάρκεια εκπόνησης της πτυχιακής μου εργασίας. Ιδιαίτερα, θα ήθελα να τον ευχαριστήσω για το αμείωτο ενδιαφέρον, τις χρήσιμες συμβουλές, τις υποδείξεις, τα σχόλια και την υποστήριξή του σε όλα τα στάδια της παρούσας εργασίας.



Υπάρχουν αρκετοί ερευνητές που συνέβαλαν στην επανεξέταση και επακόλουθη βιομηχανική επεξεργασία του μη-σουλφιδικού ψευδαργύρου. Ένας από τους πρώτους και σημαντικότερους ήταν ο J.-J. Daniel Dony (1759-1819), ο οποίος εφηύρε μια διαδικασία για τη βιομηχανική παραγωγή ψευδαργύρου από τις "Calamines". Το 1806 ο Ναπολέων του χορήγησε ένα μονοπάλιο για την εκμετάλλευση των ορυχείων ψευδαργύρου της Moresnet (σήμερα La Calamine), κοντά στη Λιέγη στο Βέλγιο που παρέμεινε σε δραστηριότητα σχεδόν μέχρι το τέλος του 19ου αιώνα.

Η εξερεύνηση μη-σουλφιδίων κέντρισε το ενδιαφέρον του A. Woollett, ενός από τους πιο σημαντικούς ανθρώπους σε αυτόν τον τομέα και απέκτησε νέα δυναμική πριν από την αρχή του νέου αιώνα (Vella 2013). Ο Woollett, πρώην ιδρυτής και πρόεδρος της Reunion, μια εταιρεία που εκμεταλλεύονταν το αγγλοαμερικάνικο Skorpion (οξειδωμένο κοιτάσμα ψευδαργύρου) στη Namibia το 1996, με την ομάδα του ξεπέρασαν τα ζητήματα επεξεργασίας που αφορούσαν τα αρκετά δύσκολα μεταλλεύματα του Skorpion, εφαρμόζοντας έκχυση με διαλύτη, μια τεχνική που δεν είχε ποτέ μέχρι τότε εφαρμοστεί στον ψευδάργυρο (Gnoinski 2007). Απαντώντας σε αυτή την επιτυχία, ο D. Large έδωσε το 2000 μια παρουσίαση σχετικά με τα μη-σουλφιδικά κοιτάσματα Zn σε μια Ακαδημία Ορυχείων στη Γερμανία. Η παρουσίασή του αυτή αλλά και τα έγγραφα που ακολούθησαν (Hitzman et al. 2003, Large 2001) προκάλεσαν τη βιομηχανική και επιστημονική προσοχή σε αυτό το παράξενο είδος "παλαιού και αντισοικονομικού" είδους μεταλλευμάτων.

Τα "μη σουλφίδια" είναι ένας όρος, ο οποίος περιλαμβάνει μια σειρά οξειδωμένων Zn-Pb ορυκτών μεταλλευμάτων. Έχει επίσης χρησιμοποιηθεί για τον καθορισμό ενός ειδικού τύπου κοιτάσματος, ο οποίος θεωρείται κυρίως ότι προέρχεται από την αποσάθρωση των θειούχων συγκεντρώσεων Zn-Pb. Ωστόσο, τα μη-σουλφιδικά κοιτάσματα ψευδαργύρου έχουν διακριθεί μεταξύ υπεργενών και υπογενών, σύμφωνα με την ορυκτολογία τους, τα γεωλογικά τους χαρακτηριστικά και το γενετικό τους περιβάλλον. Τα υπεργενή κοιτάσματα σχηματίζονται από την διάβρωση και την οξείδωση θειούχων συγκεντρώσεων Zn-Pb σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος, ενώ τα υπογενή θεωρούνται υδροθερμικά ή συσχετιζόμενα με μεταμορφικές διεργασίες σε πρωτογενή θειούχα μεταλλεύματα.

Την οξείδωση του υπογενούς πρωτογενούς μεταλλεύματος προκαλούν τα οξειδωτικά υγρά μετεωρικής προέλευσης. Το μοριακό οξυγόνο επίσης οξειδώνει άμεσα τα στερεά

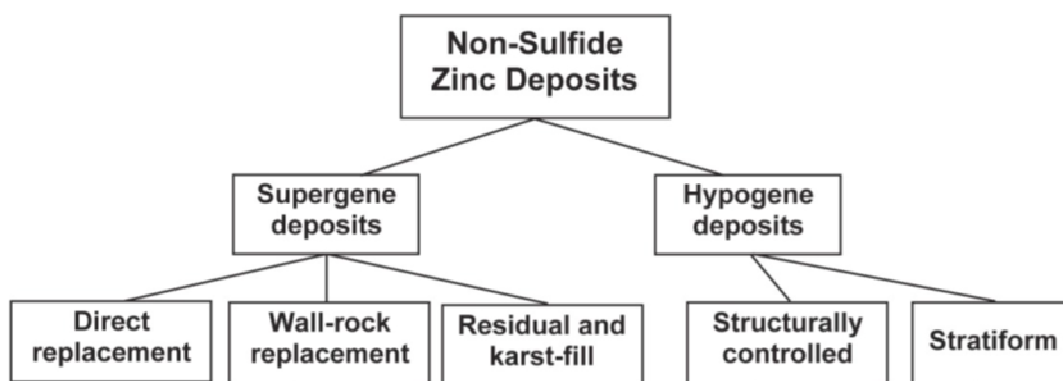
σουλφίδια γεγονός το οποίο καθιστά την διαθεσιμότητά του ως την κύρια παράμετρο για την οξείδωση σουλφιδίων και την απελευθέρωση μετάλλων. Ωστόσο ο Fe^{3+} σε χαμηλά pH είναι πιο δραστικός από το οξυγόνο καθώς οξειδώνει ταχύτερα (Herbert 1999).

Παρά τη μοναδικότητά τους και τη σχετική έλλειψή τους σε σύγκριση με τα υπογενή σουλφιδικά κοιτάσματα ψευδαργύρου, τα μη-σουλφιδικά κοιτάσματα Zn-Pb έχουν σημειώσει σημαντική αναβίωση τα τελευταία χρόνια, ως συνέπεια νέων εξελίξεων στην υδρομεταλλουργική έκπλυση οξέος, στην εκχύλιση με διαλύτη και στις ηλεκτρολυτικές τεχνικές (Choulet et al. 2013). Η οικονομική εστίαση είναι γενικά σε μη-σουλφίδια του ψευδαργύρου, αν και τα περισσότερα κοιτάσματα περιέχουν και μεταβλητές ποσότητες μόλυβδου. Ένα από τα πιο εμφανή πλεονεκτήματά τους είναι η έλλειψη θείου και των άλλων επιβλαβών στοιχείων (π.χ. As, Cd) σε αυτό το είδος μεταλλευμάτων.

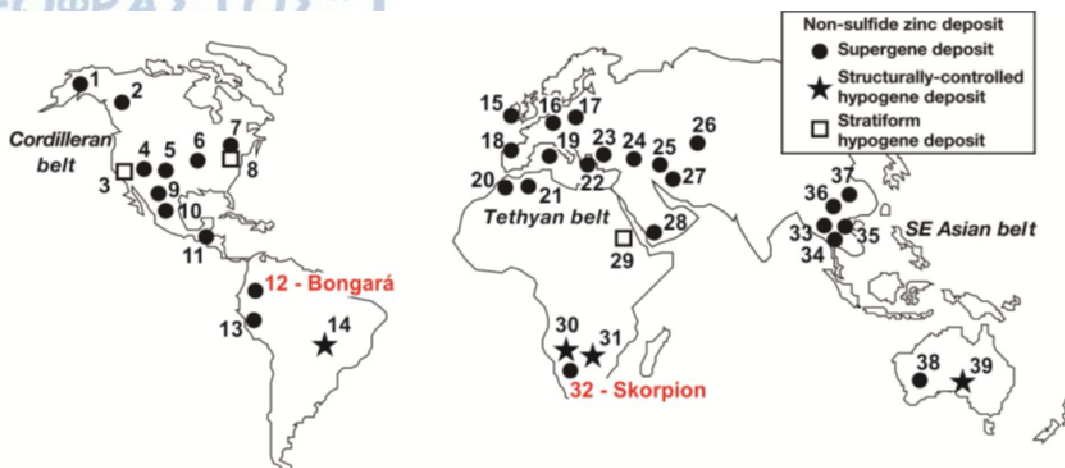
2. Υπεργενή μη-σουλφιδικά κοιτάσματα Zn-Pb: ταξινόμηση, ορυκτολογία, μεταλλογένεση

Ο όρος “nonsulfides” («μη σουλφίδια») υποδηλώνει μια περιορισμένη ομάδα κοιτασμάτων, τα οποία σχηματίστηκαν είτε από υδροθερμικά υγρά χαμηλής θερμοκρασίας, είτε από μετεωρικά νερά τα οποία μεταφέρουν μέταλλα (π.χ. υπόγεια ύδατα). Τα περιεχόμενα μέταλλα των μετεωρικών νερών προέρχονται από την αποσάθρωση προϋπάρχοντων σουλφιδικών μεταλλευμάτων Zn-Pb. Τα υπεργενή μη-σουλφιδικά κοιτάσματα προέρχονται παγκοσμίως από κοιτάσματα τύπου Mississippi Valley-type (MVT), Sediment Exhalative (SEDEX), Carbonate Replacement (CRD), Volcanic-Massive Sulfides (VMS) και κοιτάσματα τύπου Skarn. Οι Hitzman et al.(2003) πρότειναν μια ταξινόμηση μη-σουλφιδικών κοιτασμάτων, επανεξετάζοντας και τροποποιώντας προηγούμενες ταξινομήσεις που εισήγαγαν οι Penrose (1894), Emmons (1901), Lindgren (1913), Heyl and Bozior (1962) και Large (2001).

Σε αυτή την ταξινόμηση, τα μη-σουλφιδικά κοιτάσματα υποδιαιρούνται σε υπογενή και υπεργενή (Σχ. 2.1), με βάση τη γεωλογική τους θέση, την ορυκτολογία και τη γένεση τους. Τα υπεργενή κοιτάσματα είναι μόνο μια υποκατηγορία των μη-θειούχων Zn-Pb μεταλλευμάτων αν και τα υπογενή κοιτάσματα είναι πολύ λιγότερο συχνά από αυτά των υπεργενών σε παγκόσμια κλίμακα όπως φαίνεται στην εικόνα 2.1. Η οικονομική αξία των μη-σουλφιδικών κοιτασμάτων εξαρτάται κυρίως από παράγοντες όπως: (1) η ορυκτολογία μεταλλεύματος και των σύνδρομων ορυκτών, (2) η χωρητικότητα και ο βαθμός και (3) η γεωπολιτική ρύθμιση.



Σχήμα 2.1 Γενική ταξινόμηση μη-σουλφιδικών κοιτασμάτων (Hitzman et al. 2003)



Εικόνα 2.1 Κατανομή των μη-σουλφιδικών κοιτασμάτων στον κόσμο. (Hitzman et al. 2003, Boni and Mondillo 2015).

Τα υπογενή κοιτάσματα περιέχουν κυρίως πυριτικά και οξείδια ψευδαργύρου (π.χ. φρανκλίνη, ψευδάργυρο, βελεμίνη, αιματίτη και πλούσια σε μαγγάνιο ορυκτά), και ως δευτερεύοντα ορυκτά σφαλερίτη και γκανίτη. Ο σμιθσονίτης, ο ημιμορφίτης, το υδροξείδιο του ψευδαργύρου και ο σωσονίτη είναι σπάνιοι, εκτός από κοντινές στην επιφάνεια εμφανίσεις. Αυτοί οι δύο τύποι των υπογενών μη-σουλφιδικών κοιτασμάτων (structurally controlled-δομικά ελεγχόμενα και stratiform- στρωματόμορφα) μπορούν να παραχθούν από σχετικά υψηλής θερμοκρασίας υγρά πλούσια σε Zn και φτωχά σε S που μπορούν να μειωθούν λίγο πολύ ως συνάρτηση διαφόρων αναλογιών με οξειδωμένα υγρά.

Ακόμα κι αν τα μη-θειούχα μεταλλεύματα μπορεί να σχετίζονται γενετικά με μεταλλοφορίες πλούσιες σε σφαλερίτη σε οποιονδήποτε τύπο πετρώματος, τόσο τα υπεργενή όσο και τα υπογενή κοιτάσματα εμφανίζονται κατά προτίμηση σε ανθρακικά πετρώματα. Στην περίπτωση των υπεργενών μεταλλευμάτων αυτό οφείλεται στην υψηλή αντιδραστικότητα των ανθρακικών ορυκτών με τα όξινα και πλούσια σε ψευδάργυρο υγρά που προέρχονται από τη αποσάθρωση των σουλφιδικών πρωτογενών μεταλλευμάτων με σφαλερίτη. Τα πετρώματα ξενιστές κυμαίνονται από Άνω Πρωτεροζωικό έως Μεσοζωικό, ενώ η ηλικία μεταλλοφορίας κυμαίνεται από Κρητιδικό έως σήμερα.

2.1 Ταξινόμηση και ορυκτολογία των υπεργενών μη-σουλφιδικών κοιτασμάτων

Τα υπεργενή μη-σουλφιδικά κοιτάσματα Zn-Pb σχηματίζονται κυρίως μέσω οξείδωσης των MVT και CRD σουλφιδικών κοιτασμάτων με σφαλερίτη και γαληνίτη σε ένα σχεδόν επιφανειακό περιβάλλον, παρόλο που μερικά από αυτά μπορούν επίσης να προκύψουν από

την οξείδωση προϋπάρχοντος μη-σουλφιδικού υπογενούς μεταλλεύματος (π.χ. Vazante, Βραζιλία) (Monteiro et al. 2006, 2007).

Τα υπεργενή κοιτάσματα έχουν υποδιαιρεθεί από τον Hitzman et al. (2003) σε τρεις ομάδες: (1) «άμεσης αντικατάστασης» ("direct-replacement"), (2) «αντικατάστασης πετρώματος-ξενιστή» ("wall rock-replacement") και (3) «υπολειμματικά και καρστικά» ("residual and karst-fill"), βασισμένες στις σχέσεις μεταξύ πετρώματος-ξενιστή, πρωτογενούς μεταλλεύματος και υπεργενούς μεταλλοφορίας.

2.1.1 Κοιτάσματα άμεσης αντικατάστασης

Τα κοιτάσματα άμεσης αντικατάστασης (Εικ.2.1.1) προκύπτουν από την επί τόπου οξείδωση των σουλφιδίων και την επακόλουθη αντικατάσταση με υπεργενή ορυκτά. Τα κοιτάσματα άμεσης αντικατάστασης από MVT μεταλλεύματα χαρακτηρίζονται από μια σχετικά απλή ορυκτολογία, αποτελούμενη κυρίως από σμιθσονίτη, ημιμορφίτη και υδροζινκίτη. Αντιθέτως, τα υπεργενή κοιτάσματα που σχηματίζονται από σουλφιδικούς προγόνους υψηλότερης θερμοκρασίας (π.χ. μεταλλεύματα CRD), χαρακτηρίζονται από μια πιο σύνθετη συγκέντρωση ορυκτών, στην οποία ο σμιθσονίτης, ο ημιμορφίτης και ο υδροζινκίτης εμφανίζονται μαζί με ορυκτά ψευδαργύρου πλούσια σε Mn (π.χ. χαλκοφανής κ.λπ.), ανθρακικά χαλκού και ορυκτά με As. Τα κοιτάσματα άμεσης αντικατάστασης είναι ουσιαστικά gossans πλούσιος σε Zn (Kelly 1958), εάν ο σιδηροπυρίτης δεν εμφανίζεται σε μεγάλη ποσότητα στο σουλφιδικό πρωτογενές μετάλλευμα. Πράγματι, δεδομένου ότι ο ψευδάργυρος είναι πολύ κινητός κάτω από υπεργενείς συνθήκες (25 ° C και 1 atm), η βαριά παραγωγή όξινων διαλυμάτων κατά τη διάρκεια της αποσάθρωσης του σιδηροπυρίτη θα μπορούσε να εκπλύνει εντελώς τον ψευδάργυρο από τα επιφανειακά επίπεδα της μεταλλοφορίας, παράγοντας έτσι ένα λασπωμένο gossans με οξείδια σιδήρου και λιγότερα κινητά ορυκτά με Pb (π.χ. κερουσίτη) και ανθρακικά χαλκού. Όπως ήδη έχει προαναφερθεί, τα υπεργενή κοιτάσματα μπορεί επίσης να προέρχονται από την οξείδωση των μη-σουλφιδικών πρωτογενών μεταλλευμάτων, με αποτέλεσμα να προκύπτουν σώματα πλούσια σε ημιμορφίτη και υπεργενή βελεμνίτη.

2.1.2 Αντικατάσταση πετρώματος-ξενιστή

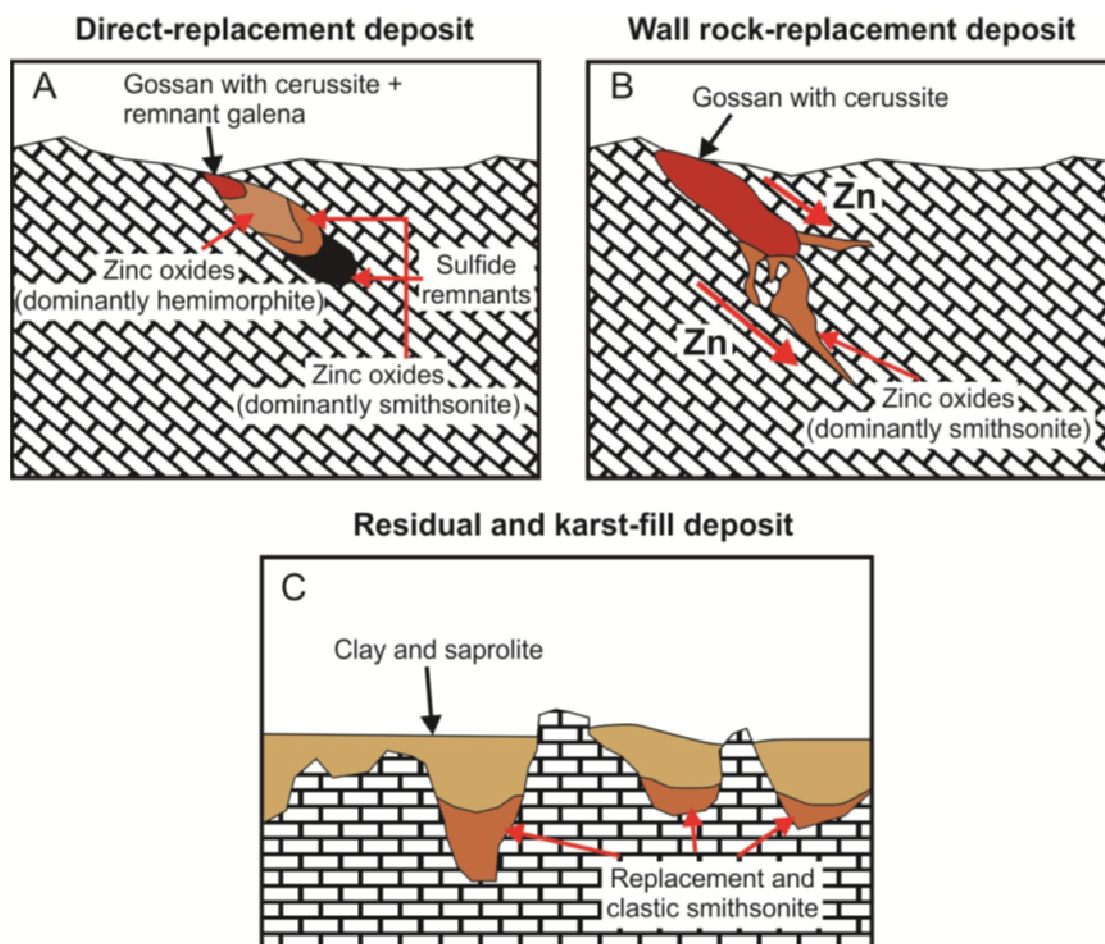
Η αντικατάσταση του πετρώματος-ξενιστή (Εικ.2.1.1) συνδέεται συνήθως με κοιτάσματα άμεσης αντικατάστασης, καθώς τα θειούχα σώματα οξειδώνονται προοδευτικά και τα πλούσια σε ψευδάργυρο όξινα υπόγεια νερά μεταναστεύουν στο ασβεστολιθικό

πέτρωμα-ξενιστή που ενεργεί ως γεωχημικός φραγμός ($pH \sim 8$), επιτρέποντας τελικά την απόθεση ανθρακικών ψευδαργύρου. Σε αντίθεση με την άμεση αντικατάσταση, η ανάπτυξη κοιτασμάτων που φιλοξενούνται σε πετρώματα-ξενιστές επηρεάζεται πολύ περισσότερο από την τεκτονική ρύθμιση ή/και από τις διακυμάνσεις της υδροστατικής στάθμης. Πράγματι, τόσο η τεκτονική ανύψωση όσο και η ταλάντωση της φρεατικής ζώνης σε διαπερατούς ξενιστές μπορούν να προωθήσουν τα μετεωρικά υγρά που περιέχουν ψευδάργυρο να έρθουν σε επαφή με πετρώματα που περιβάλλουν το αρχικό σουλφιδικό κοίτασμα. Η κυκλοφορία αυτή των μετεωρικών υγρών μπορεί να οδηγήσει σε χωρική κατανομή των μετάλλων με βάση τη διαφορετική διαλυτότητά τους. Επομένως, ο ψευδάργυρος μπορεί εύκολα να διαχωριστεί από το μόλυβδο, το χαλκό, το ασήμι και τον σίδηρο (Sangameshwar and Barnes 1983). Τα κοιτάσματα αντικατάστασης πετρώματος-ξενιστή φαίνεται να έχουν λιγότερο περίπλοκη ορυκτολογία από τα κοιτάσματα άμεσης αντικατάστασης, παρόλο που επηρεάζονται από τη σύνθεση του τύπου του πρωτογενούς μεταλλεύματος. Επομένως, τα δευτερεύον κοιτάσματα που προέρχονται από μεταλλεύματα MVT περιέχουν ουσιαστικά «καθαρό» σμιθσονίτη και σπάνια ψευδαργυρούχος δολομίτη, ενώ αυτά τα κοιτάσματα που προέρχονται από πλούσια σε Fe και Mn CRD κοιτάσματα αποτελούνται γενικά από σιδηρούχο σμιθσονίτη με ψευδαργυρούχο δολομίτη και μαγγανοσιδερίτη. Η αφθονία του ημιμορφίτη και άλλων πυριτικών που περιέχουν ψευδάργυρο (π.χ. σωσονίτη) εξαρτάται κυρίως από τη φύση του πετρώματος-ξενιστή, από την πολυκυκλική οξείδωση και την έκπλυση. Πράγματι, εάν υπάρχει διαθεσιμότητα διοξειδίου του πυριτίου στο υπεργενές σύστημα, η επαναλαμβανόμενη έκπλυση μαζικών εμφανίσεων σμιθσονίτη μπορεί αρχικά να οδηγήσει στο σχηματισμό καφέ έως κοκκινωπού πορώδους σμιθσονίτη με ενσωματωμένο ημιμορφίτη και, στη συνέχεια, σε ένα μείγμα ημιμορφίτη, σακονίτη, με Fe-(υδρο)οξείδια έως ότου δημιουργηθεί ένα άγονο πυριτικό πέτρωμα (Hitzman et al. 2003, Reichert and Borg 2008, Paradis and Simandl 2010, Boni and Mondillo 2015)

2.1.3 Υπολειμματικά και καρστικά κοιτάσματα

Τα υπολειμματικά και καρστικά κοιτάσματα (Εικ.2.1.1) προκύπτουν από τη φυσική-χημική μεταφορά και τη συγκέντρωση ορυκτών ψευδαργύρου σε καρστικά έγκοιλα ή σε συστήματα κοιλοτήτων, τα οποία απέχουν πολύ από την αρχική θέση των υπεργενών-αποσαθρωμένων σουλφιδικών κοιτασμάτων. Η τεκτονική ανύψωση, σε συνδυασμό με υγρές συνθήκες στην περιοχή (τροπικό κλίμα ή/και υγρές περιόδους σε εύκρατες περιοχές), μπορεί να ενισχύσουν την καρστική ανάπτυξη και τη συσσώρευση υψηλού βαθμού σμιθσονίτη

εντός των κοιλοτήτων. Ο υδροζινκίτης μπορεί να είναι πολύ άφθονος σε αυτές τις συνθήκες. Οι ανανεωμένες φάσεις ανύψωσης σε συνδυασμό με την επαναλαμβανόμενη έκπλυση των πρώτων υπεργενών προϊόντων, μπορούν να οδηγήσουν σε μετανάστευση προς τα κάτω του υπεργενούς αποσαθρωμένου προφίλ και στην εμβάθυνση του καρστικού συστήματος το οποίο μπορεί τελικά να καταρρεύσει και να δημιουργήσει «κατεστραμμένα λατυποπαγή», κατάλληλα για την απόθεση διαδοχικών γενιών ορυκτών με Zn.



Εικόνα 2.1.1 Σχηματικά μοντέλα των διαφορετικών τύπων υπεργενών κοιτασμάτων ψευδαργύρου (Hitzman et al. 2003).

2.2. Μεταλλογένεση υπεργενών μη-σουλφιδικών κοιτασμάτων Zn-Pb

Η γένεση των υπεργενών κοιτασμάτων Zn ελέγχεται από την αλληλεπίδραση μεταξύ του πετρώματος-ξενιστή, των υπογενών σουλφιδίων και των μετεωρικών υγρών (Takahashi 1960, Sangameshwar and Barnes 1983, Reichert 2009, Reichert and Borg 2008, Boni and Mondillo 2015, Borg 2015). Με βάση αυτούς τους παράγοντες, τα υπεργενή κοιτάσματα μπορούν να χωριστούν σε υπεργενή συστήματα ψευδάργυρου που φιλοξενούνται σε ανθρακικά και πυριτικά πετρώματα-ξενιστές, τα οποία υπόκεινται σε διαφορετικές γενετικές διαδικασίες.

2.2.1. Υπεργενή κοιτάσματα ψευδαργύρου που φιλοξενούνται σε ανθρακικά πετρώματα

Τα υπεργενή κοιτάσματα ψευδαργύρου που φιλοξενούνται σε ανθρακικά πετρώματα είναι γνωστά ως «Calamine (Καλαμίνη)» (Boni and Large 2003), ένας όρος που υποδηλώνει μια υπεργενή Zn μεταλλοφορία που αποτελείται κυρίως από σμιθσονίτη και ημιμορφίτη. Το όνομα "Calamine" συνδέεται με τη μικρή πόλη La Calamine, που σήμερα ονομάζεται Kelmis στο Βέλγιο, η οποία ήταν η πρώτη τοποθεσία στην οποία έχουν περιγραφεί τα χαρακτηριστικά των υπεργενών κοιτασμάτων που φιλοξενούνται σε ανθρακικά πετρώματα (Corrola et al. 2008). Η γένεση των κοιτασμάτων SNSZ που φιλοξενούνται σε ανθρακικά ελέγχεται κυρίως από: i) χρονικές αλλαγές σε συνθήκες pH / Eh ii) φαινόμενα θωράκισης και iii) προσρόφηση μετάλλων σε οξειδία-υδροξείδια σιδήρου (III) (Reichert 2007, 2009, Reichert and Borg 2008). Η γένεση υπεργενούς μεταλλεύματος μπορεί να υποδιαιρεθεί σε ένα στάδιο οξείδωσης του σουλφιδικού μεταλλεύματος (Στάδιο-I: Οξείδωση) (Εικ.2.2.1.1.α), ακολουθούμενο από ένα γεωχημικά και ορυκτολογικά πολύ διαφορετικό μετά-οξειδωτικό στάδιο (Στάδιο-II: στάδιο μετά την οξείδωση) (Εικ.2.2.1.1.β)

Η διαδικασία σχηματισμού του μη-σουλφιδικού μεταλλεύματος μπορεί να χωριστεί σε δύο κύρια στάδια, τα οποία απεικονίζονται στο εικονα 2.2.1.1 και περιγράφονται ως εξής.

Στάδιο-I. Οξείδωση: Το οξυγόνο μεταφέρεται στο θειούχο μέταλλευμα και καταναλώνεται εν μέρει από μικροοργανισμούς και διαδικασίες οξείδωσης οργανικής ύλης, μειώνοντας το $P_{O_2(g)}$ και αυξάνοντας το $P_{CO_2(g)}$ (Εικ.2.2.1.1.A). Το οξυγόνο αντιδρά με σιδηροπυρίτη και άλλα σουλφίδια. Τα ανθρακικά των πετρωμάτων-ξενιστών θωρακίζονται από γύψο και υδροξείδια του σιδήρου τα οποία αναστέλλουν μια γρήγορη αντίδραση εξουδετέρωσης του όξινου διαλύματος (Εικ.2.2.1.1.B). Το γεγονός αυτό δημιουργεί ένα όξινο χαμηλό και σταθερό pH εντός της ζώνης οξείδωσης και των γειτονικών στρωμάτων ανεξάρτητα από τα ανθρακικά πετρώματα-ξενιστές. Τα οξειδία-υδροξείδια του σιδήρου(III) που αφθονούν στη ζώνη υπεργενούς οξείδωσης του πρωτογενούς μεταλλεύματος είναι ικανά για διαφορική προσρόφηση ιόντων όπως Ca^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} υπό μετεωρικές, όξινες συνθήκες (Dzombak and Morel 1990). Αυτή η διαδικασία προσρόφησης ελέγχεται από τις χαμηλές τιμές pH και προσροφά το μεγαλύτερο μέρος του Pb και μέρος του Zn από το διάλυμα (Εικ.2.2.1.1.C). Τα ιόντα μόλυβδου απορροφούνται αποτελεσματικά από τα οξειδία-υδροξείδια του σιδήρου(III) και έτσι διατηρούνται στην ίδια θέση ή τουλάχιστον πιο κοντά στο πρωτογενές μέταλλευμα (εντός της ζώνης οξείδωσης) και μόνο το 1% μπορεί να μεταναστεύσει μακριά από αυτή, ενώ τα ιόντα ψευδαργύρου παραμένουν διαλυτά και το 97% φεύγει από τη ζώνη οξείδωσης και μεταναστεύει σε γειτονικές/βαθύτερες περιοχές και

λιγότερο από το 3% προσροφάται σε HFO (ένυδρα σιδηρούχα οξείδια). Ο μόλυβδος αφαιρείται σχεδόν εξ ολοκλήρου από το υγρό λόγω της απόθεσης του αγγλεσίτη και της προσρόφησης στα HFO. Ωστόσο, αυτές οι τιμές είναι πολύ μεταβλητές και εξαρτώνται από το pH και τη παρουσία των HFO. Αυτός ο συνδυασμός θωράκισης των ανθρακικών ξενιστών από γύψο και προσρόφησης μόλυβδου από ορυκτά σιδήρου (III) εξηγεί τη σημαντική μεταλλική κλασμάτωση του ψευδαργύρου από άλλα μέταλλα στα περισσότερα κοιτάσματα SNSZ.

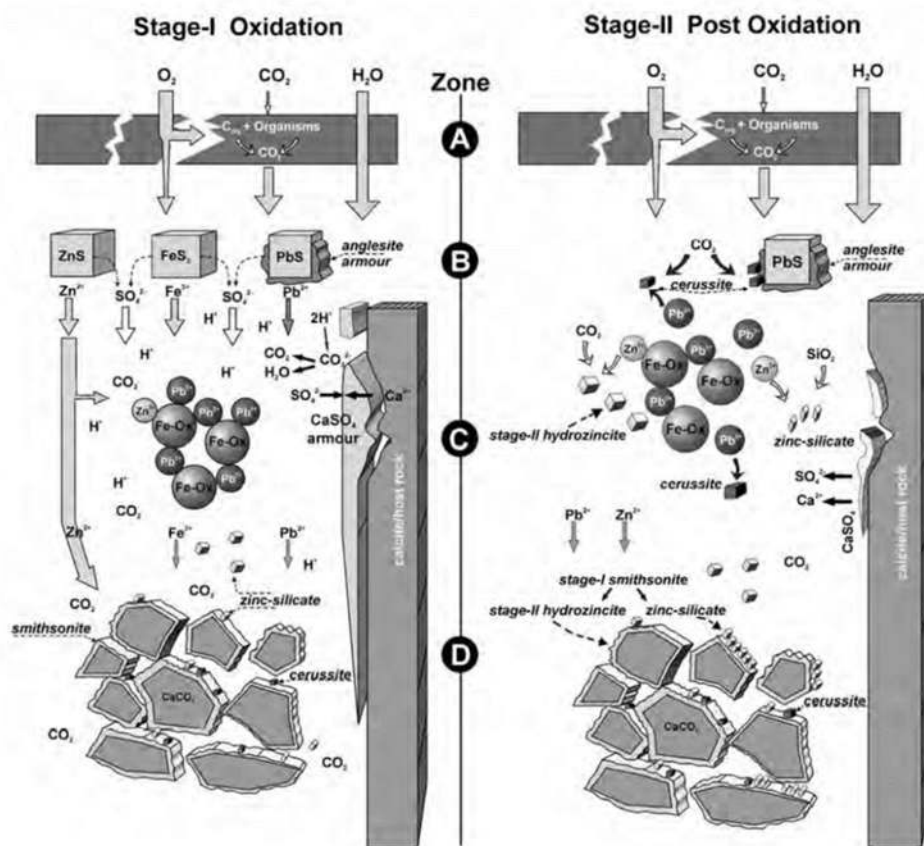
Η διαδοχική εξουδετέρωση του θεικού οξέος από τα ανθρακικά των ξενιστών τα οποία απέχουν από τη θωρακισμένη ζώνη οξείδωσης, οδηγεί στο σχηματισμό, στην απελευθέρωση και στην απαέρωση του $\text{CO}_{2(g)}$. Το $\text{H}_2\text{CO}_{3(aq)}$ ισορροπεί με ανοιχτούς πόρους, γεγονός που αυξάνει το τοπικό $P_{\text{CO}_{2(g)}}$. Μέρος του $\text{H}_2\text{CO}_{3(aq)}$ παραμένει διαλυμένο εντός του υδατικού διαλύματος και μεταφέρεται σε γειτονικές περιοχές. Η επακόλουθη απαέρωση σχηματίζει αλογόνο πλούσιο σε $\text{CO}_{2(g)}$ γύρω από τη ζώνη οξείδωσης. Αυτά τα υψηλά επίπεδα $P_{\text{CO}_{2(g)}}$ δείχνουν ανισορροπία με το ατμοσφαιρικό $\text{CO}_{2(g)}$ και θα πρέπει να είναι σταθερά όσο η οξείδωση (και η εξουδετέρωση) είναι ενεργή.

Ο σμιθσονίτης αποτίθεται ως το πρώτο ορυκτό ανθρακικού ψευδαργύρου σε βαθύτερα επίπεδα, λόγω εξελισσόμενης εξουδετέρωσης και αυξανόμενων τιμών pH του κατερχόμενου μεταναστευτικού υδατικού διαλύματος. Δεδομένου ότι το στάδιο οξείδωσης συνδέεται με πολύ αυξημένο $P_{\text{CO}_{2(g)}}$, ο σχηματισμός του υψηλού σε $P_{\text{CO}_{2(g)}}$ ανθρακικού ψευδαργύρου σμιθσονίτη υπερισχύει της απόθεσης του χαμηλού $P_{\text{CO}_{2(g)}}$ ανθρακικού ψευδαργύρου υδροζινκίτη (Εικ.2.2.1.1.D). Ο «σμιθσονίτης του στάδιο-I» αποτίθεται ως συμπαγή βοτρυοειδή στρώματα ή ως λεπτοκρυσταλλική κύρια μάζα ανθρακικών καρστικών κλαστών των λατυποπαγών του ξενιστή ασβεστόλιθου/δολομίτη. Μόνο μικρές ποσότητες ψευδαργύρου αποτίθενται ως «πυριτικά ψευδαργύρου σταδίου-I», όπως ο ημιμορφίτης ή ο βελεμνίτης. Σε αυτό το στάδιο, η ποσότητα των πυριτικών ψευδαργύρου που αποτίθενται περιορίζεται από τη χαμηλή συγκέντρωση $\text{H}_4\text{SiO}_{4(aq)}$ εντός του υδατικού διαλύματος. Ο μόλυβδος αποτίθεται σε μικρές ποσότητες όπως ο αγγλεσίτης και/ή ο κερουσίτης λόγω της χαμηλής συγκέντρωσης Pb^{2+} .

Στάδιο-II. Στάδιο μετά την οξείδωση: Το στάδιο μετά την οξείδωση ξεκινά με μια αλλαγή ολόκληρου του γεωχημικού συστήματος. Σε αυτό το στάδιο, το θειούχο μέταλλευμα έχει οξειδωθεί εξ ολοκλήρου ή εμφανίζεται μόνο ως μικρά υπολείμματα (Εικ.2.2.1.1.B). Η παραγωγή όξινων υγρών και η διαδικασία εξουδετέρωσης σταματάνε. Κατά συνέπεια, η συγκέντρωση θεικού ιόντος που προέρχεται από θεικό οξύ μειώνεται και η διαλυτότητα των

θεικών, όπως του γύψου και του αγγλεσίτη, αυξάνεται. Ο γύψος αρχίζει να διαλύεται και να απομακρύνεται από το σύστημα με το χρόνο. Το αυξανόμενο pH ευνοεί την απόθεση του κερουσίτη αντί του αγγλεσίτη, και έτσι ο αγγλεσίτης γίνεται ασταθής και διαλύεται ή αντικαθίσταται από κερουσίτη. Η απελευθέρωση του Pb^{2+} και μία πρόσθετη αποδέσμευση του Pb^{2+} από την ανακρυστάλλωση του HFO οδηγεί στο σχηματισμό κρυστάλλων κερουσίτη προχωρημένου σταδίου μέσα σε ρωγμές και ανοιχτούς χώρους. Ανθρακικά ορυκτά ψευδαργύρου καθίστανται σταθερά μέσα στην προηγούμενη ζώνη οξείδωσης καθώς η τιμή του pH έχει αυξηθεί σε ουδέτερες ή ακόμη και αλκαλικές συνθήκες. Κάτω από αυτές τις συνθήκες, ο ψευδάργυρος είναι ακίνητος και θα παραμείνει σε αυτή την πλούσια σε Fe ζώνη, σχηματίζοντας δευτερεύοντα ορυκτά ψευδάργυρου όπως υδροζινκίτη, σμιθσονίτη ή πυριτικά ψευδαργύρου (Εικ.2.2.1.1.C). Κατά τη διάρκεια του σταδίου II, το P_{CO_2} αλλάζει ξανά σε «κανονικές» συνθήκες, οι οποίες είναι σχεδόν σε ισορροπία με την ατμόσφαιρα. Το χαμηλό P_{CO_2} αλλάζει τη σταθερότητα των ανθρακικών ορυκτών ψευδαργύρου, με το σμιθσονίτη να γίνεται ασταθής, και τον υδροζινκίτη να γίνεται σταθερός. Σε αυτό το σημείο, ο υδροζινκίτης αρχίζει να αντικαθιστά το σμιθσονίτη του σταδίου I (Εικ.2.2.1.1.D). Επιπλέον, ο υδροζινκίτης αρχίζει να αποτίθεται μέσα στην προηγούμενη ζώνη οξείδωσης λόγω της απελευθέρωσης του Zn από το HFO.

Ο σχηματισμός πυριτικών ψευδαργύρου, ο οποίος ήταν ασήμαντος κατά τη διάρκεια του σταδίου οξείδωσης, γίνεται σημαντικός στο μετα-οξειδωτικό στάδιο. Πυριτικά ψευδάργυρου, όπως ο ημιμορφίτης ή ο δευτερεύον βελεμνίτης αποτίθενται σε ανοιχτούς χώρους και πόρους και συνήθως συνδέονται στενά με το κόκκινο ή το λευκό μετάλλευμα ψευδαργύρου (σμιθσονίτης/υδροζινκίτης). Ο ημιμορφίτης είναι κοινός σε συστήματα, τα οποία έχουν επαρκώς υψηλές συγκεντρώσεις διοξειδίου του πυριτίου. Η διαδοχική επαφή του μεταλλεύματος σμιθσονίτη/υδροζινκίτη με κατερχόμενα υγρά που φέρουν SiO_2 οδηγούν στο σχηματισμό πυριτικών ψευδαργύρου με την πάροδο του χρόνου. Η ποσότητα του ημιμορφίτη εντός των μελετημένων κοιτασμάτων φαίνεται να συσχετίζεται με τη διαθεσιμότητα του SiO_2 .



Εικόνα 2.2.1.1 Χρονικά στάδια σχηματισμού μη-σουλφιδικών κοιτασμάτων που φιλοξενούνται σε ανθρακικά πετρώματα (Reichert and Borg 2008)

Οι διεργασίες σταδίου-I και σταδίου-II συνήθως οδηγούν σε μη-σουλφιδικά κοιτάσματα ψευδαργύρου με ένα ιδανικό σχέδιο ζωνών δύο χωρικά διαχωρισμένων και γεωχημικά διαφορετικών τύπων μεταλλεύματος: κόκκινο μέταλλευμα ψευδαργύρου (εντός της προηγούμενης ζώνης οξειδωσης) και λευκό μέταλλευμα ψευδαργύρου. Τα μεταλλεύματα από τη Sierra Mojada του Μεξικού απεικονίζουν τον χωρικό διαχωρισμό των μεταλλευμάτων και των μετάλλων. Αυτά τα μεταλλεύματα υποδιαιρούνται στο λεγόμενο «κόκκινο μέταλλευμα ψευδαργύρου» (Εικ.2.2.1.2) και στο «λευκό μέταλλευμα ψευδαργύρου» (Εικ.2.2.1.3). Εδώ, ένα σουλφιδικό κοίτασμα manto Zn-Pb που φιλοξενείται σε ανθρακικά έχει μετατραπεί σε υπεργενή συγκέντρωση με ξεχωριστή κατακόρυφη ζώνωση (Εικ.2.2.1.4). Η κορυφή της ορυκτολογικής αλληλουχίας μεταξύ του αρχικού manto κοιτάσματος Zn-Pb και της ζώνης SNSZ επισημαίνεται με τη ζώνη κερουσίτη-γαληνίτη. Κάτω από αυτήν τη μεταβιβαστική υπεργενή ζώνη υπάρχει μια τεράστια ζώνη «κόκκινου μεταλλεύματος ψευδαργύρου» που αποτελείται από μέταλλευμα ημιμορφίτη-σμιθσονίτη με άφθονα οξείδιο-υδροξείδια σιδήρου (III) (Εικ.2.2.1.5). Αντίθετα το «λευκό μέταλλευμα ψευδαργύρου» εμφανίζεται βαθύτερα μέσα στο κοίτασμα (Εικ.2.2.1.4) όπου ο μαργαϊκός ασβεστόλιθος έχει αντικατασταθεί από σμιθσονίτη, υδροζινκίτη και δευτερεύον σακονίτη

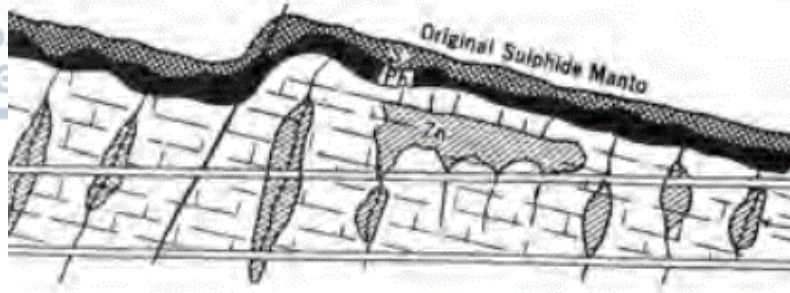
(Εικ.2.2.1.3). Τα υδροξείδια-οξείδια του σιδήρου (III) παραμένουν ακινητοποιημένα στο ανώτερο επίπεδο του «κόκκινου μεταλλεύματος ψευδαργύρου», εκτός από μικρές ποσότητες φυσικών διαβρωμένων και μετατοπισμένων κορημάτων του κόκκινου μεταλλεύματος ψευδαργύρου (Εικ.2.2.1.6).



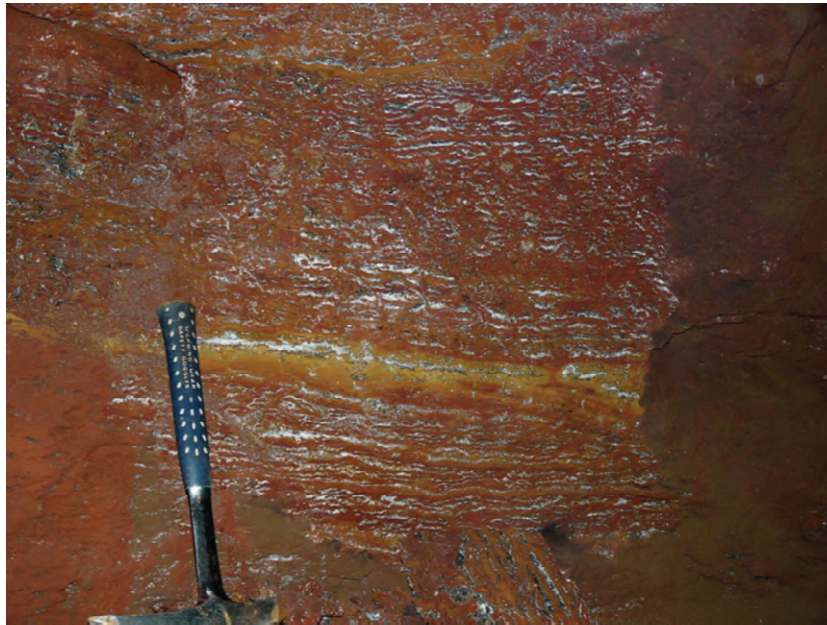
Εικόνα 2.2.1.2 «κόκκινο μέταλλευμα ψευδαργύρου» σε μερικώς διαλυμένο ασβεστόλιθο. Στην επαφή μία λευκή πλούσια σε γύψο ζώνη αντίδρασης. Ο υποκείμενος ασβεστόλιθος είναι αδιάλυτος λόγω θωράκισης από γύψο (Borg G. 2015)



Εικόνα 2.2.1.3 Λευκό μέταλλευμα ψευδαργύρου που φιλοξενείται από ασβεστόλιθο στη Sierra Mojada. Πλήρη απουσία υδροξείδιων Fe(III) λόγω οξειδωτικής κλασμάτωσης σε υψηλότερα επίπεδα του ορυχείου. (Borg G. 2015)



Εικόνα 2.2.1.4 Αντικατάσταση πετρώματος-ξενιστή (ασβεστόλιθου) από υπεργενές μετάλλευμα ψευδαργύρου κάτω από υπογενές σουλφιδικό Zn-Pb manto στη Sierra Mojada (Bateman, 1942).



Εικόνα 2.2.1.5 Ελασματώδες κόκκινο μετάλλευμα με οξείδια-υδροξείδια Fe(III) και παράλληλων βαθουλωμάτων ημιμορφίτη, Sierra Mojada, Μεξικό (Borg 2015)



Εικόνα 2.2.1.6 Στρωματοποιημένα κορήματα κόκκινου μεταλλεύματος ψευδαργύρου ως γέμισμα κοιλοτήτων, λόγω της φυσικής διάβρωσης και της εσωτερικής απόθεσης του άνω υπεργενούς κοιτάσματος κόκκινου ψευδαργύρου. Sierra Mojada, Mexico (Borg 2015).

2.2.2. Υπεργενή συστήματα ψευδαργύρου που φιλοξενούνται σε πυρίτιο.

Τα πυριτικά πετρώματα έχουν πυκνή ρηγματώση, διάτμηση και έντονη μικρο-ρωγμάτωση, γεγονός το οποίο καθιστά το πέτρωμα προσβάσιμο σε υπεργενή υγρά και δημιουργεί μια ασυνήθιστα μεγάλη αντιδραστική επιφάνεια πετρώματος. Σε αντίθεση με αυτή τη διαπερατή πυριτική μονάδα, η γειτονική μαρμάρινη μονάδα παραμένει υδροδυναμικά αδιαπέραστη λόγω μιας πιο όλκιμης ρεολογικής συμπεριφοράς και αποτελεσματικής ανακρυστάλλωσης κατά τη διάρκεια αλλά και μετά το τεκτονικό γεγονός.

Τα υπεργενή συστήματα ψευδαργύρου που φιλοξενούνται σε πυρίτιο είναι λιγότερο συνηθισμένοι τύποι κοιτασμάτων σε σύγκριση με αυτούς που φιλοξενούνται σε ανθρακικά. Ωστόσο υπάρχουν δύο εμφανή παραδείγματα (Skorpion και Yanque), τα οποία συνέβαλαν στην καλύτερη κατανόηση αυτού του ιδιότυπου τύπου.

Και τα δύο αυτά κοιτάσματα προέρχονται από την οξείδωση των πολυμεταλλικών πρωτογενών μεταλλευμάτων Zn-Pb τα οποία οδήγησαν σε όξινα και μεταλλικά υπεργενή υγρά, τα οποία με τη σειρά τους διηθήθηκαν μέσω ανώριμων πυριτικοκλαστικών και ηφαιστειοκλαστικών πετρωμάτων που αποτελούνται από κροκαλοπαγή και ιζηματογενή λατυποπαγή στο Yanque (Mondillo et al. 2014b) και από ηφαιστειοκλαστική αρκόζη στο Skorpion (Borg et al. 2003, Kärner 2006). Η αλληλεπίδραση μεταξύ των όξινων ρευστών με εξαιρετικά αντιδραστικούς αστρίους και ορυκτά της ομάδας των μαρμαρυγιών των ξενιστών, μετέτρεψε τα πυριτικά άλατα σε σακονίτη και δευτερεύον ημιμορφίτη μέσω της απώλειας ιόντων από υπάρχουσες μεταλλικές δομές. Μερικές εμφανίσεις σμιθσονίτη μπορεί να προκύψουν από το CO₂ που απελευθερώνεται από τη διάλυση των ανθρακικών τσιμέντων των πυριτικοκλαστικών μονάδων (Kärner 2006).

Η αποσάθρωση των αστρίων και των ορυκτών της ομάδας των μαρμαρυγιών μπορούν επίσης να οδηγήσουν σε μια μεγάλη ποικιλία ορυκτών της αργίλου, όπως ιλλίτη, καολινίτη, βερμικουλίτη, σμεκτίτη, ατταπουλγίτη και σεπιόλιθο (Keller 1970, Singer 1979, Vicente-Hernández et al. 1983, Wilson 1987, Borchardt 1989, Aoudjit et al. 1995, Galán 2006). Ωστόσο, ο σχηματισμός αυτών των ορυκτών της αργίλου μπορεί επίσης να προκύψει από την άμεση απόθεση ιόντων από διηθητικά διαλύματα (Borchardt 1989). Για παράδειγμα, ο ψευδαργυρούχος σμεκτίτης μπορεί να αποτεθεί σε θερμοκρασίες που κυμαίνονται μεταξύ 20° και 200° C από διαλύματα πυριτικού οξέος, τα οποία αναμιγνύονται με διάφορες ενώσεις Zn (χλωριούχο Zn, οξείδιο Zn ή υδροξείδιο Zn), ενώσεις Na και ενώσεις Al, με τιμές pH οι οποίες κυμαίνονται μεταξύ 6 και 12 (Tiller and Pickering 1974, Harder 1977, Klopogge et al. 1999, Higashi et al. 2002, Petit et al. 2008, Pascua et al. 2010).

Η διάλυση των αστρίων μπορεί να προκύψει από αντιδράσεις υδρόλυσης του ορθόκλαστου και του πλαγιόκλαστου, οδηγώντας στο σχηματισμό υπεργενών πυριτικών. Η αποσάθρωση του αστρίου δεν συνδέεται άμεσα με το σχηματισμό δευτερογενών αργιλικών ορυκτών, αλλά θεωρείται ένα προπαρασκευαστικό στάδιο που ευνοεί τη μικρο-κλασμάτωση και το ενδο-κοκκικό πορώδες του ξενιστή (Borg 2003, Kärner 2006). Αυτή η διαδικασία ξεκινά με την αποσάθρωση του ορθόκλαστου και αναπτύσσεται ακόμη καλύτερα με προηγμένη διάλυση του πλαγιόκλαστου, η οποία οδηγεί σε βελτιωμένη ανάπτυξη ενδοκοκκικού χώρου πόρων και στην απόθεση δευτερογενών ορυκτών αργίλου που αντικαθιστούν την πρωτογενή φάση. Η διάλυση των ορυκτών της ομάδας μαρμαρυγιών (π.χ. μοσχοβίτη) ενισχύει επίσης το σχηματισμό του σωσονίτη και του βερμικουλίτη ή μικτών στρωμάτων ορυκτών της αργίλου (π.χ. ιλλίτης-σμεκτίτης). Υπεργενή υγρά πλούσια σε Zn εμπλουτίζουν το δικτυωτό πλέγμα του μοσχοβίτη / ιλλίτη με Zn και επιτυγχάνεται μερική αντικατάσταση με δευτερογενή Zn σμεκτίτη. Η μετατροπή από ιλλίτη σε σμεκτίτη εξαρτάται από τη διαθεσιμότητα των ορυκτών της ομάδας μαρμαρυγιών και από τη δραστηριότητα των K^+ , Al^{3+} (χαμηλή), διοξειδίου του πυριτίου, Ca^{2+} και Mg^{2+} (υψηλή) σε συστήματα εδάφους που χαρακτηρίζονται από ουδέτερο έως και αλκαλικό pH (Borchardt 1989, Aoudjit et al. 1995, Galán 2006). Η διάλυση ορυκτών της ομάδας μαρμαρυγιών (π.χ. του βιοτίτη) είναι θεμελιώδης για την παραγωγή KOH και NaOH, δύο ισχυρών βάσεων ικανών να ρυθμίζουν το pH των υπεργενών υγρών (Sherman 2001) προκαλώντας την απόθεση ορυκτών. Ο μετασχηματισμός του καολίνη σε σμεκτίτη μπορεί να συμβεί σε επιφανειακό περιβάλλον ($25^\circ C$ και 1 atm), όταν τα υπόγεια ύδατα που διεισδύουν μέσω καολινιτικών εδαφών υφίστανται διαδικασίες τροποποίησης της αλατότητάς τους (Bennetts et al. 2006, Taylor et al. 2012), ή όταν διαλύματα πυριτικού οξέος, οξειδίου Ca, υδροξειδίου Mg και πυριτικού Na αντιδρούν για μεγάλο χρονικό διάστημα (~ 54 έτη, Imasuen et al. 1989) με καολίνη.

Δεδομένου ότι τα πυριτικοκλαστικά πετρώματα που φιλοξενούν τέτοιου είδους υπεργενή κοιτάσματα αποτελούνται επίσης από μεταβλητές ποσότητες βοηθητικών ορυκτών που φέρουν P (π.χ. απατίτη, μοναζίτη και ξενότιμο), η διάλυση τους μπορεί να οδηγήσει στην απελευθέρωση φωσφόρου στο υπεργενές υγρό και την τελική απόθεσή του ως φωσφορικό με ψευδάργυρο (Borg 2003, Kärner 2006). Η διαδικασία διάλυσης απατίτη μπορεί να συμβεί τόσο σε όξινα όσο και σε ουδέτερα περιβάλλοντα (από 4 έως 7, αντίστοιχα) αλλά οι ρυθμοί διάλυσης είναι μεγαλύτεροι σε συνθήκες χαμηλού pH σε σύγκριση με ουδέτερα περιβάλλοντα (Valsami-Jones et al. 1998). Η διάλυση του απατίτη

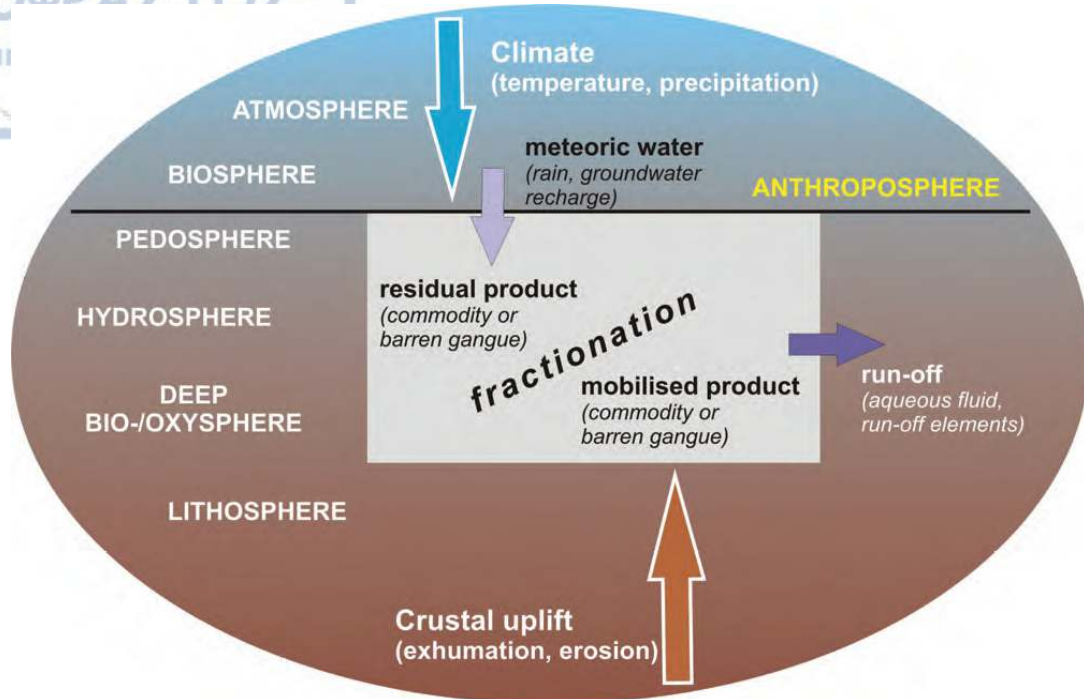
παράγει Ca στο διάλυμα και συμβάλλει στην αλκαλικότητα του μετεωρικού υγρού λόγω της απελευθέρωσης του OH^- .

Εκτός από τη διάβρωση των σουλφιδίων, η οξύτητα των μετεωρικών διαλυμάτων ευνοείται επίσης από τη συνεχή διήθηση των υπεργενών μετεωρικών υγρών παρουσία υψηλών ποσοτήτων οργανικής ύλης σε προχωρημένο στάδιο αποσύνθεσης (δηλ. παραγωγή οργανικών οξέων, Nagao et al. 1998, Pourrett et al. 2007, Goyne et al. 2010, Aide and Aide 2012). Υπό αυτές τις συνθήκες, οι REE που απελευθερώνονται κατά τη διάρκεια της διάλυσης του μοναζίτη και του ξενότιμου τείνουν να σχηματίζουν σταθερά σύμπλοκα με οργανικά οξέα, έτσι ώστε να μπορούν αυτά να είναι μια σημαντική οδός για την κινητικότητα των REE (Goyne et al. 2010) σε αυτούς τους τύπους υπεργενούς συστήματος, ακόμη και αν άλλοι ανόργανοι παράγοντες (π.χ. ανθρακικά, φωσφορικά) υποστηρίζουν επίσης τη διαδικασία (Santana et al. 2015).

Συνοψίζοντας τις διεργασίες που συμβαίνουν στα κοιτάσματα τα οποία φιλοξενούνται σε πυριτικά πετρώματα, σε αυτό το τύπο τα υπεργενή υγρά μπορούν να εξουδετερωθούν από τη διάσπαση και τη διάβρωση του αστρίου, των μαρμαρυγιών και των ανθρακικών. Η μετατροπή των διαλυμένων ορυκτών σε ψευδαργυρούχο άργιλο ελέγχεται από απεμπλουτισμένα σε μέταλλα μετεωρικά διαλύματα, τα οποία τελικά μπορούν να εγκαταλείψουν την υπεργενή θέση οξείδωσης και να φτάσουν σε αδιαπέρατες μονάδες όπως τα μάρμαρα του Skorpion (Borg 2003, Kärner 2006, Borg 2015) και τους ιδιαίτερα τιμεντοποιημένους ψαμμίτες του Yanque (Mondillo et al. 2014a). Οι αδιαπέρατες μονάδες δρουν ως υδρολογικά εμπόδια και εμποδίζουν το άγονο υπεργενές υγρό να μεταναστεύσει περαιτέρω.

2.3 Διαδικασίες και έλεγχοι τοπικής και περιφερειακής κλίμακας.

Η μεταλλογένεση των υπεργενών μη-σουλφιδικών κοιτασμάτων Zn-Pb είναι πολύ περίπλοκη, λόγω του μεγάλου αριθμού τοπικών και περιφερειακών παραμέτρων που είναι ζωτικής σημασίας για το σχηματισμό τους. Οι κρίσιμες παράμετροι που ελέγχουν τη γένεση SNSZ φαίνονται στην εικόνα 2.3.1. Οι ακόλουθες παράγραφοι θα εξετάσουν τους διάφορους ελέγχους στα υπεργενή μη-σουλφιδικά κοιτάσματα Zn-Pb.



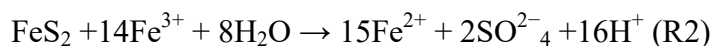
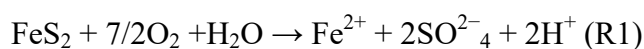
Εικόνα 2.3.1 Διεργασίες και παράμετροι σχηματισμού υπεργενών μη-σουλφιδικών κοιτασμάτων Zn-Pb (Borg et al. 2008).

2.3.1 Διαδικασίες τοπικής κλίμακας

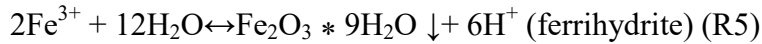
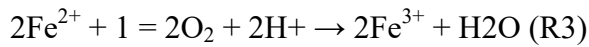
2.3.1.1 Οξείδωση και κλασμάτωση

Η πιο σημαντική διαδικασία που επηρεάζει το πρωτογενές μετάλλευμα είναι η άμεση οξείδωση των στερεών σουλφιδίων από μοριακό οξυγόνο. Μια άλλη σημαντική διαδικασία οξείδωσης σουλφιδίων (και ιδιαίτερα του σιδηροπυρίτη) είναι η αντίδραση των σουλφιδίων με ιόντα και/ή σύμπλοκα Fe^{3+} . Στη συγκεκριμένη περίπτωση το Fe^{3+} λειτουργεί ως δέκτης ηλεκτρονίων αντί για το οξυγόνο. Το Fe^{3+} δημιουργείται μέσω της οξείδωσης του Fe^{2+} από οξυγόνο ή από μικροβιακά καθοδηγούμενη οξείδωση από Fe^{2+} σε Fe^{3+} .

Ο ρυθμός οξείδωσης του σιδηροπυρίτη υπό διαφορετικές συνθήκες είναι καλά τεκμηριωμένος (Williamson και Rimstidt 1994, Domènech et al. 2002). Η οξείδωση του σιδηροπυρίτη και η επακόλουθη υδρόλυση του σιδήρου παίζουν σημαντικό ρόλο στη γένεση των μη-θειούχων μεταλλευμάτων λόγω της παραγωγής οξέος. Το θεικό οξύ που προκύπτει είναι η πιο σημαντική αιτία για το χαμηλό pH στην ενεργή ζώνη οξείδωσης ενός σουλφιδικού μεταλλεύματος. Οι ακόλουθες αντιδράσεις περιγράφουν την οξείδωση του σιδηροπυρίτη από οξυγόνο (R1) και από σίδηρο (R2) (Herbert 1999):



Η οξείδωση του Fe^{2+} από το οξυγόνο (R3) πρέπει να προηγηθεί από την αντίδραση R2. Ο σίδηρος οδηγεί στην απόθεση των οξυϋδροξειδίων Fe (R4) και (R5) λόγω της αντίδρασης υδρόλυσης.



Αυτό το στάδιο παραγωγής οξέος της οξείδωσης ακολουθείται από μια αντίδραση εξουδετέρωσης, στην οποία τα πρωτόνια που απελευθερώθηκαν αντιδρούν με το ανθρακικά του δολομίτη, του ασβεστόλιθου ή με άλλα ορυκτά, ικανά να εξουδετερώσουν όξινα διαλύματα (π.χ. άστριο). Η εξάλειψη των περισσότερων πρωτονίων μετατοπίζει την εξίσωση υδρόλυσεως R4 και R5 στη δεξιά πλευρά και έτσι σταθεροποιούνται τα αποτιθέμενα Fe-οξυϋδροξειδία.

Ο σίδηρος είναι επίσης ένα ισχυρό οξειδωτικό του σιδηροπυρίτη. Σε χαμηλά pH (<4.5) ο Fe^{3+} οξειδώνει τον σιδηροπυρίτη ταχύτερα από το οξυγόνο (Herbert 1999) και μπορεί επομένως να είναι ένας σημαντικός παράγοντας για τις διαδικασίες οξείδωσης σε βαθύτερα, ακόρεστα επίπεδα ενός σουλφιδικού κοιτάσματος.

Η μεταφορά μοριακού οξυγόνου με διάχυση ως διαλυμένο οξυγόνο, $\text{O}_2(\text{aq})$, είναι πολύ λιγότερο αποτελεσματική από ό,τι με αέρια μεταφορά του $\text{O}_2(\text{g})$. Η διαθεσιμότητα οξυγόνου είναι η κύρια παράμετρος που διέπει την οξείδωση του σιδηροπυρίτη και άλλων σουλφιδίων και την απελευθέρωση μετάλλων. Έτσι, τα κοιτάσματα, υπό υδραυλικές ακόρεστες συνθήκες, χαρακτηρίζονται από υψηλές συγκεντρώσεις μετάλλων εντός υδατικών διαλυμάτων (Saaltink et al. 2002).

Ένας άλλος σημαντικός παράγοντας για την οξείδωση του σιδηροπυρίτη είναι η παρουσία οξειδωτικών βακτηρίων, όπως ο *Thiobacillus ferrooxidans*. Η παρουσία αυτών και παρόμοιων βακτηρίων μπορεί να αυξήσει το ρυθμό οξείδωσης των σουλφιδίων σε όξινο περιβάλλον. Οι οργανισμοί δεν είναι προσκολλημένοι στην επιφάνεια των ορυκτών, αλλά τα σουλφίδια οξειδώνονται μέσω της μετάβασης από Fe^{2+} σε Fe^{3+} (Schippers 2003). Ωστόσο, η οξείδωση του Fe^{2+} σε Fe^{3+} από μικροοργανισμούς εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την παρουσία O_2 , το οποίο είναι ο πρωταρχικός δέκτης ηλεκτρονίων για όλες τις διαδικασίες οξείδωσης εντός του σουλφιδικού κοιτάσματος.

Ο σφαλερίτης και ο γαληνίτης είναι τα πιο σημαντικά ορυκτά με Zn και Pb αντίστοιχα, στους περισσότερους τύπους σουλφιδικών κοιτασμάτων Zn-Pb που φιλοξενούνται σε ανθρακικά πετρώματα. Σε αντίθεση με τον σιδηροπυρίτη, η οξείδωση του γαληνίτη και του

σφαλερίτη δεν παράγει καθόλου ή παράγει μόνο δευτερεύουσες ποσότητες πρωτονίων. Αυτός ο σφαλερίτης με Fe μπορεί να παράγει επιπλέον οξύ λόγω αντιδράσεων υδρόλυσης.

Την οξείδωση του υπογενούς πρωτογενούς μεταλλεύματος, την απελευθέρωση μετάλλων από πρωτογενή σουλφίδια, την κινητοποίηση, την μεταφορά και την απόθεση μετάλλων προκαλούν τα οξειδωτικά υγρά μετεωρικής προέλευσης. Κατά συνέπεια, η υδροδυναμική και χημική συμπεριφορά αυτών των υπεργενών υγρών είναι ζωτικής σημασίας για τον σχηματισμό κοιτασμάτων SNSZ. Οι διάφοροι τύποι αγωγών ρευστών ποικίλλουν έντονα και περιλαμβάνουν καρστική διάλυση, ρηγμάτωση και ρωγμάτωση, καθώς και υδροφόρους πόρους, με αποτέλεσμα υψηλές, μεσαίες και χαμηλές ταχύτητες ροής και επίσης μικρές, μεγάλες και τεράστιες αντιδραστικές επιφάνειες πετρωμάτων, αντίστοιχα. Σε συνδυασμό με τη χημική αντιδραστικότητα των πετρωμάτων-ξενιστών και των κυμαινόμενων επιπέδων των υπόγειων υδάτων, αυτό οδηγεί σε μεγάλη ποικιλία ορυκτών παραγενέσεων.

Ο βαθμός της μεταλλικής κλασμάτωσης ελέγχεται από ένα συνδυασμό της ταχύτητας των υπεργενών υγρών μεταλλεύματος και της αντιδραστικότητας των πετρωμάτων-ξενιστών. Επίσης, ελέγχεται από τη διαπερατότητα και μπορεί να κυμαίνεται από πολύ υψηλές ταχύτητες με μικρούς χρόνους παραμονής στους καρστικοποιημένους υδροφορείς έως πολύ χαμηλές ταχύτητες με μεγάλους χρόνους παραμονής σε (μικρό-) ρωγματώσεις ή σε πόρους. Η αποτελεσματική διάλυση, η απομάκρυνση του θείου και ο χωρικός διαχωρισμός των υπεργενών ζωνών σιδήρου και ψευδαργύρου έχουν ως αποτέλεσμα τη σημαντική αύξηση των βαθμών του υπεργενή ψευδαργύρου.

2.3.1.2 Υπόγεια διάλυση

Αν και είναι αδύνατο να αποδειχθεί, μπορεί να θεωρηθεί ότι ο αριθμός των υπογενών σουλφιδικών κοιτασμάτων ψευδαργύρου, που έχουν οξειδωθεί, διαλυθεί και διασκορπιστεί στα τοπικά και περιφερειακά υπόγεια ύδατα υπερβαίνει κατά πολύ τις περιπτώσεις στις οποίες το κοίτασμα SNSZ έχουν σχηματιστεί σε κατάλληλη τοποθεσία παγίδευσης.

Η τοπική γεωλογία (π.χ. σύστημα διακλάσεων και καρστικοποίηση) των ανθρακικών πετρωμάτων-ξενιστών επηρεάζουν τις συγκεντρώσεις $O_2(aq)$ και $H_2CO_3(aq)$ των κατερχόμενων υγρών και επηρεάζουν έτσι το pH και την ικανότητα του υγρού να διαλύσει τα ανθρακικά ορυκτά. Μετά τις έντονες εποχιακές βροχοπτώσεις το χειμώνα και το λιώσιμο χιονιών, το μετεωρικό οξυγονωμένο νερό διεισδύει μέσα από το μάρμαρο. Με αυτόν τον

τρόπο τα πετρώματα-ξενιστές οξειδώνονται στις ρωγματώσεις και στους καρστικούς αγωγούς και μετατρέπονται σε μεγάλους υποδοχείς. Πιο κάτω, το μετεωρικό νερό οξειδώνει το σουλφιδικό πρωτογενές μέταλλευμα, μετατρέποντας το θείο από σφαλερίτη σε διαλυμένο θειικό άλας. Κατά τη διάρκεια αυτής της διαδικασίας, ο ψευδάργυρος απελευθερώνεται επίσης και μετακινείται κάτω από την υδραυλική κλίση μέσω καρστικοποιημένου μαρμάρου. Το πλούσιο σε ψευδάργυρο υπεργενές υγρό αντιδρά σχεδόν επί τόπου ή πολύ κοντά στο ασβεστιτικό μάρμαρο, το οποίο έχει αντικατασταθεί από σμιθσονίτη. Ωστόσο, όλο το θείο, το μεγαλύτερο μέρος του ασβεστίου και μια σημαντική ποσότητα ψευδαργύρου μεταφέρονται σε διάλυμα κάτω από την υδραυλική κλίση σε φυσικές πηγές στα πρανή της κορυφογραμμής, κατά την επαφή μεταξύ καρστικοποιημένου υπερκείμενου μαρμάρου και αδιαπέρατου υποκείμενου πετρώματος. Το νερό αποθέτει τεράστιες ποσότητες ανθρακικού ασβεστίου με τη μορφή μεγάλων αναβαθμίδων τραβερτίνη, οι οποίες περιέχουν ανώμαλα υψηλές συγκεντρώσεις θείου, ψευδαργύρου και μόλυβδου και οι οποίες αντιπροσωπεύουν τη χημικά διαλυμένη απορροή από το υπεργενές σύστημα (Borg 2005).

Οι καρστικοί αγωγοί ευνοούν την παροχή οξειδωμένων μετεωρικών υδάτων. Οι ζώνες ρηγμάτων σε επίπεδα κοντά στην επιφάνεια είναι σχετικά διαπερατές λόγω της διάλυσης των ορυκτών από τα οποία αποτελούνται τα πετρώματα. Σε κάποιες ακραίες περιπτώσεις μάλιστα, επιτρέπουν στη διαδικασία αποσάθρωσης να επεκταθεί σε βάθη μεγαλύτερα από 1 χλμ. (π.χ. ορυχείο Tsumeb στη Ναμίμπια, Borg 2009). Δεδομένου ότι κατά τη διάρκεια της διαδικασίας οξείδωσης, το Zn είναι πολύ πιο ευκίνητο από το Pb υπό όξινες συνθήκες pH (από 4 έως 7), οι αγωγοί που σχετίζονται με ρήγματα ελέγχουν πολύ καλύτερα την ανάπτυξη υπεργενών κοιτασμάτων Zn (ειδικά τύπους άμεσης αντικατάστασης και πετρώματος-ξενιστή) από αυτή των πλούσιων σε Pb εμφανίσεων (Borg 2009). Η τοποθέτηση του σουλφιδικού πρωτογενούς μεταλλεύματος δίπλα σε πορώδη και διαπερατά πετρώματα μέσω των ρηγμάτων μπορεί να οδηγήσει σε μια τέλεια κατάσταση, στην οποία τα μετεωρικά υγρά μπορούν να εκπλύσουν μέταλλα από πρώην αδιαπέραστα πετρώματα (π.χ. σχιστόλιθους) και να τα μεταφέρουν στα πετρώματα ταμιευτήρες, όπως οι δολομιτοποιημένοι ασβεστόλιθοι (π.χ. ορυχείο Ιράν-Kuh στο Ιράν, Ghazban et al. 1994, Borg 2009). Επιπλέον, εάν η επαφή συμβαίνει ανάμεσα σε περατά θειούχα πετρώματα-ξενιστές και σε πορώδη αλλά όχι διαπερατά πετρώματα, τότε τα αδιαπέρατα πετρώματα μπορεί να λειτουργήσουν ως γεωχημικά εμπόδια που σχετίζονται με ρήγματα (π.χ. ορυχείο Angouran στο Ιράν, Boni et al. 2007, Borg 2009), προκαλώντας την απόθεση του ψευδαργύρου κατά μήκος της ζώνης ρήγματος που διαχωρίζει τους δύο λιθότυπους. Λαμβάνοντας υπόψη όλους αυτούς τους μηχανισμούς, καθίσταται σαφές ότι η θραύση, η ρηγμάτωση και η καρστικοποίηση

αποτελούν ένα είδος προετοιμασίας του εδάφους για την απόθεση ορυκτών από υπεργενή διαλύματα. Η δημιουργία αυτών των δευτερευόντων χαρακτηριστικών διαπερατότητας παρουσία ακόρεστων συνθηκών οδηγεί σε δυναμικά υδρογεωλογικά συστήματα που μπορούν να οριστούν ως «ανοιχτά» συστήματα. Αντίθετα, η χαμηλή διαπερατότητα των πετρωμάτων σε συνδυασμό με κορεσμένες συνθήκες, οδηγεί σε παραγωγή υδρογεωλογικών «κλειστών» συστημάτων.

2.3.1.3. Μηχανική διάβρωση

Συνήθως, όταν επιτυγχάνεται η οξείδωση του υπογενούς πρωτογενούς σουλφιδικού μεταλλεύματος ή τμημάτων αυτού σχηματίζεται μία σταθερή συσσώρευση παραγενέσεων υπεργενούς μεταλλεύματος. Αυτό περιλαμβάνει τα προαναφερθέντα στάδια κατά τη διάρκεια και μετά την παραγωγή θεικού οξέος από τη διάσπαση των θειούχων ορυκτών. Σε γενικές γραμμές, αυτή η πολύπλοκη διαδικασία είναι η εκ νέου εξισορρόπηση ενός υπογενούς σουλφιδικού ορυκτού μεταλλεύματος, σταθερού κάτω από βαθύτερες τεκτονικά και χημικά αναγωγικές συνθήκες, σε μία υπεργενή μη-σουλφιδική συγκέντρωση κοντά στην επιφάνεια ή σε επιφανειακό μετεωρικό περιβάλλον. Πολλά από τα νεοσυσταθέντα ορυκτά Zn αλλά και Fe είναι χημικά σταθερά κάτω από αυτές τις μετεωρικές συνθήκες, ωστόσο είναι ευάλωτα στη μηχανική διάβρωση. Η υπεργενής διαδικασία σε κοιτάσματα SNSZ που φιλοξενούνται σε ανθρακικά περιλαμβάνει όχι μόνο την εντατική αντικατάσταση του πετρώματος-ξενιστή, π.χ. ασβεστόλιθο με σμιθσονίτη, αλλά και άφθονη διάλυση, κατάρρευση και μεταφορά φερτών υλικών από καρστική κατάρρευση ή/και διάβρωση με τρεχούμενο νερό σε υπόγεια συστήματα κοιλοτήτων όπως φαίνεται στην εικόνα 2.3.1.3.1. Η καρστικοποίηση είναι πολύ πιο έντονη στα σουλφιδικά οξειδωμένα συστήματα SNSZ σε σύγκριση με κανονικά καρστικά συστήματα λόγω της παρουσίας όξινων υπεργενών υγρών, τουλάχιστον κατά τη διάρκεια του σταδίου παραγωγής οξέος.

Τα μεταλλεύματα SNSZ που φιλοξενούνται σε πυριτικά είναι επίσης ευάλωτα σε μηχανική διάβρωση, καθώς έχει διαπιστωθεί ότι πολύ σημαντικό τμήμα του αρχικού μεταλλεύματος των υπεργενών μη-σουλφιδικών κοιτασμάτων αφαιρείται από μηχανική διάβρωση. Η διάβρωση οφείλεται συνήθως στις χερσαίες υψηλής ενέργειας ποτάμιες διαδικασίες, καθώς απότομα και στενά διαβρωτικά κανάλια ποταμών διαπερνούν συνήθως υπεργενή κοιτάσματα που φιλοξενούνται σε πυρίτιο.



Εικόνα 2.3.1.3.1 Καρστικός αγωγός σε ασβεστόλιθο, ο οποίος έχει γεμίσει με φερτά υλικά κόκκινου μεταλλεύματος ψευδαργύρου που έχουν προέλθει από διάβρωση (Borg 2015)

2.3.2 Διαδικασίες και έλεγχοι περιφερειακής κλίμακας

Οι υπεργενείς διεργασίες λαμβάνουν χώρα σε ένα ειδικό τοπίο που έχει εξελιχθεί ως αποτέλεσμα μιας τεκτονικής τοποθέτησης (υπό-)ηπειρωτικής κλίμακας.

2.3.2.1 Τεκτονική τοποθέτηση και ανύψωση φλοιού

Προκειμένου να σχηματιστεί ένα δευτερεύον, υπεργενές κοίτασμα, τα βαθιά ριζωμένα σουλφιδικά πρωτογενή μεταλλεύματα πρέπει να έρθουν σε μια θέση κοντά στην επιφάνεια όπου μπορούν να υποβληθούν σε οξείδωση και ενδεχομένως σε επανενεργοποίηση, κλασμάτωση, επαναπόθεση και σταθεροποίηση. Κατά συνέπεια, η ανύψωση του φλοιού είναι απαραίτητη προϋπόθεση για την υπεργενή μεταλλογένεση. Ωστόσο, η ανύψωση του φλοιού μπορεί επίσης να οδηγήσει σε εξαιρετικά βαθιά διάβρωση οδηγώντας σε πλήρη απομάκρυνση του σουλφιδικού πρωτογενούς μεταλλεύματος. Η μεταλλογένεση του SNSZ είναι ακόμη πιο περίπλοκη λόγω της υψηλής διαλυτότητας του ψευδαργύρου στο οξειδωτικό, υπεργενές περιβάλλον. Όταν απελευθερώνεται με μετεωρική οξείδωση, ο ψευδάργυρος τείνει να διαλύεται εύκολα στα οξειδωτικά μετεωρικά νερά, τα οποία μπορούν να μεταφέρουν τον ψευδάργυρο σε διάλυμα προς τα κάτω στα υπόγεια ύδατα. Μόλις διαλυθεί

στη δυναμικά μεταναστευτική ροή των υπόγειων υδάτων, ο ψευδάργυρος θα διασκορπιστεί χωρίς την πιθανότητα επαναπόθεσης. Το στοιχείο που είναι ακόμη πιο διαλυτό κάτω από τέτοιες οξειδωτικές συνθήκες κοντά στην επιφάνεια είναι το θείο, το οποίο τελικά «ξεπλένεται» από το σύστημα, αραιώνεται και διασκορπίζεται από τη ροή του υπόγειου νερού. Κατά συνέπεια, για να σχηματιστεί ένα υπεργενές μη-σουλφιδικό κοίτασμα, η ανύψωση του φλοιού πρέπει να είναι τόσο γρήγορη ώστε ο ρυθμός εκταφής του σουλφιδικού πρωτογενούς μεταλλεύματος και η μετακίνησή του στη ζώνη αερισμού να είναι ταχύτερος από τον ρυθμό διασποράς του ψευδαργύρου κάτω από την επιφάνεια, δηλαδή να είναι αρκετά γρήγορος ώστε να αποφευχθεί η διασπορά κινητών στοιχείων (π.χ. Zn και S) υπό σχεδόν επιφανειακές συνθήκες (Borg 2015).

Η διαδικασία εκταφής παίζει επίσης έναν άλλο σημαντικό ρόλο στη δημιουργία και διατήρηση των οξειδωτικών συνθηκών για τη μετατροπή του σουλφιδικού πρωτογενούς μεταλλεύματος Zn σε ένα υπεργενές μη-σουλφιδικό μέταλλευμα Zn. Δεδομένου ότι η παρουσία μετεωρικού οξυγόνου είναι απαραίτητη για τον υπεργενή μετασχηματισμό των σουλφιδίων ψευδαργύρου σε οξειδωμένα μη σουλφίδια, οι οξειδωτικές συνθήκες περιορίζονται μόνο στην ακόρεστη ζώνη («vadose zone») που βρίσκεται πάνω από την υδροστατική στάθμη του υπόγειου νερού και την υποκείμενη κορεσμένη ζώνη (Thomber 1975a, b). Επομένως, οι ποσότητες οξειδωμένων υλικών είναι συνάρτηση του μεγέθους του τμήματος του σουλφιδικού πρωτογενούς μεταλλεύματος που ανυψώνεται στη «ακόρεστη ζώνη», του χρονικού διαστήματος κατά το οποίο διατηρείται αυτή η ανυψωμένη θέση και της παροχής μετεωρικού νερού (π.χ. εποχιακά νερά βροχής). Η θέση της υδροστατικής στάθμης (δηλ. κορεσμένες vs ακόρεστες συνθήκες) δεν ελέγχεται μόνο από την τεκτονική εξέλιξη, αλλά εξαρτάται επίσης από τη μεταβλητή ικανότητα συγκράτησης των υπόγειων υδάτων ορισμένων λιθότυπων (όπως καρστικοποιημένος ασβεστόλιθος), από τη μορφολογία (έντονο τοπογραφικό ανάγλυφο vs ήπιο τοπογραφικό ανάγλυφο), καθώς και από το κλίμα (Hitzman et al. 2003, Boni and Mondillo 2015, Borg 2015).

2.3.2.2 Κλιματικοί έλεγχοι

Η εποχιακή ή ακόμη και σποραδική παροχή οξειδωμένου μετεωρικού νερού στο υπεργενές σύστημα είναι σαφώς πιο πλεονεκτική για την εντατική οξείδωση και διάλυση των σουλφιδίων ψευδαργύρου από μια συνεχόμενη παροχή δυναμικά διηθητικού μετεωρικού νερού. Οι περίοδοι βροχής παρέχουν ουσιαστικά τα απαραίτητα μετεωρικά νερά και το ελεύθερο οξυγόνο που περιέχεται σε αυτά, ενώ οι ξηρές ή καλύτερα οι εποχές μη

βροχοπτώσεων είναι περίοδοι στάσιμης αλληλεπίδρασης υπόγειων υδάτων με τα σουλφίδια. Συνεπώς, η επόμενη περίοδος βροχών όχι μόνο θα παρέχει νέο οξειδωτικό μετεωρικό νερό, αλλά και θα μετακινήσει τα εμπλουτισμένα σε μέταλλα υπόγεια ύδατα κάθετα ή πλευρικά έξω από τη ζώνη των οξειδωμένων πρωτογενών μεταλλευμάτων.

Η οξείδωση υπό ξηρές συνθήκες είναι το ευνοϊκό σενάριο για μία αποτελεσματική διαδικασία οξείδωσης των σουλφιδίων και σχηματισμού ενός μη-σουλφιδικού κοιτάσματος. Οι πιο σημαντικές διεργασίες για την οξείδωση σουλφιδίου, τον διαχωρισμό και την απόθεση μετάλλων μπορούν να συνοψιστούν ως εξής.

Η οξείδωση των θειούχων κοιτασμάτων συμβαίνει συνήθως στο περιβάλλον κοντά στην επιφάνεια και επομένως επηρεάζεται έντονα από το κλίμα. Σε αυτήν τη ζώνη, το νερό είναι άμεσα διαθέσιμο, καθώς και το οξυγόνο, το άζωτο, το διοξείδιο του άνθρακα και οι βιολογικές δραστηριότητες. Τα αέρια O_2 και CO_2 διαλύονται, ανάλογα με τη θερμοκρασία και τη μερική τους πίεση. Η βιολογική δραστηριότητα είναι μια πιθανή πηγή για την ανισορροπία του εδάφους και των πόρων του πετρώματος-ξενιστή με την ατμόσφαιρα. Ένα παράδειγμα μπορεί να είναι η σχετικά υψηλή $P_{CO_2(g)}$ εντός των οριζόντων του εδάφους των υγρών κλιμάτων (Scheffer και Schachtschabel 2002). Πάνω από την υδροστατική στάθμη, το κατερχόμενο διεισδυτικό νερό της βροχής αλληλεπιδρά με την ατμόσφαιρα, καθώς και με το έδαφος πριν φθάσει στο θειούχο μέταλλευμα. Η χημεία του νερού αλλάζει δραματικά κατά τη διάρκεια αυτής της αλληλεπίδρασης και αυτή η τροποποίηση παίζει σημαντικό ρόλο για τις περαιτέρω διεργασίες οξείδωσης, διάλυσης και μεταφοράς. Υπάρχουν τουλάχιστον δύο διαφορετικά συστήματα, στα οποία μπορεί το νερό να είναι σε ισορροπία: (i) ισορροπία με ατμοσφαιρικό CO_2 (g) και τα ανθρακικά και (ii) ισορροπία με το ατμοσφαιρικό $CO_{2(g)}$, την αυξημένη $P_{CO_2(g)}$ του εδάφους και τα ανθρακικά των πετρωμάτων-ξενιστών. Αυτά τα υδραυλικά συστήματα μπορούν να περιγραφούν είτε ως «κλειστά» είτε ως «ανοιχτά» συστήματα.

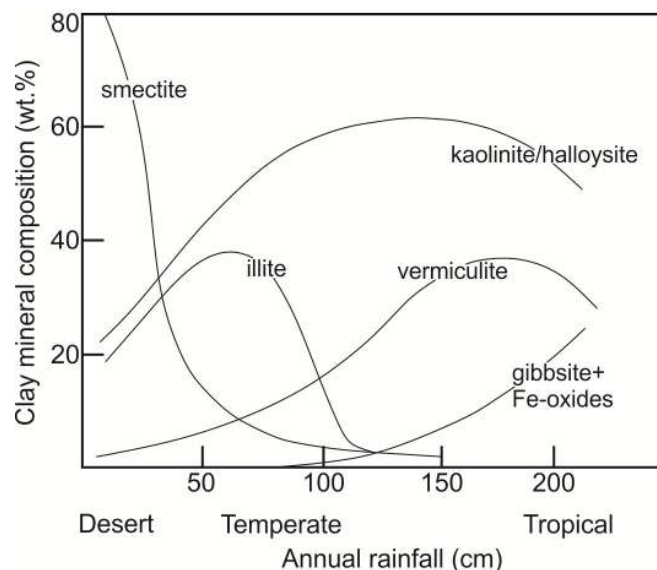
Μέσα σε ένα «ανοιχτό» σύστημα, το νερό μπορεί να ισορροπεί συνεχώς με την ατμόσφαιρα. Πολύ πορώδη πετρώματα και ακόρεστες συνθήκες παρέχουν αυτές τις «ανοιχτές» συνθήκες για κατερχόμενα υγρά. Κυρίως το «κλειστό» σύστημα χαρακτηρίζεται από μικρές ρωγμές και πόρους, που γεμίζουν μόνο με τριχοειδές νερό. Εδώ, η ανταλλαγή αερίων αναστέλλεται και, κατά συνέπεια, το σύστημα δεν είναι σε ισορροπία με την ατμόσφαιρα. Η $P_{CO_2(g)}$ μέσα στο νερό είναι σε θέση να πέσει κάτω από το μηδέν και το pH να αυξηθεί απότομα/ραγδαία.

Υγρό κλίμα, «ανοιχτό» σύστημα: Σε μια περιοχή με ασβεστόλιθους και ανθρακικά πετρώματα-ξενιστές καλυμμένα με χώμα, το νερό που διεισδύει στο έδαφος φτάνει σε

κορεσμό με διαλυμένα ανθρακικά ενώ εξακολουθούν να έρχονται σε επαφή με άφθονο $\text{CO}_2(\text{g})$. Αυτή η αντίδραση καταναλώνει $\text{CO}_2(\text{g})$, ειδικά κατά τη διάλυση ασβεστίτη από ανθρακικά πετρώματα-ξενιστές. Τα καταναλωμένα αέρια θα αναπληρωθούν γρήγορα με $\text{CO}_2(\text{g})$ από το υπερκείμενο έδαφος και / ή την ατμόσφαιρα (Palmer and Palmer 1995). Αυτή η διαδικασία σταθεροποιεί το pH (δεν προκαλεί σημαντική αύξηση) και ευνοεί την απόθεση ορυκτών σταθερών στις όξινες συνθήκες (π.χ. σμιθσονίτη παρά υδροζινκίτη). Το νερό των πόρων χαρακτηρίζεται από σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις $\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})$ και χαμηλές $\text{O}_2(\text{aq})$.

Υγρό κλίμα, «κλειστό» σύστημα: Σε αντίθεση με το ανοιχτό σύστημα, εδώ η διάλυση του ασβεστίτη / δολομίτη καταναλώνει το μεγαλύτερο μέρος του διαλυμένου $\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})$. Λόγω της έλλειψης ατμοσφαιρικού $\text{CO}_2(\text{g})$ σε μικρές ρωγμές και σε γεμάτους με νερό πόρους, το pH αυξάνεται δραστικά με αποτέλεσμα την απόθεση ορυκτών κάτω από λιγότερο όξινες συνθήκες (π.χ υδροζινκίτης παρά σμιθσονίτης). Το νερό των πόρων χαρακτηρίζεται από χαμηλές συγκεντρώσεις $\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})$ και $\text{O}_2(\text{aq})$ (Appelo and Postma 2005).

Η ισοτοπική υπογραφή του σμιθσονίτη μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως διάνυσμα για τον προσδιορισμό του είδους του κλίματος κάτω από το οποίο σχηματίστηκε. Πράγματι, η μικροβιολογική δραστηριότητα εντός του εδάφους υγρών κλιματικών συνθηκών μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του P_{CO_2} και την επακόλουθη απόθεση του σμιθσονίτη. Αξιόλογες ποσότητες ορυκτών της ομάδας του καολινίτη και γιββσίτη δείχνουν επίσης βαθιά διαβρωμένο υπεργενές προφίλ που σχηματίζεται με υγρές συνθήκες. Ωστόσο, ποσότητες περισσότερο ή λιγότερο άφθονες και στα δύο ορυκτά μπορούν να προκύψουν από πολλές διεργασίες που συμβαίνουν κάτω από ποικίλες συνθήκες (Σχ.2.3.2.2.1) (π.χ. Gerrard 1994, Woodward et al. 1994, Sherman 2001).



Σχήμα 2.3.2.2.1 Ορυκτολογία ορυκτών της αργίλου σε ερήμους, εύκρατα και τροπικά κλίματα, τα οποία χαρακτηρίζονται από διαφορετικούς ετήσιους ρυθμούς βροχόπτωσης (Arfè 2018)

Ξηρό κλίμα, «ανοιχτό» σύστημα: Ένα ξηρό κλίμα χαρακτηρίζεται από χαμηλά ποσοστά βροχόπτωσης, δευτερεύουσα βιολογική δραστηριότητα μόνο σε εδάφη και τιμές $P_{CO_2(g)}$ και $P_{O_2(g)}$ παρόμοιες με αυτές της ατμόσφαιρας. Τα μετεωρικά υγρά βρίσκονται σε ισορροπία με την ατμόσφαιρα. Το pH είναι ελαφρώς αυξημένο και τα υγρά είναι σχετικά πλούσια σε διαλυμένο $O_2(aq.)$.

Ξηρό κλίμα, «κλειστό» σύστημα: Παρόμοια με ένα «κλειστό» σύστημα σε υγρό περιβάλλον, το pH αυξάνεται λόγω της διαδικασίας διάλυσης του ασβεστίτη. Ωστόσο, σε αντίθεση με το υγρό κλίμα, η συγκέντρωση $O_2(aq.)$ στο νερό είναι υψηλότερη, λόγω της έλλειψης οργανισμών που καταναλώνουν O_2 μέσα στο έδαφος.

Στη βάση αυτού του γεωχημικού μοντέλου, οι Reichert και Borg (2008) υποστηρίζουν ότι τα ξηρά κλίματα προωθούν καλύτερα από τα υγρά κλίματα τη διαδικασία οξείδωσης των σουλφιδικών πρωτογενών μεταλλευμάτων όσον αφορά την παρουσία περισσότερων οξειδωμένων διαλυμάτων. Ωστόσο, υπάρχουν μερικά παραδείγματα που έρχονται σε αντιπαράθεση με αυτήν τη θεωρία, όπως οι μη-σουλφιδικές εμφανίσεις Zn στην περιοχή Bongará στο βόρειο Amazonian Peru (Boni and Mondillo 2015, Arfè et al. 2017b, in press), οι οποίες σχηματίστηκαν υπό κλίμα όχι τόσο διαφορετικό από το σημερινό. Επομένως, είναι δυνατόν να επιτευχθούν ευνοϊκές συνθήκες οξείδωσης τόσο σε ξηρές όσο και σε υγρές κλιματικές συνθήκες με τη μόνη διαφορά ότι στα ξηρά κλίματα τα προϊόντα οξείδωσης διατηρούνται καλά και δεν υφίστανται πολυκυκλική οξείδωση και έκπλυση όπως στην περίπτωση εκείνων που σχηματίζονται σε υγρά κλίματα.

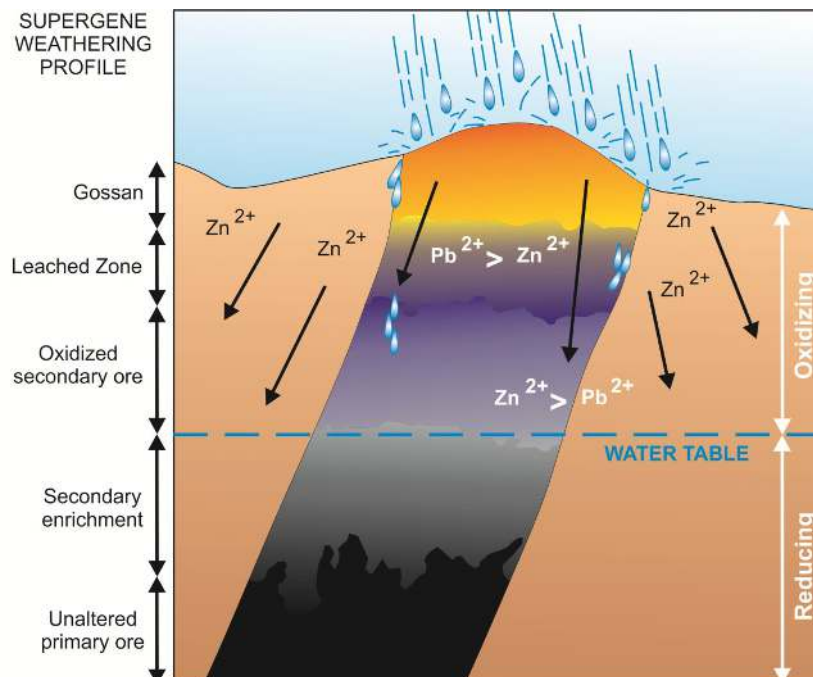
Ο σχηματισμός σμεκτίτη στα εδάφη (Σχήμα 2.3.2.2.1) συνδέεται γενικά με χαμηλή τοπογραφία, υψηλές τιμές pH μετεωρικών διαλυμάτων, υψηλή δραστικότητα διοξειδίου του πυριτίου και αφθονία βασικών κατιόντων (Borchardt 1989, Gerrard 1994) σε ξηρά και ανεπαρκώς στραγγισμένα συστήματα (Sherman 2001). Ωστόσο, αυτοί οι παράγοντες μπορεί να υπάρχουν κάτω από πολύ διαφορετικά κλίματα όταν οι συνθήκες αποστράγγισης (π.χ. εμφανίσεις χαμηλών τοπογραφιών ή/και πετρωμάτων-ξενιστών χαμηλής διαπερατότητας) καθορίζουν μια περιορισμένη έκπλυση του εδάφους (Galán 2006).

2.4 Σύνοψη

Όπως αναφέρεται παραπάνω, όταν τα θειούχα σώματα εκτίθενται σε σχεδόν επιφανειακό περιβάλλον (Εικ.2.4.1), πραγματοποιούνται οι ακόλουθες διαδικασίες:

- Τα κατερχόμενα μετεωρικά νερά οξειδώνουν σουλφιδικά ορυκτά, παράγοντας όξινους διαλύτες οι οποίοι διαλύουν περαιτέρω το μέταλλευμα και τα σύνδρομα ορυκτά .

- Στο σημείο «οξειδωσης», το σουλφιδικό κοίτασμα οξειδώνεται και γενικά απογυμνώνεται από τα πιο πολύτιμα κινητά συστατικά (π.χ. από ψευδάργυρο και χαλκό). Στα απομακρυσμένα ή βαθύτερα επίπεδα, τα μεταλλικά κατιόντα στα μετεωρολογικά διαλύματα μπορούν να αποτεθούν εκ νέου ως μη-σουλφιδικά ορυκτά (πάνω από την υδροστατική στάθμη) ή ως εμπλουτισμένα σουλφιδικά ορυκτά (κάτω από την υδροστατική στάθμη).
- Το κατώτερο, ανεπηρέαστο τμήμα του σουλφιδικού κοιτάσματος ονομάζεται υπογενής ζώνη.
- Η αποτελεσματικότητα αυτών των διαδικασιών εξαρτάται από:
 - Ρυθμό εκταφής (με τεκτονική ανύψωση) έναντι ρυθμού διάβρωσης.
 - Διαθεσιμότητα νερού και/ή παρατεταμένη εποχιακή βαθιά διάβρωση.
 - Αντιδραστικότητα των ορυκτών που σχηματίζουν τα πετρώματα-ξενιστές (π.χ. ασβεστίτης και άστριος).
 - Διαπερατά πετρώματα-ξενιστές που επιτρέπουν την διήθηση υπόγειων υδάτων.
 - Παγίδες για τα νεοσυσταθέντα υπεργενή ορυκτά.
 - Τοπικές υδρολογικές παράμετροι που δεν επιτρέπουν τη διασπορά υγρών με Zn.
 - Τοπικές δομικές παράμετροι που ελέγχουν τη διαδρομή των μετεωρικών διαλυμάτων και την ανακατανομή των μετάλλων.
 - Τοπικές κλιματικές παράμετροι που ελέγχουν την εξέλιξη του υπεργενούς προφίλ.



Εικόνα 2.4.1 Προφίλ αποσάθρωσης. Η ζώνη έκπλυσης χαρακτηρίζεται από χαμηλότερες συγκεντρώσεις ψευδαργύρου απ' ό,τι η ζώνη οξείδωσης (Arfè 2018)

3. Παραδείγματα μη-σουλφιδικών κοιτασμάτων Zn-Pb και διαχωρισμός.

Τα μη-σουλφιδικά κοιτάσματα διακρίνονται σε: τυπική/χαρακτηριστική "Calamines", σε ασυνήθιστες "Calamines" και "Others". Ολόκληρη η ομάδα περιλαμβάνει κοιτάσματα τυπικής υπεργενούς προέλευσης, μεικτής υπεργενούς-υπογενούς μεταλλοφορίας και οξειδωμένες συγκεντρώσεις που χαρακτηρίζονται από διαφορετικά μέταλλα. Οι μη-σουλφιδικές συγκεντρώσεις Zn-Pb που φιλοξενούνται σε ανθρακικά πετρώματα και οι οποίες αποδίδονται κυρίως στις υπεργενείς διαδικασίες "αντικατάστασης πετρώματος-ξενιστή" και "άμεσης αντικατάστασης", είναι οι τυπικές "Calamines". Οι ασυνήθιστες "Calamines" είναι οι μεταλλοφορίες που γενικά θεωρούνται ως υπεργενής, αλλά οι οποίες σχετίζονται γενετικά, τουλάχιστον εν μέρει, με υπογενείς διαδικασίες (π.χ. Angouran Ιράν, Jabali Υεμένη), ενώ ορυκτολογικά και δομικά είναι παρόμοιες με τα υπεργενή μη-σουλφιδικά κοιτάσματα. Οι "Others" είναι κατά κύριο λόγο υπεργενή μη-σουλφιδικά κοιτάσματα ψευδαργύρου που δεν φιλοξενούνται σε ανθρακικά πετρώματα (Skorpion, Namibia, Yanque, Περού) ή χαρακτηρίζονται από άλλα μέταλλα ως βασικά προϊόντα, όπως το μόλυβδο (Magellan, Αυστραλία), το ασήμι (Sierra Mojada, Μεξικό, Wonawinta, Αυστραλία) ή το βανάδιο (Bouna Otavi, Ναμίμπια).

Τα περισσότερα μη-σουλφιδικά κοιτάσματα Zn-Pb ανήκουν στην κατηγορία "Calamine", δηλαδή: συγκεντρώσεις οξειδωμένων ορυκτών Zn-Pb που προέρχονται από βαθιά διάβρωση των πρωτευνόντων σουλφιδικών μεταλλευμάτων που φιλοξενούνται σε ανθρακικά. Το "Calamine" είναι μία ιστορική ονομασία οξειδωμένου μεταλλεύματος ψευδαργύρου, που προέρχεται από την πόλη του Βελγίου Kelmis ("La Calamine" στα γαλλικά).

Το πρωτογενές μέταλλευμα μπορεί να είναι τύπου Mississippi Valley, ή SEDEX, ή πολυμεταλλικό CRD. Τα μεταλλεύματα τύπου Calamine τείνουν να κυριαρχούνται ορυκτολογικά από σμιθσονίτη και υδροζινκίτη εξαιτίας της αλληλεπίδρασης των πλούσιων σε Zn και χαμηλού pH υπόγειων υδάτων με τον ανθρακικό ξενιστή, ενώ στα κοιτάσματα που φιλοξενούνται σε πυριτοκλαστικά πετρώματα κυριαρχούν οι συγκεντρώσεις ημιμορφίτη και σωσονίτη. Ορυκτά μόλυβδου μπορεί να εμφανίζονται υπό μορφή αγγλεσίτη και κερουσίτη, εάν το κύριο κοίτασμα περιείχε γαληνίτη. Τα ευρωπαϊκά μη-σουλφιδικά κοιτάσματα θεωρούνται ως τυπικά μεταλλεύματα "Calamine".

3.1 Παράδειγμα "Calamine"-Lavrion

Η περιοχή του Λαυρίου είναι μέρος της αττικό-κυκλαδικής κρυσταλλικής ζώνης, η οποία είναι ένα πολυμεταμορφικό τεκτονο-στρωματογραφικό πεδίο εντός του αλπικού ορογενούς των Ελληνίδων (Skarpelis and Argyraki 2009) (Εικ.3.1.1). Η γεωλογική περιοχή υποδηλώνει ότι οι διάφοροι τύποι μεταλλεύματος σχηματίστηκαν στο Άνω Μειόκαινο, ενώ μέχρι σήμερα παρουσιάζει τεράστιο κοιτασματολογικό ενδιαφέρον, αφού υπάρχουν πέντε διαφορετικοί τύποι μεταλλοφοριών, αλλά και ορυκτολογικό ενδιαφέρον με την συνεχή ανακάλυψη νέων ορυκτών. Η μεταλλοφορία στις Κυκλάδες σχετίζεται με διαδοχικά στάδια της τεκτονικο-πλουτωνικής εξέλιξης και σχετίζεται στενά με εκτατικά ρήγματα (Skarpelis 2002). Η εισβολή υδροθερμικού υγρού σε μάρμαρο και η απόθεση θείουχου μεταλλεύματος που φιλοξενείται σε ανθρακικά (CRDS) οδήγησε στον σχηματισμό skarn που σχετίζεται με μεταμόρφωση επαφής γύρω από τις γρανιτοειδείς εισβολές.

Το κοιτάσμα Λαυρίου Pb-Ag-Zn που φιλοξενείται σε ανθρακικά στη νοτιοανατολική Αττική, αποτελούταν από σημαντικά μη-σουλφιδικά κοιτάσματα. Ιδιαίτερης σημασίας για τη βιομηχανική ανάπτυξη της χώρας κατά το δεύτερο μισό του 19ου αιώνα ήταν η επεξεργασία καλαμίνας. Ο όρος «καλαμίνα» χρησιμοποιείται για μετάλλευμα ψευδαργύρου από υπεργενή ορυκτά, όπως σμιθσονίτης, ημιμορφίτης, ζινκίτης, υδροζινκίτης. Η επεξεργασία μεταλλεύματος καλαμίνας πραγματοποιήθηκε μεταξύ 1876 και 1930. Η εκμετάλλευση της καλαμίνας πραγματοποιήθηκε σε πολλά ορυχεία στο Λαύριο, με την Καμαρίζα να είναι η πιο σημαντική (Skarpelis and Argyraki 2009). Η μεταλλευτική δραστηριότητα στο Λαύριο για βασικά μέταλλα και ασήμι ήταν συνεχής από το 1864 έως το 1978, όταν το ορυχείο έκλεισε λόγω εξάντλησης οικονομικά εκμεταλλεύσιμου θείουχου μεταλλεύματος. Αν και τα μη-σουλφιδικά μεταλλεύματα ψευδαργύρου θεωρούνται πλέον ελκυστικοί στόχοι για τη βιομηχανία ορυκτών, η εκτεταμένη ιστορική εξόρυξη, η πρόσφατη αστική ανάπτυξη και η ανάγκη προστασίας σημαντικών αρχαιολογικών και μεταλλουργικών χώρων είναι σημαντικοί παράγοντες για να θεωρηθεί το Λαύριο ως μια ακατάλληλη περιοχή για εξερεύνηση ορυκτών.

Τα κοιτάσματα Pb-Ag-Zn στο Λαύριο σχετίζονται με το ρήγμα αποκόλλησης του Άνω Μειοκαίνου, τις ζώνες διάτμησης εντός των ασβεστικών μαρμάρων και τις επαφές διάτμησης μεταξύ των μαρμάρων και της παρεμβαλλόμενης μετακλαστικής υπομονάδας (Εικ.3.1.2). Τα κύρια σουλφίδια είναι ο σιδηροπυρίτης, ο σφαλερίτης και ο γαληνίτης, συνοδευόμενα από μικρότερες ποσότητες χαλκοπυρίτη, αρσеноπυρίτη και τετραεδρίτη. Ο περιεχόμενος μόλυβδος, ο Ag, ο Zn και ο Cu είναι παρόμοια με εκείνα των κοιτασμάτων αντικατάστασης

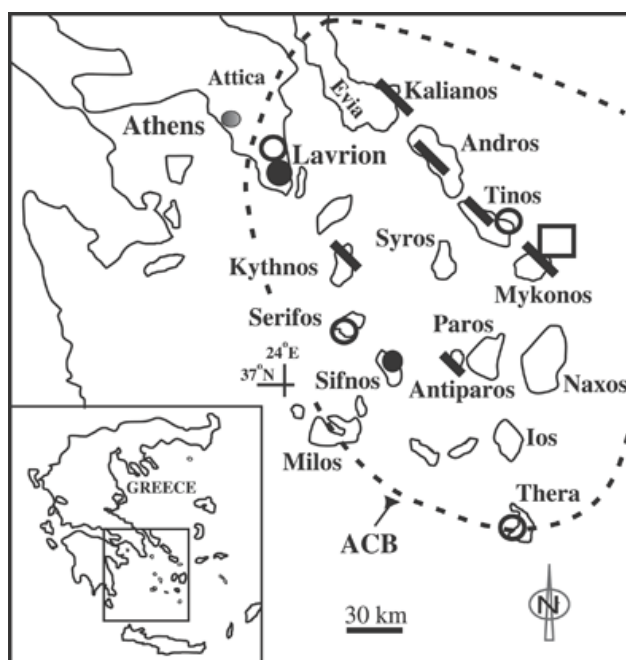
που φιλοξενούνται σε ανθρακικά. Το υπεργενές σιδηρομετάλλευμα και η καλαμίνα στο κοιτάσμα του Λαυρίου σχηματίστηκαν από υπεργενείς διεργασίες που περιλαμβάνουν καθοδική διείδυση νερού, οξείδωση της υπογενούς σουλφιδικής μεταλλοφορίας, μερική κινητοποίηση στοιχείων και επαναπόθεση αυτών σε ανοιχτούς χώρους που αναπτύχθηκαν από την αλληλεπίδραση όξινου νερού με μάρμαρο. Η οξείδωση των πρωτογενών σουλφιδικών μεταλλευμάτων οδήγησε σε εκτεταμένη ζώνη οξείδωσης με περισσότερα από 400 είδη ορυκτών ανάμεσά τους και ο σμιθσονίτης (Εικ.3.1.3) (Katerinopoulos and Zissimopoulou 1994). Ο σμιθσονίτης εμφανίζεται ευρέως σε όλη την περιοχή των ορυχείων του Λαυρίου, σε πολλές διαφορετικές μορφές και τα δείγματα του είναι πολύ ελκυστικά ως συλλογή ορυκτών, δεδομένου ότι εμφανίζονται σε πολλά διαφορετικά χρώματα. Η οξείδωση και η διάσπαση των θειούχων ορυκτών υπό την επίδραση των οξυγονωμένων υπόγειων υδάτων προκάλεσε σημαντική αλλαγή στο pH-Eh του περιβάλλοντος τόσο εντός όσο και κάτω από τα κοιτάσματα.

Το όξινο νερό αντέδρασε με τα ανθρακικά πετρώματα-ξενιστές, οδηγώντας σε μείωση του pH. Η διήθηση όξινου νερού κάτω από την ενεργή σουλφιδική ζώνη οξείδωσης και η κατερχόμενη διείδυσή του εντός των μαρμάρων είχε ως αποτέλεσμα την έκπλυση των ανθρακικών, την ανάπτυξη κοιλοτήτων και την ταυτόχρονη μείωση της συγκέντρωσης των διαλυμένων μετάλλων επειδή, κάτω από σχεδόν ουδέτερες συνθήκες pH, τα περισσότερα μέταλλα είτε προσροφώνται σε επιφάνειες ορυκτών ή αποτίθενται ως διακριτά ορυκτά είδη. Η ένταση και η έκταση της οξείδωσης εξηγείται εύλογα από την υψηλή αναλογία σιδηροπυρίτη στο θειούχο μετάλλευμα και την υψηλή περιεκτικότητα σε As και Fe του σιδηροπυρίτη και του σφαλερίτη αντίστοιχα (Skarpelis 2007). Η παραγωγή οξέος κατά την οξείδωση του σιδηροπυρίτη προκαλεί έντονη έκπλυση του οξειδωτικού μεταλλεύματος και προωθεί την κινητοποίηση μετάλλων στα υπόγεια ύδατα (π.χ. Châvez 2000, Sillitoe 2005). Πράγματι, η παρουσία επαρκούς σουλφιδίου του σιδήρου στην υπογενή μεταλλοφορία θεωρείται από το Large (2001) ως κρίσιμος παράγοντας για την αποτελεσματική οξείδωση των σουλφιδίων και τη διατήρηση των υπεργενών ορυκτών ψευδαργύρου.

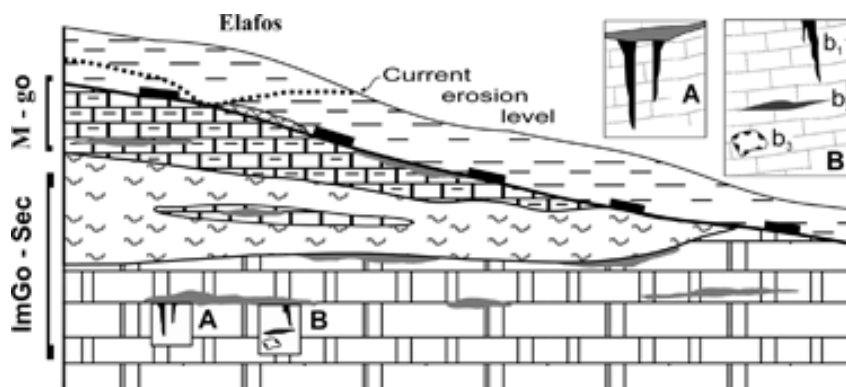
Παρόλο που το θειούχο μετάλλευμα είναι πλούσιο σε Pb, το υπεργενές μετάλλευμα έχει πολύ χαμηλή περιεκτικότητα σε Pb. Κατά τη διάρκεια της διαδικασίας οξείδωσης, το Pb διατηρείται ως αγγλεσίτης ή κερουσίτης. Η χαμηλή περιεκτικότητα Pb σε υπεργενή μη-σουλφιδικά μεταλλεύματα είναι αποτέλεσμα της σχετικής ακινησίας του μετάλλου σε νερά αποστράγγισης με $\text{pH} < 6$, όπως προτείνεται από τους Mann και Deutscher (1980). Αντίθετα, τα στοιχεία που είναι εμπλουτισμένα στο υπεργενές μη-σουλφιδικό μετάλλευμα εκπλένονται από τα υπογενή θειούχα ορυκτά και παραμένουν σε διάλυμα έως ότου το pH ρυθμιστεί

επαρκώς από το περιβάλλον ανθρακικό πέτρωμα ώστε να αποτεθούν τα υπεργενή ορυκτά (π.χ. σμιθσονίτης).

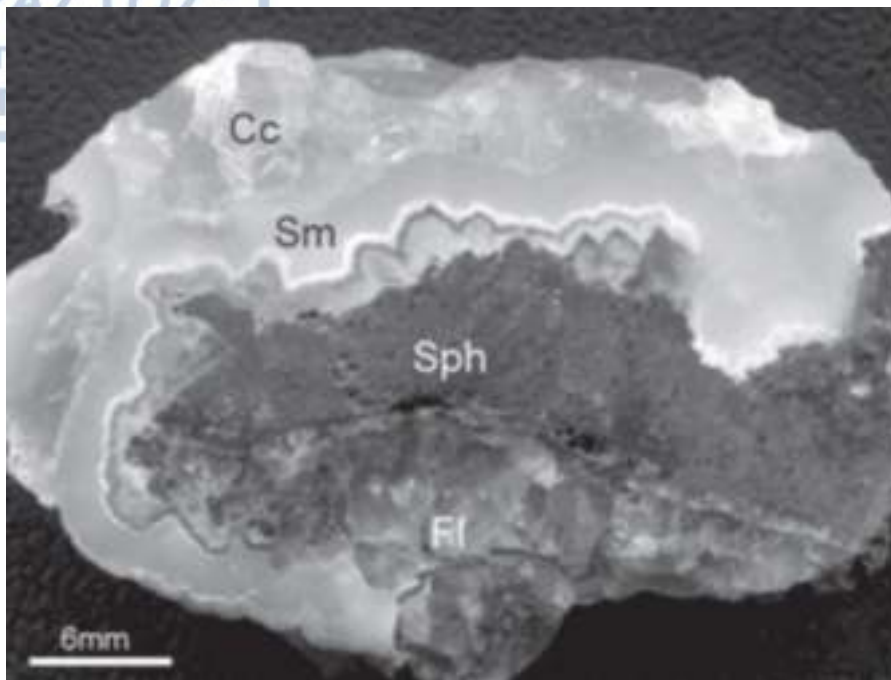
Στον τρόπο εμφάνισης και προέλευσης, το μετάλλευμα καλαμίνας στο Lavrion είναι παρόμοιο με τα περισσότερα μη-σουλφιδικά κοιτάσματα ψευδαργύρου που περιγράφονται από τους Hitzman et al. (2003), Boni and Large (2003) και Boni et al. (2003).



Εικόνα 3.1.1 Τύποι μεταλλεύματος στο Μειόκαινο στην Αττικοκυκλαδική ζώνη (ACB) (Skarpelis 2002). (•) Ανθρακικά αντικαθίστανται από σουλφίδια, (◊) skarn, (◻) μεταλλοφορία που σχετίζεται με ρήγμα αποκόλλησης, και (—) επιθερμικές φλέβες (Skarpelis 2002)



Εικόνα 3.1.2. Σχηματική γεωλογική τομή (Skarpelis, 2007) που δείχνει το υπογενές μετάλλευμα και την υπεργενή μη-σουλφιδική μεταλλοφορία σιδήρου και ψευδαργύρου στην περιοχή Kamariza. (---) τρέχον επίπεδο διάβρωσης. Τα περισσότερα από τα ώριμα gossans (M - Go) βρίσκονται κατά μήκος του ρήγματος αποκόλλησης, ενώ τόσο τα ανώριμα gossans όσο και τα υπεργενή μη-θειούχα μεταλλεύματα (ImmGo - Supg) εμφανίζονται σε βάθος. A, υπεργενές μη-θειούχο σιδηρομετάλλευμα, B, υπεργενές μη-θειούχο μετάλλευμα ψευδαργύρου b1, πλήρωση ανοιχτού χώρου. b2, στρωματόμορφη αντικατάσταση μαρμάρου b3, επένδυση τοιχωμάτων καρστικών κοιλοτήτων (Skarpelis 2009).



Εικόνα 3.1.3 Σμιθσονίτης από το ορυχείο Καμαρίζα. Fl φθορίτης, Sm σμιθσονίτης, Sph σφαλερίτης Cc ασβεστίτης (Katerinopoulos et al 2005).

3.2 Παράδειγμα από ασυνήθιστες "Calamine" κοιτάσματα- Angouran, Ιράν

Το κοιτάσμα Angouran Zn-Pb-Ag βρίσκεται στην επαρχία Zanjan, ΒΔ Iran και εμπίπτει με την κεντρική ζώνη Sanandaj-Sirjan της ορογενετικής ζώνης Zagros. Το Angouran ανήκει σήμερα στα Ιρανικά Ορυχεία και στις Βιομηχανίες Μεταλλείων Ανάπτυξης και Ανακαίνισης (IMIDRO) (Iranian Mines & Mining Industries Development & Renovation Organization) και έχει αξιοποιηθεί από την Ιρανική Εταιρεία Ανάπτυξης Ορυχείων Ψευδαργύρου (IZMDC) σε ανοιχτό λάκκο σε υψόμετρο >3000m. Το υπεργενές μη-σουλφιδικό κοιτάσμα Angouran, Ιράν που κυριαρχείται από σμιθσονίτη και φιλοξενείται από μάρμαρο (Εικ.3.2.1) βρίσκεται πάνω από ένα σημαντικό υπόλειμμα τεράστιου μεταλλεύματος σφαλερίτη (γαληνίτη) το οποίο φιλοξενείται από λατυποπαγή, και υπερσχύει μιας αδιαπέραστης μονάδας σερικιτικού σχιστόλιθου (Εικ.3.2.2) (Borg 2005, Daliran 2009). Μορφολογικά, το κοιτάσμα SNSZ το οποίο βρίσκεται σε μια απότομη πλευρική κορυφογραμμή στα Όρη Zagros, εκτέθηκε αρχικά στην επιφάνεια (Houtum-Schindler 1881) και τώρα εμφανίζεται λίγα μέτρα κάτω από άγονο καρστικοποιημένο μάρμαρο (Εικ.3.2.2). Κατά συνέπεια, η υπεργενής διαδικασία οξείδωσης του σουλφιδικού πρωτογενούς μεταλλεύματος και σχηματισμού του υπεργενή σμιθσονίτη από την αντίδραση με ασβεστιτικό μάρμαρο έχει συμβεί μέχρι σήμερα, όπως και η αρχική χημική και δευτερεύουσα μηχανική διάβρωση των μεταλλευμάτων SNSZ.

Η ζώνη ορυκτών στο Angouran έχει μία πολύπλοκη γεωμετρία. Το υπογενές σουλφιδικό κοίτασμα το οποίο έχει οξειδωθεί προς σχηματισμό σημαντικού μη σουλφιδικού κοιτάσματος, κυρίως υπό τη μορφή του ανθρακικού Zn σμιθσονίτη, βρίσκεται στην κορυφή ενός ανοιχτού αντικλίνου στην επαφή μεταξύ των Νεοπρωτεροζωικών-Κάμβριων υποκείμενων μαρμαρυγιακών σχιστόλιθων και των υπερκείμενων μαρμάρων (Bonì et al. 2007a). Οι διαστάσεις της ορυκτοποιημένης ζώνης κυμαίνονται από περίπου 600 μέτρα μήκος (N-S) έως 200 έως 400 μέτρα πλάτος. Τα κοιτάσματα είναι οριοθετημένα από δύο μεγάλα εφελκυστικά ρήγματα BBD-NNA και ΒΔ-NA και ένα τρίτο ρήγμα ΒΑ-ΝΔ. Τα ανθρακικά μεταλλεύματα Zn πάχους έως και 200 m, τα οποία εμφανίζονται με ασυνήθιστο τρόπο στα υπερκείμενα μάρμαρα, υπερβαίνουν ένα επίπεδο σουλφιδικό κοίτασμα. Μικρότερα σώματα μεικτού θειούχου και ανθρακικού μεταλλεύματος εμφανίζονται στην επαφή μεταξύ σουλφιδικών και μη σουλφιδικών ζωνών (Εικ.3.2.3), καθώς επίσης και στα μη σουλφιδικά μεταλλεύματα.

Η περιοχή του Angouran δέχεται έντονες εποχιακές βροχοπτώσεις το χειμώνα και χιόνια τα οποία όταν λιώσουν διεισδύουν ως μετεωρικό οξυγονωμένο νερό μέσα από το άγονο σκούρο γκρι, γραφιτικό μάρμαρο, όπου τα πετρώματα-ξενιστές έχουν οξειδωθεί στις ρωγματώσεις και στους καρστικούς αγωγούς σε ευρείς υποδοχείς λευκού μαρμάρου χωρίς γραφίτη πλάτους εκατοστών (Εικ.3.2.4). Πιο κάτω, το μετεωρικό νερό έχει οξειδώσει το σουλφιδικό πρωτογενές μετάλλευμα, μετατρέποντας το θείο από σφαλερίτη σε διαλυμένο θειικό άλας. Κατά τη διάρκεια αυτής της διαδικασίας, ο ψευδάργυρος απελευθερώνεται επίσης και μετακινείται κάτω από την υδραυλική κλίση μέσω καρστικοποιημένου μαρμάρου, πάνω από ένα αδιαπέραστο εμπόδιο χαλαζιτικού-σερικιτικού υποκείμενου σχιστόλιθου. Το πλούσιο σε ψευδάργυρο υπεργενές υγρό αντέδρασε σχεδόν επί τόπου ή πολύ κοντά στο ασβεστιτικό μάρμαρο, το οποίο έχει αντικατασταθεί από σμιθσονίτη (Εικ.3.2.5). Τα υπεργενή υγρά έχουν απελευθερωθεί από ελεύθερο οξυγόνο, όπως τεκμηριώνεται από την αντικατάσταση του σκούρου γκρι γραφιτικού μαρμάρου από σμιθσονίτη χωρίς άσπρισμα, δηλαδή χωρίς οξείδωση του πετρώματος-ξενιστή (Εικ.3.2.6). Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι το μικρής κλίμακας μέτωπο αντικατάστασης στα πετρώματα της εικόνας 3.2.6 δείχνει ελασματώδη σμιθσονίτη και ασβεστίτη που αντικαθιστούν το γραφιτικό μάρμαρο. Αυτά τα ελάσματα αποτελούνται από ζευγάρια σμιθσονίτη-ασβεστίτη με τον ασβεστίτη να επαναποθέτεται από το Ca που απελευθερώνεται από το σμιθσονίτη αντικαθιστώντας τον γραφιτικό ασβεστίτη και μέρος του Ca αντιδρώντας με τον οξειδωμένο γραφίτη (Daliran et al. 2009). Ωστόσο, όλο το θείο, το μεγαλύτερο μέρος του ασβεστίου, και μια σημαντική ποσότητα ψευδαργύρου μεταφέρονται σε διάλυμα κάτω από την υδραυλική κλίση σε

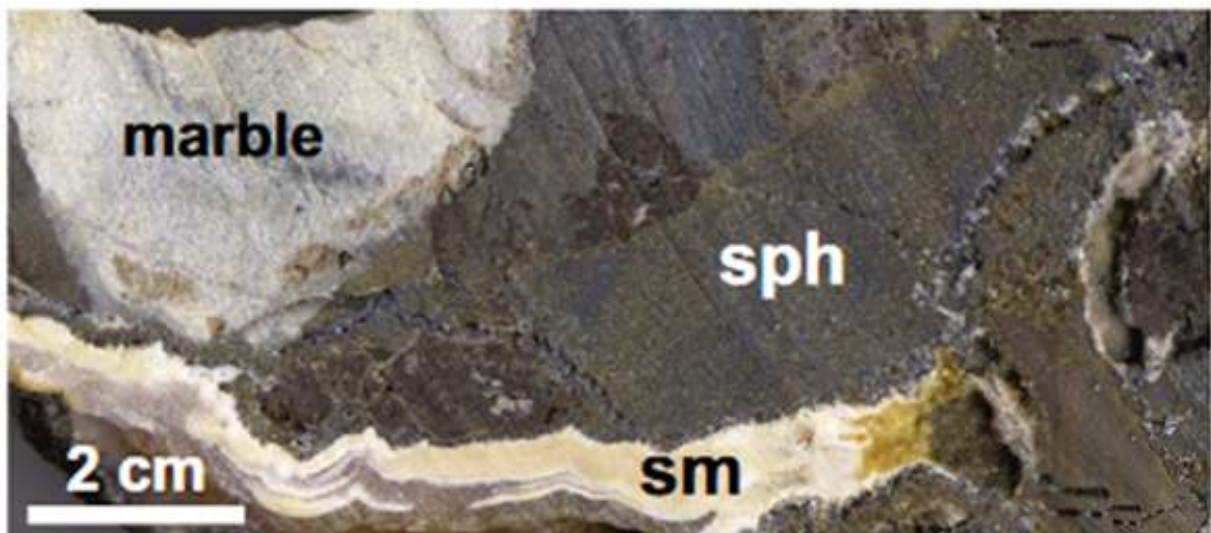
φυσικές πηγές στα πρανή της κορυφογραμμής, κατά την επαφή μεταξύ καρστικοποιημένου υπερκείμενου μαρμάρου και αδιαπέρατου υποκείμενου σχιστόλιθου. Το νερό της πηγής έχει αποθέσει τεράστιες ποσότητες ανθρακικού ασβεστίου με τη μορφή μεγάλων αναβαθμίδων τραβερτίνη (Εικ.3.2.7), οι οποίες περιέχουν ανώμαλα υψηλές συγκεντρώσεις θείου, ψευδαργύρου και μολύβδου και οι οποίες αντιπροσωπεύουν τη χημικά διαλυμένη απορροή από το υπεργενές σύστημα (Borg 2005). Μερικοί συγγραφείς όπως οι Boni et al. (2007) και Daliran et al. (2003) έχουν υποστηρίξει εύλογα την εν μέρει τουλάχιστον υπογενή προέλευση του μεταλλεύματος ψευδαργύρου στο Angouran. Ωστόσο, η διαδικασία υπεργενούς οξείδωσης και η μεταφορά απελευθέρωσης και απόθεσης του ψευδαργύρου συνεχίζονται σήμερα και μπορούν να παρατηρηθούν στο λατομείο. Παρόλα αυτά το ερώτημα με το ποιά ανθρακικά τμήματα των ψευδαργύρων προέρχονται από υπογενείς και υπεργενείς διαδικασίες αντίστοιχα, είναι ακόμη υπό συζήτηση.



Εικόνα 3.2.1 Λατομείο Angouran, Iran. Το καφέ χρώμα αντιστοιχεί στο μη-σουλφιδικό μέταλλευμα το οποίο φιλοξενείται από ασβεστόλιθο (Maghfouri et al. 2018).



Εικόνα 3.2.2 Λατομείο υπεργενούς μεταλλεύματος σμιθσονίτη-ημιμορφίτη με κίτρινα έως πορτοκαλί-ερυθρά χρώματα οξειδίων-υδροξειδίων σιδήρου (III) στο κοιτάσμα Angouran, ΒΔ-Ιράν. Το μέταλλευμα σμιθσονίτη-ημιμορφίτη που φιλοξενείται από άγονο μάρμαρο (πάνω από μαύρη διακεκομμένη γραμμή) στηρίζεται πάνω από ένα υπόλειμμα τεράστιου μεταλλεύματος σφαλερίτη και πάνω από σερικιτικό σχιστόλιθο (κάτω από λευκή διακεκομμένη γραμμή) στον πυρήνα ενός αντικλίνου. Τα τρυπάνια στη δεύτερη χαμηλότερη αναβαθμίδα στα αριστερά μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως κλίμακα. (Borg 2015)



Εικόνα 3.2.3 Δείγμα του κοιτάσματος Angouran με σουλφίδια (σφαλερίτης) και μη-σουλφίδια (σμιθσονίτης) (Boni et al. 2007a)



Εικόνα 3.2.4 Οξείδωση γύρω από ρωγματώσεις και καρστικούς αγωγούς σε γκρι γραφιτικό μάρμαρο στο Angouran μη-σουλφιδικό κοίτασμα (Borg 2015).



Εικόνα 3.2.5 Βοτρυοειδής ροζ σμιθσονίτης σε ένα μείγμα ξενιστών δηλαδή σκούρου γκρι μαρμάρου και χαλαζιτικού-σερικιτικού σχιστόλιθου. Κοίτασμα Angouran, Ιράν. Κλίμακα 5cm (Borg 2015).



Εικόνα 3.2.6 Σκούρο-γκρι γραφιτικό μάρμαρο στο SNSZ κοίτασμα Angouran, Ιράν το οποίο αντικαθίσταται εν μέρει από στρώματα σμιθσονίτη (γκρι) και ασβεσίτη (λευκό). Το περιεχόμενο Zn του μεταλλεύματος αντικατάστασης δείχνεται από το δείκτη βαφής (Borg 2015).



Εικόνα 3.2.7 Αναβαθμίδες τραβερτίνη σε βουνό κάτω από το υπεργενές μη-σουλφιδικό κοίτασμα Angouran. (Borg 2015)

3.3 Παράδειγμα από "Άλλες"-Skorpion (Namibia)

Το μη-σουλφιδικό κοίτασμα ψευδαργύρου Skorpion βρίσκεται περίπου 40χλμ βόρεια του ποταμού Orange River στη νοτιότερη έρημο Namib, Ναμίμπια. Είναι το 8^ο μεγαλύτερο ορυχείο Zn στον κόσμο και βρίσκεται εντός της ζώνης Port Nolloth, στη λεγόμενη «Sperrgebiet». Η μεταλλοφορία είναι ένα σχεδόν πλήρως διαβρωμένο ρηχό κοίτασμα

(Εικ.3.3.1), κυρίως αποτελούμενο από δευτερεύοντα ορυκτά Zn συμπεριλαμβανομένων ανθρακικών, οξειδίων, φωσφορικών και πυριτικών ορυκτών. Το ορυχείο άρχισε τον Οκτώβριο του 2001 με την απογύμνωση της υπερκείμενης επιφάνειας και την αποκάλυψη του υποκείμενου μεταλλεύματος (Εικ.3.3.2). Τα Νεοπροτεροζωικά πετρώματα-ξενιστές του κοιτάσματος Skorpion είναι μέρος μίας ηφαίστειο-ιζηματογενούς ακολουθίας πετρωμάτων μέσα στη ζώνη Gariep. Η αλληλουχία αυτή επηρεάστηκε από την ανώτερη πρασινοσχιστολιθική / κατώτερη αμφιβολιτική μεταμόρφωση καθώς και από την πολύπλοκη παραμόρφωση, η οποία οδήγησε σε αναδίπλωση και εντατική ώθηση κατά τη διάρκεια της Παναφρικανικής ορογένεσης (περίπου 550-545 Ma). Αυτό το γεγονός ακολουθήθηκε από χαμηλής θερμοκρασίας παραμόρφωση, ανύψωση, ρηγμάτωση και επιφανειακή διάβρωση ως αποτέλεσμα της οποίας σχηματίστηκε το υπεργενές κοίτασμα ψευδαργύρου στο Skorpion (Borg et al. 2003, Kärner 2006).

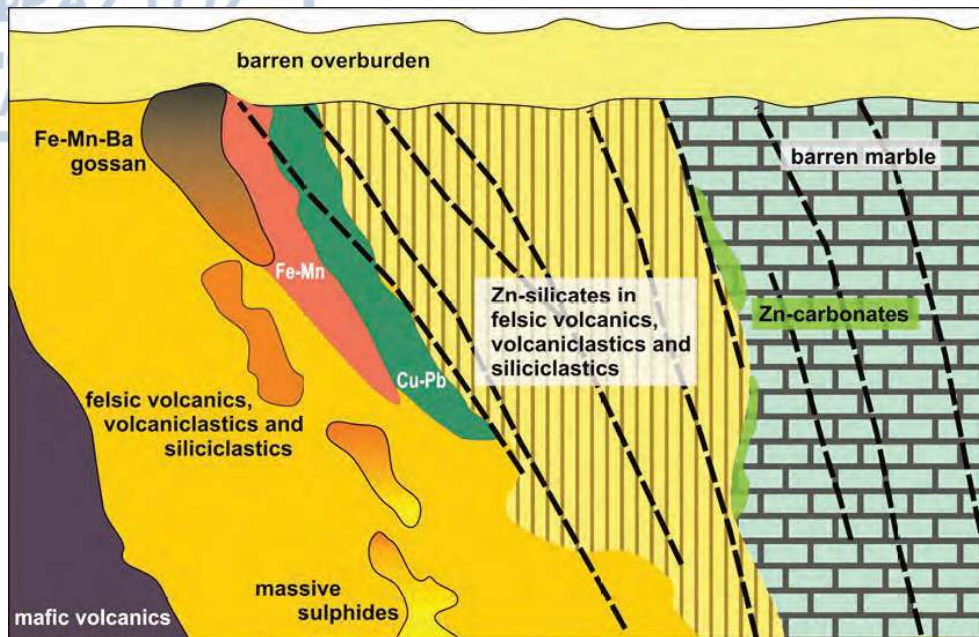
Η υπεργενής γένεση του κοιτάσματος Skorpion περιλάμβανε αρχικά την οξείδωση του σουλφιδικού πρωτογενούς μεταλλεύματος από μετεωρικά υγρά. Η οξείδωση έφτασε ιδιαίτερα βαθιά (δηλ. τουλάχιστον 600 μέτρα) λόγω ενός συστήματος ρηγμάτωσης (Borg 2009). Τα όξινα, μεταλλικά υπεργενή υγρά διηθήθηκαν αργά μέσω των ρωγματομένων πυριτικών πετρωμάτων-ξενιστών. Τα μικρο-θραύσματα επέτρεψαν τη μετανάστευση των μεταλλοφόρων υπεργενών υγρών και ένα μεγάλο χρόνο παραμονής τους. Επομένως, η αλληλεπίδραση του ρευστού με το πέτρωμα-ξενιστή ήταν πολύ έντονη και τα όξινα υγρά αντέδρασαν ιδιαίτερα με τον άστριο και τον μαρμαρυγία του ξενιστή, μετατρέποντας αυτά τα ορυκτά σε σωσονίτη και δευτερεύον ημιμορφίτη. Το υπεργενές κοίτασμα είχε διαβρωθεί εν μέρει μηχανικά και στη συνέχεια καλύφθηκε από νέες έως πρόσφατες άγονες επικαλύψεις. Η διάλυση του αστρίου και του μαρμαρυγία ήταν τόσο έντονη με αποτέλεσμα τοπικά ηφαιστειοκλαστικά αρκοζικά πετρώματα να παρουσιάζουν καρστικά χαρακτηριστικά. Το διοξείδιο του πυριτίου από τη διάσπαση αυτών των πυριτικών ορυκτών αποτίθεται ως πυριτικό gel χαμηλής θερμοκρασίας και δημιουργεί έναν ιδιαίτερο τύπο τροποποίησης σε κενά και κοιλότητες στο Skorpion (Εικ.3.3.3). Πολύ μικρές ποσότητες ασβεστιτικού τσιμέντου και τοπικών ασβεστολιθικών φακών είναι κατάλληλες για τον δευτερεύοντα σχηματισμό του σμιθσονίτη.

Οι ζώνες του μεταλλεύματος του Scorpion είναι: i) μια εξέχουσα όχρα έως μαύρη σκουριασμένη, πλούσια σε οξείδια-υδροξείδια σιδήρου (III) και οξείδια-υδροξείδια μαγγανίου (IV) ζώνη ii) μια εμφανώς πράσινη-μαύρη πλούσια σε χαλκό ζώνη με διάφορα Cu-δευτερογενή ορυκτά όπως φαίνεται στην εικόνα 3.3.4 και οξείδια-υδροξείδια μαγγανίου (IV) iii) μια ασυνήθιστα πλούσια σε μόλυβδο ζώνη με κερουσίτη και iv) τέλος το κατάλληλο

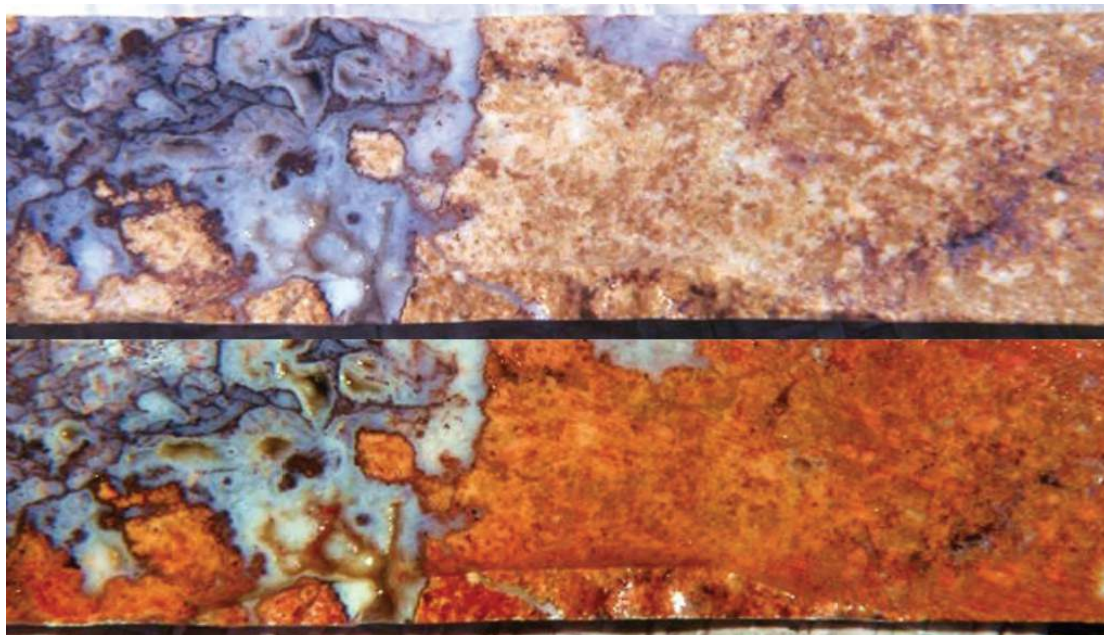
κοίτασμα ψευδαργύρου με σωσονίτη, ημιμορφίτη, σμιθσονίτη, σχολζίτη και ταρμπουτίτη (Εικ.3.3.5). Το κοίτασμα περιέχεται σχεδόν αποκλειστικά εντός των πυριτικών πετρωμάτων και όπως φαίνεται στην εικόνα 3.3.2 το γειτονικό μάρμαρο είναι άγονο εκτός από μια πολύ στενή ζώνη σμιθσονίτη στην ρηγματωμένη και καρστικοποιημένη επαφή μεταξύ των δύο λιθότυπων. Τα ρευστά υπεργενούς μεταλλεύματος έχουν εξουδετερωθεί με τη διάσπαση του αστρίου, του μαρμαρυγία και του δευτερεύον ανθρακικού, έχοντας αντίκτυπο στο υγρό το οποίο απεμπλουτίζεται από μέταλλα με τη μετατροπή αυτών των πυριτικών ορυκτών σε Ζη-σμεκτίτη (δηλ. σωσονίτη). Κατά συνέπεια, το προηγούμενο υγρό υπεργενούς μεταλλεύματος ήταν άγονο και αδρανοποιημένο όταν έφτασε στο μάρμαρο. Η αδιαπέραστη μαρμάρινη μονάδα λειτούργησε με αυτόν τον τρόπο ως υδρολογικός φραγμός και εμπόδισε το υπεργενές υγρό να μεταναστεύσει περαιτέρω.



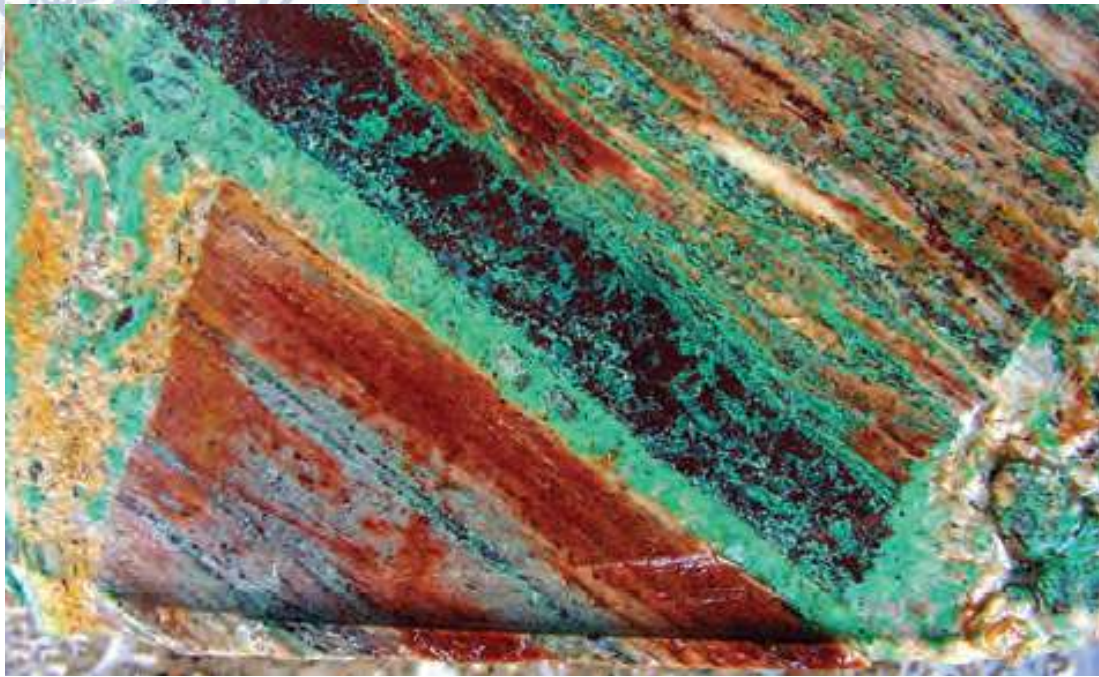
Εικόνα 3.3.1 Λατομείο Skorpion (Arfè 2018).



Εικόνα 3.3.2 Σχηματική διατομή του κοιτάσματος Scorpion (Borg 2015).



Εικόνα 3.3.3 Εικόνες από καρότα γεώτρησης στο Scorpion. Ο άστριος και ο μαρμαρυγίας του ξενιστή αντικαταστάθηκαν από σωσονίτη αφήνοντας την περίσσεια διοξειδίου του πυριτίου ως χαμηλής T οπάλιο (πυρήνας καρότου=47,5mm) (Borg 2015).



Εικόνα 3.3.4 Λατυποπαγής ναλοκλαστίτες με στρώματα οξειδίων-υδροξειδίων Fe(III) που περιβάλλονται από μαλαχίτη. Ζώνη Cu (πυρήνας=47,5mm) (Borg 2015).



Εικόνα 3.3.5 Καρστική διάλυση λατυποπαγούς. Ο σωσονίτης έχει αντικαταστήσει τον άστριο και τον μαρμαρυγία. Το λευκό χρώμα γύρω από τους λατυποπαγής κλάστες είναι σχολζίτης και τα κενά στα λατυποπαγή γεμίζουν με μαύρο χαλκοφανή και πράσινο ταρμπουνίτη. Η κλίμακα είναι 5 cm (Borg 2015).

- Aide, M.T., and Aide, C. (2012) Rare earth elements: their importance in understanding soil genesis. ISRN Soil Science 2012.
- Aoudjit, H., Robert, M., Elsass, F., Curmi, P. (1995) Detailed study of smectite genesis in granitic saprolites by analytical electron microscopy. *Clay Minerals*, 30, 135-148.
- Appelo, C.A.J., Postma, D. (2005) *Geochemistry, Groundwater and Pollution*. Balkema, Amsterdam. 536 pp.
- Arfè, G. (2018) Genesis of supergene nonsulfide zinc mineralizations in the Bongará (Peru) and Skorpion-Rosh Pinah (Namibia) areas, 266 p. Ph.D. thesis, Università Federico II, Napoli Italy.
- Arfè, G., Mondillo, N., Boni, M., Balassone, G., Joachimski, M., Mormone, A., Di Palma, T. (2017b) The karst-hosted Mina Grande nonsulfide zinc deposit, Bongará district (Amazonas region, Peru). *Economic Geology*, 112, 1089-1110.
- Arfè, G., Mondillo, N., Boni, M., Joachimski, M., Balassone, G., Mormone, A., Santoro L., Castro Medrano E. The Cristal Zn prospect (Amazonas region, Northern Peru). Part II: An example of supergene zinc enrichments in tropical areas. *Ore Geology Reviews*, (In press).
- Bennetts, D.A., Webb, J.A., Stone, D.J.M., Hill, D.M. (2006) Understanding the salinisation process for groundwater in an area of south-eastern Australia, using hydrochemical and isotopic evidence. *Journal of Hydrology*, 323, 178-192.
- Boni, M. and Large, D. (2003) Nonsulfide zinc mineralization in Europe: An overview. *Econ. Geol.*, 98, 715– 729.
- Boni, M., Terracciano, R., Evans, N., Laukamp, C., Schneider, J. and Bechstädt, T. (2007) Genesis of vanadium ores in the Otavi Mountainland (Namibia). *Economic Geology*, 102, 441-469.
- Boni, M., Gilg, H.A., Balassone, G., Schneider, J., Allen, C.R., Moore, F. (2007a) Hypogene Zn carbonate ores in the Angouran deposit, NW Iran. *Miner. Depos.* 42, 799–820.
- Boni, M., and Mondillo, N. (2015) The "Calamines" and the "Others": the great family of supergene nonsulfide zinc ores. *Ore Geology Reviews*, 67, 208-233.
- Borchardt, G. (1989) *Smectites: Madison, USA*, Soil Science Society of America Special Publication, 1, 675-727.

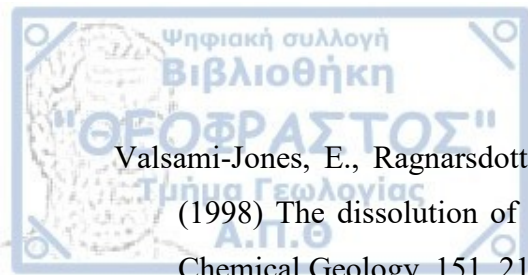
- Borg, G., Kärner, K., Buxton, M., Armstrong, R., Merwe, S.W. (2003) Geology of the Skorpion supergene Zn deposit, southern Namibia. *Economic Geology*, 98, 749-771.
- Borg G. (2005) Geological and economical significance of supergene nonsulphide zinc deposits in Iran and their exploration potential. In: Geological Survey of Iran (ed) *Mining and Sustainable Development*. 20th World Mining Congress, Tehran, Iran, 385-390.
- Borg, G. (2009) The influence of fault structures on the genesis of supergene zinc deposits. *Society of Economic Geologists, Special Publication 14*, 121-132.
- Borg, G. (2015) A Review of Supergene Nonnon- Zinc (SNSZ) Deposits - the 2014 Update, in Archibald S.M. and Piercey S.J. (Eds.). *Current Perspectives of Zinc Deposits*. Irish Association for Economic Geology, Dublin, 123-147.
- Chávez, W. X. Jr. (2000) Supergene oxidation of copper deposits: Zoning and distribution of copper oxide minerals. *Soc. Econ. Geol. Newsl.*, 41, 1, 10– 21.
- Choulet, F., Charles, N., Barbanson, L., Branquet, Y., Sizaret, S., Ennaciri, A., Badra, L., Chen, Y., (2013) Non-sulfide zinc deposits of the Moroccan High Atlas: multi-scale characterization and origin. *Ore Geol. Rev.* 56, 115–140.
- Coppola, V., Boni, M., Gilg, H.A., Balassone, G., Dejonghe, L. (2008) The “calamine” nonsulfide Zn-Pb deposits of Belgium: Petrographical, mineralogical and geochemical characterization. *Ore Geology Reviews*, 33, 187-210.
- Daliran F, Borg G. (2003) A preliminary appraisal of the non-sulphide zinc deposit of Angouran, North- West Iran. In: Eliopoulos, D.G. et al. (eds.) *Mineral Exploration and Sustainable Development*, Vol. 1, 65-68, Millpress, Rotterdam.
- Daliran F, Borg G, Armstrong R, Walther J, Vennemann T, Friese K, Sadeghi M, Woodhead J. D. (2009) Nonsulphide Zinc Deposits, Iran – The Hypogene Emplacement and Supergene Modification History of the Angouran Zinc Deposit, NW-Iran. *Berichte zur Lagerstätten- und Rohstoffforschung*, 57, Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (BGR), Hannover, 75 p.
- Domènech, C., De Pablo, J., Ayora, C. (2002) Oxidative dissolution of pyritic sludge from the Aznalcóllar mine (SW Spain). *Chemical Geology* 190, 339–353.
- Dzombak D A, Morel F M M (1990) *Surface Complexation Modeling, Hydrous Ferric Oxide*. 393 p., Wiley & Sons, New York.
- Emmons, S.F. (1901) The secondary enrichment of ore-deposits. *Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers*, 30, 177-216.

- Galán, E. (2006) Genesis of clay minerals, in Bergaya, F., Theng, B.K.G., Lagaly, G., (Eds.). Developments in clay science: handbook of clay science. Elsevier, Oxford, 1, 1129-1162.
- Gerrard, A.J. (1994) Weathering of granitic rocks: Environment and clay mineral formation, in Robinson, D.A. and Williams, R.B.G., (Eds.). Rock weathering and landform evolution. John Wiley & Sons, 3-20.
- Ghazban, F., McNutt, R.H., Schwarcz, H.P. (1994) Genesis of sediment-hosted Zn-Pb-Ba deposits in the Irankuh district, Esfahan area, west central Iran. Economic Geology, 89, 1262-1278.
- Gilg HA, Krüger Y, Stoller P, Frenz M, Boni M (2007) Geothermometry of oxidized Zn-Pb ores: oxygen isotope systematics and a new femto-second laser technique on monophasic fluid inclusions. Geochim. Cosmochim. Acta 71, Suppl.1, A324 (abstract).
- Gilg H A, Boni M, Hochleitner R, Struck U (2008) Stable isotope geochemistry of carbonate minerals in supergene oxidation zones of Pb-Zn deposits. Ore Geol. Rev., 33, 117-133.
- Gnoinski, J. (2007) Skorpion Zinc: optimization and innovation. J. S. Afr. Inst. Min. Metall. 107, 657-662.
- Goyne, K.W., Brantley, S.L., Chorover, J. (2010) Rare earth element release from phosphate minerals in the presence of organic acids. Chemical Geology, 278 (1), 1-14.
- Grodner M (2010) The Hakkari zinc oxide project, Turkey. Abstract Volume Zinc 2010. Irish Association for Economic Geology, 23-26.
- Harder, H. (1977) Clay mineral formation under lateritic weathering conditions. Clay Minerals, 12, 169-180.
- Herbert, R.B. (1999) Sulphide oxidation in mine waste deposits, a review with emphasis on dysoxic weathering. Mitigation of the environmental impact from mining waste (MiMi). MiMi Print, Luleå, Sweden.
- Heyl A.V, and Bozior, C.N. (1962) Oxidized zinc deposits of the United States, Part 1. General Geology: US Geological Survey Bulletin, 1135A, 52 p.
- Higashi, S., Miki, K., Komarneni, S. (2002) Hydrothermal synthesis of Zn-smectite. Clays and Clay Minerals, 50, 299-305.
- 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.
- Houtum-Schindler A (1881) Neue Angaben über die Mineralreichthümer Persiens und über die Gegend westlich von Zendjan. Jb Kaiserl. Kgl. Geol. Reichsanstalt, 31, 169-190.

- Imasuen, O.I., Tazaki, K., Fyfe, W.S., Kohyama, N. (1989) Experimental transformations of kaolinite to smectite: *Applied Clay Sciences*, 4, 27-41.
- Kärner, K. (2006) The metallogenesis of the Skorpion Non-sulphide Zinc Deposit, Namibia. Unpublished Ph.D. Thesis, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Germany, 133 p.
- Katerinopoulos A, Zissimopoulou E (1994) Minerals of the Lavrion mines. The Greek Association of Mineral and Fossil Collectors. Athens: 304
- Katerinopoulos A., Solomos C., Voudouris P. (2005) Lavrion smithsonites: A mineralogical and mineral chemical study of their coloration. In: *Mineral Deposit Research: Meeting the Global Challenge*. Springer, Berlin, Heidelberg. https://doi.org/10.1007/3-540-27946-6_251
- Keller, W.D. (1970) Environmental aspects of clay minerals. *Journal of Sedimentary Petrology*, 40, 798-813.
- Kelly, W.C. (1958) Topical study of lead-zinc gossans: State Bureau of Mines and Mineral Resources. New Mexico Institute of Mining and Metallurgy Bulletin 46, 80 p.
- Kloprogge, T., Komarneni, S., Amonette, J. (1999) Synthesis of smectite clay minerals: A critical review. *Clays and Clay Minerals*, 47, 529-554.
- Large, D. (2001) The geology of non-sulphide zinc deposits - An overview. *Erzmetall*, 54, 264-274.
- Lindgren, W. (1913) Ore deposits. 1st edition. McGraw-Hill, 883 p.
- Maghfouri, S., Hosseinzadeh, M. R., Rajabi, A., & Choulet, F. (2018). A review of major non-sulfide zinc deposits in Iran. *Geoscience Frontiers*, 9(1), 249-272.
- Mann, A. W. and Deutscher, R. L. (1980) Solution geochemistry of lead and zinc in water containing carbonate, sulphate and chloride ions. *Chem. Geol.*, 29, 293– 311.
- Mondillo, N., Boni, M., Balassone, G., Joachimski, M., Mormone, A. (2014a) The Jabali Nonsulfide Zn-Pb-Ag Deposit, Western Yemen. *Ore Geology Reviews*, 61, 248-267.
- Mondillo, N., Boni, M., Balassone, G., Villa I.M. (2014b) The Yanque Prospect (Peru): From Polymetallic Zn-Pb Mineralization to a Nonsulfide Deposit. *Economic Geology*, 109, 1735-1762.
- Montario, M. J. (2006) Thermochronological evidence for Neogene incision of the Rio Pativilca Canyon, northern Peru. M.Sc. thesis, University of Albany, State University of New York, 155 p.

- Nagao, S., Rao, R., Killey, R., Young, J. (1998) Migration behavior of eu (III) in sandy soil in the presence of dissolved organic materials. *Radiochimica Acta*, 82 (Supplement), 205-212.
- Palmer, A.N., Palmer, M.V. (1995) Geochemistry of Capillary Seepage in Mammoth Cave. *Proceedings of the 4th Mammoth Cave Science Conference*, Mammoth Cave, KY, pp. 119–133.
- Pascua, C.S., Ohnuma, M., Matsushita, Y., Tamura, K., Yamada, H., Cuadros, J., Ye, J. (2010) Synthesis of monodisperse Zn-smectite. *Applied Clay Science*, 48, 55-59.
- Paradis, S., and Simandl. G.J. (2010) Carbonate-hosted, Nonsulphide Zn-Pb (supergene) Mineral Deposit Profile B09, in *Geological Fieldwork 2010*, British Columbia Geological Survey, Paper 2011-1, 189-194.
- Penrose, R.A.F. (1894) The superficial alteration of ore deposits. *The Journal of Geology*, 30, 288-317.
- Petit, S., Righi, D., Decarreau, A. (2008) Transformation of synthetic Zn-stevensite to Zn-talc induced by the Hofmann-Klemen effect. *Clays and Clay Minerals*, 56, 645-654.
- Pourret, O., Davranche, M., Gruau, G., Dia, A. (2007) Competition between humic acid and carbonates for rare earth elements complexation. *Journal of colloid and interface science*, 305 (1), 25-31.
- Reichert J (2007) A metallogenetic model for carbonate-hosted non-sulphide zinc deposits based on observations of Mehdi Abad and Irankuh, Central and Southwestern Iran. PhD-thesis Martin- Luther-Universität Halle-Wittenberg 152 p. - online access: <http://sundoc.bibliothek.uni-halle.de/diss-online/07/07H099/index.htm>.
- Reichert J (2009) A Geochemical Model of Supergene Carbonate-Hosted Nonsulfide Zinc Deposits. *Society of Economic Geologists Spec. Publ. No 14*, 69-76.
- Reichert J, Borg G (2008) Numerical simulation and a geochemical model of supergene carbonate-hosted non-sulphide zinc deposits. *Ore Geol. Rev.*, 33, 134-151.
- Reynolds N A, Chisnall T W, Kaewsang K, Keesaneyabutr C, Taksavas, T (2003) The Padaeng Supergene Nonsulfide Zinc Deposit, Mae Sod, Thailand. *Econ. Geol.*, 98, 773 - 785.
- Saaltink, M.W., Domènech, C., Ayora, C., Carrera, J. (2002) Modelling the oxidation of sulphides in an unsaturated soil. In: Younger, P., Robins, N.S. (Eds.), *Mine Water Hydrogeology and Geochemistry. Special Publication*, vol. 198. Geological Society, London, pp. 187–204.

- Sangameshwar S R, Barnes H L (1983) Supergene processes in zinc-lead-silver sulfide ores in carbonate rocks. *Econ. Geol.* 78, 1379-1397.
- Santana, I.V., Wall, F., Botelho, N.F. (2015) Occurrence and behaviour of monazite-(Ce) and xenotime-(Y) in detrital and saprolitic environments related to the Serra Dourada granite, Goiás/Tocantins State, Brazil: potential for REE deposits. *Journal of Geochemical Exploration*, 155, 1-13.
- Scheffer, F., Schachtschabel, P. (2002) *Lehrbuch der Bodenkunde*. Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg. 494 pp.
- Sherman, D.M. (2001) Weathering reactions and soil-groundwater chemistry. *Environmental Geochemistry*. University of Bristol, Unpubl. Lecture Notes 2001/2002, 11 p.
- Schippers, A. (2003) Long-term anaerobic microbial processes in remediated mine tailings. Mitigation of the environmental impact from mining waste (MiMi). MiMi Print, Luleå, Sweden.
- Sillitoe, R. H. (2005) Supergene oxidized and enriched porphyry copper and related deposits. In J. W Hedenquist., J. F. H. Thompson, R. J. GoldFarb and J. P. Richards (eds.), *Economic Geology 100th Anniversary Volume*, Society of Economic Geologists, Littleton, 723– 768.
- Singer, A. (1979) Palygorskite in sediments: Detrital, diagenetic and neoformed. A critical review. *Geologische Rundschau*, 68, 996-1008.
- Skarpelis, N. (2002) Geodynamics and evolution of the Miocene mineralization in the Cycladic–Pelagonian Belt, Hellenides. *Bull. Geol. Soc. Greece*, 34, 6, 2191– 2206.
- 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.
- Taylor, G.R., Day, M., Meredith, K. (2012) Soil degradation due to the destruction of crystalline kaolinite and the formation of X-ray amorphous clays accompanying ephemeral saline groundwater discharge. *Australian Journal of Earth Sciences*, 59, 135-152.
- Thornber, M.R. (1975a) Supergene alteration of sulphides. I. A chemical model based on massive nickel deposits at Kambalda, Western Australia. *Chemical Geology*, 15, 1-14.
- Thornber, M.R. (1975b) Supergene alteration of sulphides. II. A chemical study of the Kambalda nickel deposits. *Chemical Geology*, 15, 116-144.
- Tiller, K.G., and Pickering, J.G. (1974) The synthesis of zinc silicates at 20°C and atmospheric pressure. *Clays and Clay Minerals*, 22, 409-416.



- Valsami-Jones, E., Ragnarsdottir, K.V., Putnis, A., Bosbach, D., Kemp, A.J., Cressey, G. (1998) The dissolution of apatite in the presence of aqueous metal cations at pH 2-7. *Chemical Geology*, 151, 215-233.
- Vella, H. (2013) Turning dust into a commodity: ZincOx's Andrew Woollett talks zinc recycling. *Mining-technology.com*.
- Vicente-Hernández, J., Vicente, M.A., Robert, M., Goodman, B.A. (1983) Evolution des biotites en fonction des conditions d'oxydo-reduction du milieu. *Clay Minerals*, 18, 267-275.
- Williamson, M.A., Rimstidt, J.D. (1994) The kinetics and electrochemical rate-determining step of aqueous pyrite oxidation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58, 5443–5454.
- Wilson, M.J. (1987) Soil smectites and related interstratified minerals: Recent developments, in Schultz, L.G., Van Olphen, H., Mumpton, F.A., (Eds.). *Proceedings of the International Clay Conference, Denver, 1985*. Bloomington, Indiana. The Clay Minerals Society, 167-173.
- Woodward, J.C., Macklin, M.G., Lewin, J. (1994) Pedogenic weathering and relative-age dating of Quaternary alluvial sediments in the Pindus Mountains of northwest Greece, in Robinson, D.A. and Williams, R.B.G., (Eds.). *Rock weathering and landform evolution*. John Wiley & Sons, 259-283.
- Yigit O (2009) Mineral deposits of Turkey in Relation to Tethyan Metallogeny: Implications for future mineral exploration. *Econ. Geol.*, 104, 19-51.