

تشکیل کالامین در کانسار غیرسولفید روی (سرب) احمدآباد (شمال شرق بافق)

سارا امانی لاری^(۱)، ایرج رسا^(۲) و علی امیری^(۳)

۱. استادیار گروه علوم پایه، دانشگاه فرهنگیان، تهران، ایران

۲. استاد گروه زمین‌شناسی، دانشکده علوم زمین، دانشگاه شهید بهشتی، تهران، ایران

۳. استادیار گروه زمین‌شناسی، دانشگاه آزاد، واحد زرنده، ایران

تاریخ دریافت: ۹۸/۰۵/۱۶

تاریخ پذیرش: ۹۸/۰۹/۱۱

چکیده

کانسار کالامین احمدآباد در ۸۰ کیلومتری شمال شرق بافق و در بلوک پشت‌بادام قرار گرفته است. واحد دولومیتی سازند شتری به سن تریاس میانی سنگ میزبان کانسار است. کانه‌زائی اولیه به صورت سولفیدی متعلق به زمان تریاس فوقانی تا ژوراسیک و شامل گالن، اسفالریت و پیریت بوده که تحت تأثیر فازهای تکتونیکی بعدی دچار خردشدگی، بالآمدگی، هوازدگی و اکسایش شده و کانه‌زایی غیرسولفید را به وجود آورده است. کالامین، سروریت، ولفنیت و اکسید و هیدروکسیدهای آهن فراوان‌ترین کانی‌های غیرسولفید منطقه هستند. براساس مشاهدات صحرایی و کانی‌شناسی، کالامین به دو صورت جانیشینی مستقیم و جانیشینی سنگ دیواره تشکیل شده است. کالامین جانیشینی مستقیم در محل کانه‌زائی سولفیدی اولیه بوده و تنوع کانی‌شناسی بیشتری نسبت به کالامین‌های جانیشینی سنگ دیواره دارد. توجه به ویژگی‌های کانی‌شناسی کانه‌ها، می‌توان گفت محلول‌های غنی از فلز در زون غیراشباع و درون سنگ میزبان متخلخل کانه‌زائی غیرسولفید را انجام داده و نوع کانی متأثر از تغییرات فشار دی‌اکسید کربن و pH محیط بوده است. میانگین مقادیر داده‌های ایزوتوپی پایدار اکسیژن کانی هیدروزنسیت برابر با ۲۵/۵‰ است که بر این اساس، میانگین حرارت تشکیل این کانی برابر با ۲۹ درجه سانتی‌گراد به دست آمده است. آنالیزهای شیمیایی نشان داد کالامین حاصل از جانیشینی مستقیم دارای سرب و نوع حاصل از جانیشینی سنگ دیواره روی بیشتری دارد و با توجه به بالا بودن غلظت عناصر آرسنیک و کادمیوم در ترکیب ماده معدنی منطقه، توجه به مسائل زیست‌محیطی بسیار حائز اهمیت است.

واژه‌های کلیدی: کالامین، غیرسولفید روی و سرب، کانسار احمدآباد، بافق.

مقدمه

از اسمیت‌سونیت^۲، هیدروزنسیت^۳، همی‌مورفیت^۴، ساکونیت^۵ و ویلمیت^۶ می‌باشند. این کانی‌ها به‌طور ویژه با

تاریخچه استفاده از لغت کالامین به زمان روم و یونان باستان باز می‌گردد و تا به امروز نیز این اصطلاح در بین معدن‌کاران رایج است. واژه غیرسولفید نیز اصطلاح رایج برای گروهی از کانسارهایی است که ماده معدنی غالب آنها اکسیدهای روی باشد. کانسارهای کالامین عمدتاً مخلوطی

2. Smithsonite ($ZnCO_3$)

3. Hydrozincite ($Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$)

4. Hemimorphite ($Zn_4Si_2O_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$)

5. Sauconite ($(Na_{0.3}(Zn,Mg)_3(Si,Al)_4(OH)_2 \cdot nH_2O$)

6. Willemite (Zn_2SiO_4)

* نویسنده مرتبط: sara.amanilari@yahoo.com

روش مطالعه

مینرالوژی، آنالیزشیمیایی و مطالعات ایزوتوپ‌های پایدار از روش‌های معمول و مهم در مطالعات کانسارهای کالامین هستند (Boni and Mondillo, 2015). در این مطالعه به منظور بررسی کانی‌شناسی ماده معدنی، هفت مقطع صیقلی و سی و شش مقطع نازک-صیقلی در آزمایشگاه دانشگاه تربیت مدرس تهیه گردید. دوازده نمونه معدنی در شرکت کانساران بینالود مورد آنالیز XRD قرار گرفت. تعداد سه نمونه از کالامین به روش آنالیز ایزوتوپ پایدار کربن-اکسیژن و هفت نمونه از سنگ‌های کربناتی و ماده معدنی در این مطالعه به روش ICP-MS در آزمایشگاه ALS اونتاریو کانادا آنالیز شد.

کانی‌شناسی

کانی‌شناسی منطقه معدنی احمدآباد در دو دسته سولفیدی که شامل گالن، اسفالریت و پیریت و دسته غیرسولفیدی شامل کالامین (غالباً همی‌مورفیت و هیدروزنسیت)، ولفنیت، سروزیت، سلسنتین، کلسیت، فلوریت، اکسیدها و هیدروکسیدهای آهن جای می‌گیرد. کانی‌سازی به صورت پراکنده، پرکننده فضای خالی و جاننشینی قابل مشاهده است.

کانی‌شناسی سولفیدی

گالن با بافت‌های اسفنجی، پرکننده فضای خالی، توده‌ای و رگه و رگچه‌ای دیده می‌شود. این کانی متأثر از تکتونیک فعال منطقه دچار خردشدگی شده (شکل ۳A) و در طی فرآیند سوپرژن به سروزیت تبدیل گردیده است. اسفالریت در منطقه به ندرت دیده شده و غالب این کانی به کانی‌های ثانویه روی تبدیل شده است. پیریت در سطح زمین این کانی کمتر دیده شده است. در مقیاس میکروسکوپی پیریت در اشکال خودشکل، منفرد، پراکنده، رگه و رگچه‌ای است که اغلب آن‌ها به اکسید تبدیل شده و یا در حال تبدیل شدن می‌باشند (شکل ۳B). در کانسار احمدآباد کالامین به صورت ساخت‌های نواربندی (شکل ۳C و ۳D)، توده‌ای (شکل ۳E) و یا رگه‌ای حاصل از ته‌نشست در شکستگی‌های سنگ قابل مشاهده می‌باشد (شکل ۳F و ۳G). آنالیز XRD و

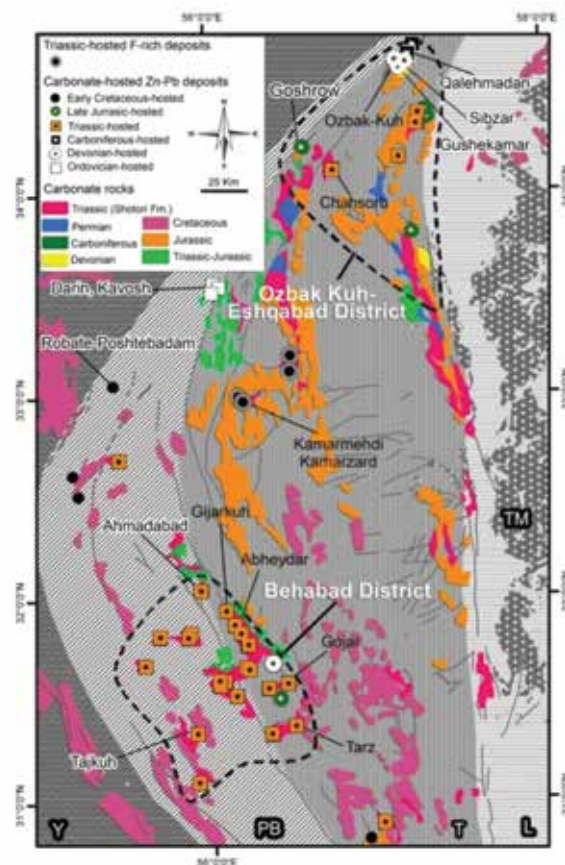
شسته شدن روی از کانسنگ سولفیدی روی (اسفالریت) ساخته می‌شوند (امیری و رسا، ۱۳۸۵؛ Large, 2001; Hitzman et al, 2003; Boni, 2005; Mondillo, 2014 امروزه با ابداع روش‌های جدید استخراج چون شستشوی اسیدی^۱، استخراج با حلال، تکنولوژی الکتروواپنینگ^۲ و همچنین در نظر گرفتن فاکتورهای محیط زیستی، ارزش کانسارهای غیرسولفیدی روی افزایش یافته است (Boni, 2005). وجود بیش از ۶۰۰ کانسار و نشانه معدنی روی و سرب شناخته شده که برخی از آن‌ها مانند مهدی‌آباد و انگوران، در کشورمان که جزء بزرگترین و شناخته‌شده‌ترین کانسارهای سرب و روی جهان قرار گرفته‌اند، بر اهمیت مطالعه این نوع کانسارها افزوده است (قربانی، ۱۳۸۱). این مقاله با استفاده از داده‌های حاصل از مشاهدات صحرایی، مطالعات میکروسکوپی و آنالیزهای ژئوشیمیایی چگونگی تشکیل ماده معدنی کالامین در کانسار احمدآباد که یکی از کانسارهای غیرسولفیدی سرب و روی در بلوک پشت‌بادام است را مورد بررسی قرار می‌دهد.

جایگاه زمین‌شناسی منطقه مورد مطالعه

کانسار سرب و روی احمدآباد با طول جغرافیایی ۳۰° ۵۳' ۵۵" تا ۳۰° ۵۴' ۵۵" شرقی و عرض جغرافیایی ۳۱° ۵۷' ۰۰" تا ۳۱° ۱۵' ۱۵" شمالی در واحد دولومیتی سازند شتری به سن تریاس در بلوک پشت‌بادام (شکل ۱) و زون ایران مرکزی قرار گرفته است. وجود رخنمون‌های دگرگونی منسوب به زمان پیرکامبرین از مشخصات اصلی بلوک پشت‌بادام است. سنگ‌های آتش‌فشانی، آتش‌فشانی-رسوبی و آذرآواری به همراه مرمهرهای آهکی و دولومیتی، مهم‌ترین نوع این رخنمون‌ها را تشکیل می‌دهند (آقناباتی، ۱۳۸۹). قدمت معدنکاری در منطقه‌ی احمدآباد به بیش از ۲۰۰۰ سال می‌رسد (امیری، ۱۳۸۶) و بیشتر شامل حفره‌های استخراجی می‌شود (شکل ۲A) کارهای جدید معدنی مربوط به اوایل دهه ۱۳۲۰ بوده و شامل کارهای اکتشافی، استخراجی به صورت حفر تونل و ترانشه‌های اکتشافی-استخراجی است (شکل ۲B).

1. Solvent extraction, SX

2. Electro winning (EW)



شکل ۱. موقعیت کمر بند فلز زایی سرب و روی کوه بنان-بهاباد در بلوک پشت بادام، موقعیت کانسار احمدآباد در این کمر بند مشخص شده است؛ اقتباس از (Rajabi et al., 2013). توضیحات: Y: بلوک یزد، PB: بلوک پشت بادام، T: بلوک طیس، L: بلوک لوت



شکل ۲. دهانه‌ی یکی از حفرات استخراجی قدیمی، (B) دهانه ورودی یکی از تونل‌های اکتشافی جدید کانسار احمدآباد

فراوان‌ترین اکسید آهن منطقه است و هیدروکسیدهای آهن بیشتر شامل گوتیت و لیمونیت می‌باشد. این کانی‌ها در مقادیر بسیار فراوان با کانسنگ دیده می‌شوند. ولفنیت، بیشترین فراوانی این کانی در مناطق تجمع اکسیدها و هیدروکسیدهای آهن است. کانی ولفنیت در نمونه دستی به صورت پولک‌های شفاف عسلی رنگ با ابعاد متغیر است

نمونه‌های میکروسکوپی حاکی از فراوانی همی مورفیت و هیدروزنسیت در منطقه است. نتایج آنالیز شیمیایی ICP-MS حاکی از عیار بیش از ۳۰ درصد عنصر روی در نمونه کالامین منطقه احمدآباد است. سروزیت به رنگ قهوه‌ای در مجاورت بقایای گالن، اکسید و هیدروکسیدهای آهن و سلسنتین یافت می‌شود (شکل ۳H). هماتیت

فرآیندهای کلیدی شکل‌گیری کانسارهای غیرسولفید سرب و روی

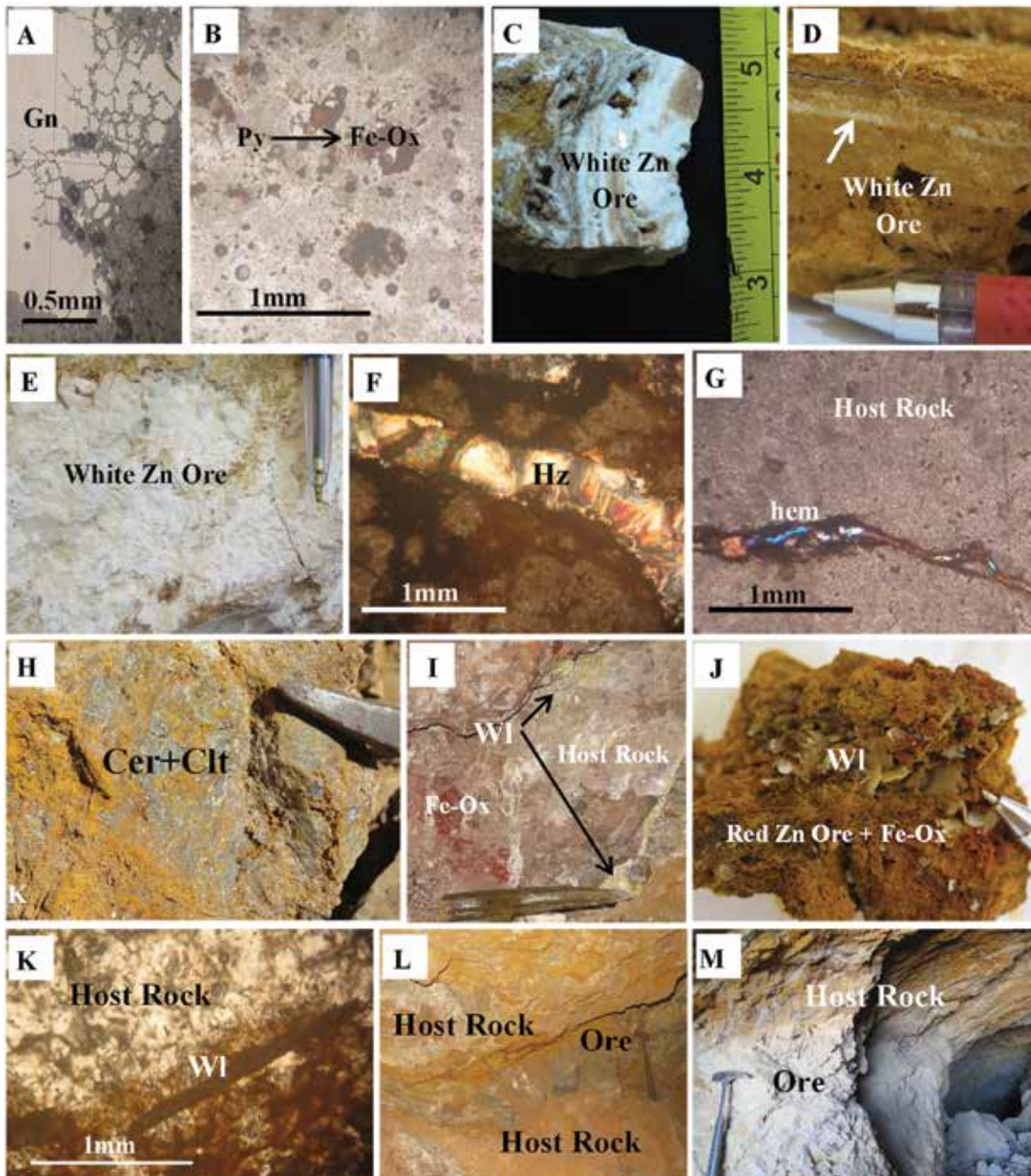
مهم‌ترین فرآیندهای مرتبط با تشکیل کانسارهای غیرسولفیدی سرب و روی، اکسیداسیون کانی‌های سولفیدی اولیه پیریت، اسفالریت و گالن است. آهن موجود در اسفالریت، پیریت و گالن حاضر در این کانسارها نیز بسیار مستعد اکسیداسیون می‌باشد (Bladh, 1982; Boyle, 1994). محلول‌های سولفات تولید شده با pH پایین، توانایی انتقال فلزات را دارند. در این میان نقش اکسیداسیون پیریت و هیدراته شدن آهن فریک در مهیا کردن زمینه تشکیل این نوع کانسارها بسیار مهم است (Herbert, 1999).

اسیدهای حاصله می‌توانند با کانی‌های کربناتی واکنش دهند. از این میان کلسیت و دولومیت مهم‌ترین کانی‌ها برای خنثی‌سازی اسیدها می‌باشند، زیرا هر دو کانی در کانسارهای سرب و روی با سنگ میزبان کربناته بسیار فراوان هستند. در برخی از کانسارها با سنگ میزبان ماسه‌سنگی (آرکوز متارنایت) مانند Skorpion در نامبیا، کانی‌های فلدسپار و میکا، عامل مهم در خنثی‌سازی هستند. حاصل آن تشکیل کانسار غیرسولفیدی با مقادیر زیاد کانی ساکونیت (رس اسمکتیت غنی از روی) است (Borg et al., 2003). این کانی از اصلی‌ترین کانه‌ها در کانسار Skorpion می‌باشد (Borchard, 1989). در طی فرآیند خنثی‌سازی یون H^+ ، کانی‌های کربناتی مصرف شده و در اثر انحلال کانی‌های کربناته کاتیون‌های Ca^{+2} و Mg^{+2} و یون بی‌کربنات به صورت محلول در می‌آیند. این کاتیون‌ها و یون بی‌کربنات با یون‌های فلزی مانند Zn^{+2} ، Pb^{+2} ، Mn^{+2} و Cd^{+2} پیوند داده و کانی‌های کربناتی ثانویه را رسوب می‌دهد. عنصر روی در محیط اکسیدان و شرایط اسیدی و درجه حرارت ۲۵ تا ۶۰ درجه سانتی‌گراد، به صورت Zn^{+2} در محلول باقی می‌ماند (Sangeshwar and Barnes, 1983). در کانسارهای روی-سرب، عنصر روی قابلیت تحرک بیشتری نسبت به سرب دارد. این موجب مهاجرت آن به بخش‌هایی از توده اصلی سولفید می‌شود. در مقابل، سرب نسبتاً کم‌تحرک است و گالن در توده اصلی سولفید به صورت کربنات جانشین می‌شود. مسیرهای عبور

و با همه‌ی کانه‌های غیرسولفید منطقه مورد مطالعه قابل مشاهده می‌باشد (شکل ۳I و ۳J). این کانی علاوه بر نمونه‌های دستی در مقاطع میکروسکوپی نیز در محل تجمع اکسیدها و هیدروکسیدهای آهن بیشترین فراوانی را نشان می‌دهد (شکل ۳K).

کانسار سرب و روی غیرسولفیدی احمدآباد

در کانسار احمدآباد غالب ماده معدنی سولفیدی اولیه تحت تأثیر هوازدگی و فرسایش به کانی‌های ثانویه تبدیل شده است. با توجه به مشاهدات صحرایی صورت گرفته به نظر می‌رسد کانه‌زائی سولفیدی اولیه کم‌عمق بوده و در اعماق بیشتر ادامه نداشته باشد. این نوع منطقه‌بندی در کانسار احمدآباد بیانگر تشکیل کانسارهای غیرسولفیدی از جانیشینی کانسنگ سولفیدی است. کربنات‌های سرب در محل اولیه کانسنگ سولفیدی اولیه و کربنات‌های روی علاوه بر محل اولیه کانسنگ سولفیدی و با فاصله از آن و به صورت جانیشینی سنگ دیواره نیز قابل مشاهده هستند. کانسنگ حاصل از رسوب‌گذاری دوباره فلزات به صورت جانیشینی سنگ دیواره، کانی‌شناسی ساده‌تری نسبت به کانسارهای جانیشینی مستقیم دارند. کانسنگ‌های حاصل از جانیشینی سنگ دیواره در کانسار احمدآباد به طور غالب شامل کالامین، ولفنیت و اکسیدها و هیدروکسیدهای آهن است؛ در حالی که کانی‌شناسی کانسارهای نوع جانیشینی مستقیم از اکسیدها و هیدروکسیدهای آهن، سروزیت، سلسیتین، ولفنیت، گالن، کلسیت و فلوریت تشکیل شده و به رنگ قرمز و قهوه‌ای قابل مشاهده است (شکل ۳L). کانسنگ جانیشینی سنگ دیواره به رنگ سفید و به صورت توده‌ای و نواربندی (کمتر) دیده می‌شود (شکل ۳M). به دلیل غنی بودن کانسنگ سولفیدی اولیه از عناصر آهن، رنگ غالب کانسنگ‌های جانیشینی مستقیم متمایل به قهوه‌ای تا نارنجی است. کانسارهایی مانند Reocin (اسپانیا) و Sierra Mojada (مکزیک) نیز از جمله کانسارهای سرب و روی غیرسولفیدی هستند که از طریق جانیشینی مستقیم و جانیشینی سنگ دیواره تشکیل شده‌اند و از این نظر مشابه کانسار احمدآباد می‌باشند (Mondillo, 2014).



شکل ۳. A) خردشدگی گالن در اثر فعالیت‌های تکتونیکی منطقه؛ B) تبدیل‌شدگی پیریت به کانی‌های اکسیدی و هیدروکسیدی آهن؛ C و D) نواربندی کالامین روشن، E) کالامین سفید توده‌ای؛ F) پرشدگی درز و شکاف سنگ‌میزبان توسط کانی هیدروزنسیت، نور (G؛ XP؛ کانی همی مورفیت به صورت شکافه‌پرکن در متن سنگ‌میزبان دولومیتی، نور (H؛ XP؛ کانی سروزیت همراه با سلسنتین در ماده معدنی کالامین در محل توده‌ی سولفیدی اولیه؛ I) ولفنیت در محل تجمع اکسیدها و هیدروکسیدهای آهن؛ J) کالامین قرمز به همراه اکسیدها و هیدروکسیدهای آهن و پولک‌های عسلی‌رنگ ولفنیت؛ K) تجمع ولفنیت در محل فراوانی اکسیدها و هیدروکسیدهای آهن در مقطع میکروسکوپی سنگ‌میزبان، نور (L؛ PPI؛ کالامین قرمز جانشینی مستقیم در محل کانسار سولفیدی اولیه؛ M) کالامین سفید رنگ توده‌ای حاصل جانشینی سنگ دیواره در کانسار احمدآباد که با فاصله از محل کانسار سولفیدی اولیه قرار گرفته است؛ WI: ولفنیت، Fe-Ox: اکسیدهای آهن، Cer: سروزیت، Cel: سلسنتین، Hz: هیدروزنسیت، hem: همی مورفیت، Gn: گالن، py: پیریت. (علایم اختصاری کانی‌ها از ویتنی و اوانز (Whitney and Evans, 2010) و Mondillo (2014)

سیال توسط لیتولوژی و ساختار سنگ میزبان و شرایط هوازگی کنترل می‌شود (Mondillo, 2014). کانسارهای غیرسولفید با سنگ میزبان کربناته با نفوذپذیری پایین و کم بودن شکستگی مهم شناخته می‌شوند. اکسیداسیون این نوع سنگ‌ها به‌کندی انجام می‌پذیرد. تحت این شرایط کانسارهای سوپرژن به‌طور محدود در توده سولفیدی در طی تحرک آرام محلول‌ها شکل می‌گیرند (Mondillo, 2014). در سکانس‌های حاوی سنگ‌های سیلیسی، حرکت محلول‌ها تابع نفوذپذیری واحدهای کلاستیک و افق کانه‌دار می‌باشد (Mondillo, 2014). تاریخچه اقلیم و تحولات مورفولوژی، می‌تواند سر نخ جهت انتقال فلزات باشد. برخلاف کانسارهای اکسید مس که مشخصاً در اقلیم خشک تا نیمه‌خشک تشکیل می‌شوند، کانسارهای روی سوپرژن هم در محیط خشک و هم مرطوب قابل پی‌جویی می‌باشند. هر چند بسیاری از کانسارهای غیرسولفیدی روی در اقلیم نیمه‌خشک تشکیل شده‌اند (Reichert and Borg, 2008). در اقلیم‌های خشک و نیمه‌خشک، بالآمدگی تکتونیکی باعث پایین آمدن سطح آب زیرزمینی می‌شود. این امر باعث انتقال کامل روی از توده سولفیدی می‌شود. چنین شرایطی جهت تشکیل کانسارهای عیار بالا جانشین شده در سنگ میزبان بسیار ایده‌آل است. اقلیم پرباران، باعث کامل شدن جریان‌ات آب‌های زیرزمینی می‌شود و در نتیجه سیالات غنی از روی پراکنده می‌شوند. بالآمدگی، بارندگی شدید و تناوب فرسایش شدید عوامل مهم در تشکیل سیالات سوپرژن روی‌دار هستند (Hitzman et al., 2003; Reichert and Borg, 2008). ظرفیت بافری و نفوذپذیری بالای سولفید، باعث انتقال روی از توده معدنی سولفیدی می‌شود، چیزی که در بسیاری کانسارهای نوع MVT با سنگ میزبان کربناتی رایج است (Mondillo, 2014). فراوانی باطله‌های کربناتی و مقادیر بالای سولفید، باعث دورسازی عنصر روی از توده سولفیدی و تشکیل کانسارهای جانیشینی در سنگ دیواره می‌شود. این یک تله ژئوشیمیایی در زیر مسیر جریان سیالات به‌وجود می‌آورد (Hitzman et al., 2003). اختلاف در میزان تحرک فلزات، باعث تولید مخلوطی از کانه‌های فلزی می‌شود. کانسارهای روی جانشین شده در

سنگ دیواره معمولاً توسط دو زون معدنی قرمز و زرد روی مشخص می‌شود (Richert and Borg, 2008). زون‌های تشکیل شده به‌صورت مانته‌های قرمز و زرد (شکل ۴A) و توده سفید کالامین (۴B) در کانسار احمدآباد به‌خوبی قابل شناسایی هستند. در مرحله دوم، فلز روی در طی فرآیند جانیشینی سنگ دیواره در فاصله بیشتری متمرکز می‌شود. همی‌مورفیت کانی فراوان غیرسولفید روی در کانسار احمدآباد است. مقدار فراوانی تشکیل همی‌مورفیت و دیگر سیلیکات‌های روی، وابسته به مقدار سیلیس موجود در محیط می‌باشد، بنابراین بررسی رفتار ژئوشیمیایی سیالات حاوی سیلیس ضرورت دارد. افزایش میزان انحلال فازهای سیلیس و تبدیل کوارتز به سیلیکای آمورف جهت فراهم آوردن زمینه لازم و تشکیل همی‌مورفیت بسیار اهمیت دارد (Dove and Rimstid, 1994). اسیدسیلیستیک ($\text{H}_4\text{SiO}_4(\text{aq})$)، یک اسید ضعیف است که در $\text{pH}=5$ تفکیک می‌شود (Dove and Rimstid, 1994). میزان و توانایی انحلال سیلیس در آب، محدود و آرام است؛ بنابراین مقدار سیلیس موجود در آب‌های طبیعی جهت تشکیل مقادیر زیاد کانی همی‌مورفیت کافی نیست. در محلول‌ها، اوپال فاز غالب سیلیس بوده و سیلیس کریستالین بخش کمی از ترکیب سیلیس را به خود اختصاص داده است (Reichert and Borg, 2008). همی‌مورفیت در مقایسه با کربنات‌های روی در فشار دی‌اکسیدکربن اتمسفر انحلال کمتری داشته و این کانی در $\text{pH}<7$ پایدار است (McPhile et al., 2003; Ingwersen, 1990; Takahashi, 1960). در این صورت همی‌مورفیت باید زودتر از کانی‌های غیرسولفیدی روی تشکیل شود؛ اما آنچه از شکل ۵ مشخص است، نزدیکی میدان پایداری همی‌مورفیت و هیدروزنسیت بوده، به‌طوری‌که این دو با تغییرات جزئی $\text{P}_{(\text{CO}_2)}$ و تغییر در ترکیب کانی‌های در حال تعادل با سیالات می‌توانند جابه‌جا شوند. این تغییرات منجر به جانیشینی همی‌مورفیت توسط هیدروزنسیت می‌شود (Takahashi, 1960). ویلمیت (Zn_2SiO_4)، در شرایط اکسیداسیون درجه حرارت پایین از سولفید روی در محیط‌های هیپوژن و سوپرژن تولید می‌شود (Takahashi, 1960). در شرایط سوپرژن،

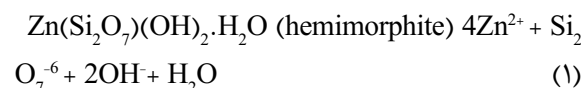
سیال توسط لیتولوژی و ساختار سنگ میزبان و شرایط هوازگی کنترل می‌شود (Mondillo, 2014). کانسارهای غیرسولفید با سنگ میزبان کربناته با نفوذپذیری پایین و کم بودن شکستگی مهم شناخته می‌شوند. اکسیداسیون این نوع سنگ‌ها به‌کندی انجام می‌پذیرد. تحت این شرایط کانسارهای سوپرژن به‌طور محدود در توده سولفیدی در طی تحرک آرام محلول‌ها شکل می‌گیرند (Mondillo, 2014). در سکانس‌های حاوی سنگ‌های سیلیسی، حرکت محلول‌ها تابع نفوذپذیری واحدهای کلاستیک و افق کانه‌دار می‌باشد (Mondillo, 2014). تاریخچه اقلیم و تحولات مورفولوژی، می‌تواند سر نخ جهت انتقال فلزات باشد. برخلاف کانسارهای اکسید مس که مشخصاً در اقلیم خشک تا نیمه‌خشک تشکیل می‌شوند، کانسارهای روی سوپرژن هم در محیط خشک و هم مرطوب قابل پی‌جویی می‌باشند. هر چند بسیاری از کانسارهای غیرسولفیدی روی در اقلیم نیمه‌خشک تشکیل شده‌اند (Reichert and Borg, 2008). در اقلیم‌های خشک و نیمه‌خشک، بالآمدگی تکتونیکی باعث پایین آمدن سطح آب زیرزمینی می‌شود. این امر باعث انتقال کامل روی از توده سولفیدی می‌شود. چنین شرایطی جهت تشکیل کانسارهای عیار بالا جانشین شده در سنگ میزبان بسیار ایده‌آل است. اقلیم پرباران، باعث کامل شدن جریان‌ات آب‌های زیرزمینی می‌شود و در نتیجه سیالات غنی از روی پراکنده می‌شوند. بالآمدگی، بارندگی شدید و تناوب فرسایش شدید عوامل مهم در تشکیل سیالات سوپرژن روی‌دار هستند (Hitzman et al., 2003; Reichert and Borg, 2008). ظرفیت بافری و نفوذپذیری بالای سولفید، باعث انتقال روی از توده معدنی سولفیدی می‌شود، چیزی که در بسیاری کانسارهای نوع MVT با سنگ میزبان کربناتی رایج است (Mondillo, 2014). فراوانی باطله‌های کربناتی و مقادیر بالای سولفید، باعث دورسازی عنصر روی از توده سولفیدی و تشکیل کانسارهای جانیشینی در سنگ دیواره می‌شود. این یک تله ژئوشیمیایی در زیر مسیر جریان سیالات به‌وجود می‌آورد (Hitzman et al., 2003). اختلاف در میزان تحرک فلزات، باعث تولید مخلوطی از کانه‌های فلزی می‌شود. کانسارهای روی جانشین شده در



شکل ۴. (A) کانسنگ توده‌ای کالامین جانشینی سنگ دیواره، (B) رنگ ظاهری کانسارهای جانشینی مستقیم کانسار احمدآباد

این شرایط برای محلول‌های در تعادل با اتمسفر و یا آب‌های موجود در زون غیراشباع در سطح و یا نزدیک سطح، بسیار رایج است. در مورد محلول‌های سطوح عمیق مناطق اشباع که در تعادل با $P_{(CO_2)}$ اتمسفر نیستند و نسبت به CO_2 غنی شده‌اند، مناسب جهت ته‌نشست اسمیت‌سونیت می‌باشند. بر اساس آنچه مورد بحث قرار گرفت و با توجه به این که در کانسار احمدآباد با توجه به برتری هیدروژنسیت نسبت به اسمیت‌سونیت، می‌توان گفت محلول‌هایی که هیدروژنسیت از آن‌ها ته‌نشین شده است متعلق به زون غیراشباع و در حال تعادل با $P_{(CO_2)}$ اتمسفری بوده‌اند. همراهی همی‌مورفیت و هیدروژنسیت نیز می‌تواند بیانگر تغییرات جزئی $P_{(CO_2)}$ و جانشینی همی‌مورفیت توسط هیدروژنسیت باشد. علاوه بر آن، خصوصیات سنگ دیواره نیز به‌طور قابل توجهی بر کانی‌شناسی کانسارهای روی غیرسولفید موثر است؛ به‌طوری‌که در کانسارهایی که دارای سنگ میزبان کربناته با میزان تخلخل پایین، مقدار اسمیت‌سونیت نسبت به هیدروژنسیت بیشتر است و بر آن غلبه دارد. عکس این حالت نیز بیانگر متخلخل بودن سنگ میزبان دولومیتی در کانسار احمدآباد است. در بسیاری از کانسارها اگر کاهش a_{CO_2} و افزایش pH در طی فرایند اکسیداسیون توده سولفیدی، به‌طور همزمان صورت گیرد؛ اسمیت‌سونیت می‌تواند جانشین هیدروژنسیت شود (Reichert, 2008). با توجه به آنچه بحث شد می‌توان پاراژنز کانسار غیرسولفیدی سرب و روی احمدآباد را به‌صورت جدول (۱) ارائه کرد.

اگر سیال کاملاً اسیدی و دارای ترکیبات خاص باشد، با افزایش جزئی فشار و درجه حرارت، ویلمیت می‌تواند در بالای همی‌مورفیت ته‌نشست یابد (واکنش ۱) (Markham, 1960). کانی ویلمیت توسط آنالیزهای کانی‌شناسی و مطالعات میکروسکوپی در کانسار احمدآباد شناسایی نشد، اما در کانسار طرز از دیگر کانسارهای غیرسولفید سرب و روی بلوک پشت بادام با سنگ میزبان کربنات‌های سازند شتری توسط امیری (۱۳۸۶) گزارش شده است.



افزایش $P_{(CO_2)}$ باعث افزایش پایداری کربنات‌های روی و سرب در pH محیط سنگ‌های کربناته می‌شود. این افزایش $P_{(CO_2)}$ باعث افزایش یون‌های CO_3^{2-} و HCO_3^{-} در محلول‌ها شده و اسمیت‌سونیت در $\log P_{(CO_2)} = 0/4 \text{ kPa}$ و در درجه حرارت معادل $298/2 \text{ K}^\circ$ ته‌نشست می‌شود. با در نظر گرفتن این شرایط امکان رسوب‌گذاری و تشکیل اسمیت‌سونیت از سیالاتی که در حال تعادل با $P_{(CO_2)}$ اتمسفر هستند، وجود ندارد. کانی اسمیت‌سونیت در محدوده pH هیدروژنسیت اما در فوگاسیته بالاتری از دی‌اکسیدکربن تشکیل می‌شود (شکل ۵). محاسبات صورت گرفته توسط ریچارت و بورگ (۲۰۰۸) نشان داد که فشار دی‌اکسیدکربن اتمسفر از فشار دی‌اکسیدکربن در مناطق خشک کمتر بوده و این مقدار پایین‌تر از مقدار فشار دی‌اکسیدکربن مورد نیاز برای تشکیل اسمیت‌سونیت می‌باشد. جهت پیشرفت واکنش زیر به سمت راست و تشکیل هیدروژنسیت حداقل $\log P_{CO_2} = 0/4 \text{ kPa}$ است (واکنش ۲ و ۳).

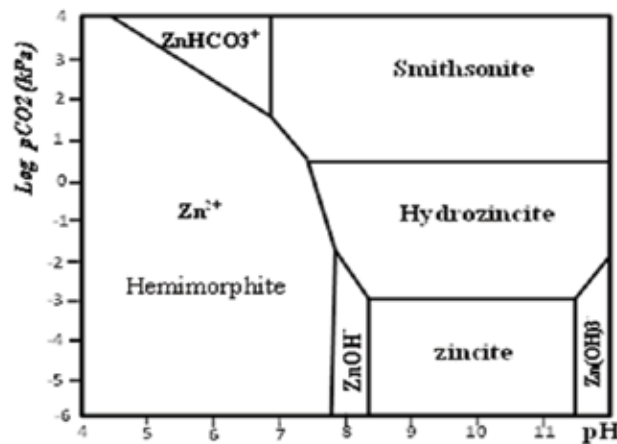
جدول ۱. توالی پاراژنزی کانی‌ها در کانسار غیرسولفیدی سرب و روی احمدآباد.

سنگ و کانی	تریاس میانی	تریاس فوقانی-ژوراسیک	کرتاسه-ترشیاری	
			کرناسه-ترشیاری	هوازگی و اکسایش
سنگ دولومیت میزبان	←→			
گالن، اسفالریت و پیریت		←→		
اکسیدها و هیدروکسیدهای آهن			←→	←→
سروزیت			←→	
ولفنیت			←→	←→
همی مورفت			←→	←→
هیدروزنسیت				←→

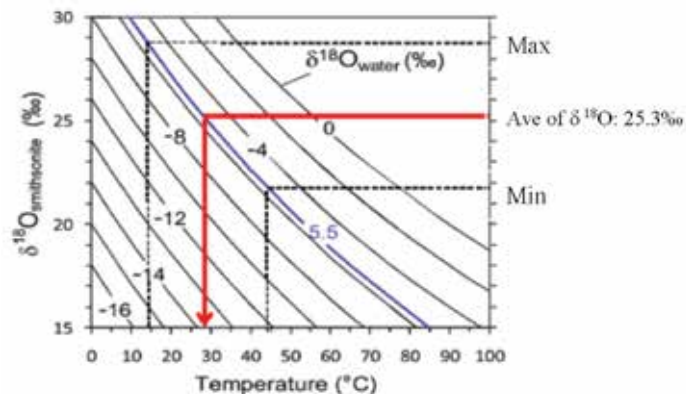
ژئوشیمی ایزوتوپی

در معدن احمدآباد، نسبت ایزوتوپی آب‌های جوی قدیمی و امروزی در عرض جغرافیایی قرارگیری معدن بین مدارهای ۳۱° تا ۳۲° شمالی مشابه فرض شد، با این فرضیه آب‌های جوی این عرض جغرافیایی دارای ترکیب ایزوتوپی اکسیژن در حدود ۵/۵‰- می‌باشند (Gabriel et al., 2003). استفاده از نمودار شکل ۶ جهت مشخص شدن دمای تشکیل کربنات‌های روی منطقه احمدآباد نشان می‌دهد که کربنات‌های روی در کانسار احمدآباد در نوسانات دمایی بین ۱۴ تا ۴۴ درجه سانتی‌گراد با میانگین ۲۹ درجه سانتی‌گراد تشکیل شده‌اند.

مقادیر ایزوتوپی $\delta^{18}O_{V-SMOW}$ (‰) کربنات روی کانسار احمدآباد از ۲۱/۹‰ تا ۲۸/۷‰ متغیر است. این مقدار در محدوده کلی کانسارهای غیر سولفید مطالعه شده در سطح جهان قرار دارد و درجه حرارت تشکیل کانی‌های کربنات‌ه روی را می‌توان با استفاده از نمودار تعادل ایزوتوپی اکسیژن بین اسمیت‌سونیت و آب محاسبه کرد (Gilg et al., 2008) با توجه به نوسانات ایزوتوپی اکسیژن نسبت به عرض جغرافیایی و نیز در دسترس نبودن مقادیر ایزوتوپی اکسیژن آب‌های جوی قدیمی منطقه، جهت به دست آوردن درجه حرارت احتمالی تشکیل کربنات‌های روی



شکل ۵. پایداری کربنات‌های روی در سیستم شیمیایی Zn-O-H-C در ارتباط با P_{CO_2} (g) با فعالیت روی $a(Zn) = 10^{-5} \text{ mol/l}$ در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد (Takahashi, 1960 و McPhail et al., 2003).



شکل ۶. نمودار منحنی‌های تفکیک ایزوتوپی اکسیژن ۱۸ بین آب و اسمیت‌سونیت (هیدروژنسیت) (Gilg et al., 2008) درجه حرارت ته‌شست هیدروژنسیت احمدآباد بر اساس مقدار $\delta^{18}\text{O-SMOW}$ برابر با $-5/5$ برای آب‌های جوی منطقه محاسبه شد (با توجه به تشابه مقادیر ایزوتوپی دوکانی اسمیت‌سونیت و هیدروژنسیت (Boni et al., 2003) و قرارگیری مقادیر $\delta^{18}\text{Osmow}$ هیدروژنسیت در محدوده $\delta^{18}\text{OSMOW}$ اسمیت‌سونیت (Gilg et al., 2008) می‌توان از این نمودار برای کانی هیدروژنسیت نیز استفاده کرد)

مقایسه درجه حرارت‌های تشکیل کانی‌های کربناتی روی در برخی از کانسار غیرسولفید سرب و روی سوپرژن جهان و کانسار احمدآباد نشان‌دهنده بالا بودن نسبی میانگین حرارت تشکیل کالامین‌های منطقه مطالعاتی است (جدول ۲). این نتیجه ممکن است بیان‌کننده افزایش نسبی درجه حرارت و یا تأثیر آب‌هایی که باعث اکسیداسیون شده‌اند بر مراحل تشکیل هیدروژنسیت باشد (Ahn, 2010). داده‌های ایزوتوپی‌های پایدار اکسیژن نشان می‌دهد که اکسیداسیون سولفیدها در فاصله زمان‌هایی که اقلیم نسبتاً گرم شده، رخ داده است (Paradis et al., 2016). چندین دوره گرمایی در طول زمان‌های ائوسن، الیگوسن زیرین و میوسن زیرین اتفاق افتاده است که ممکن است برای اکسیداسیون سولفیدها و تشکیل کانسارهای غیرسولفیدی مناسب باشد و این فرآیندها ممکن است تا به امروز ادامه داشته باشد (Paradis et al., 2016). به‌عنوان مثال قابل اطمینان‌ترین محدوده زمانی برای تشکیل کالامین‌های جنوب Sardina بین ائوسن میانی تا پلیستوسن بوده‌است، هر چند از واکنش‌های دوره‌های گرم بین یخچالی نمی‌توان صرف‌نظر کرد (Paradis et al., 2016).

جدول ۲. نتایج ژئوترمومتری ایزوتوپی اکسیژن در کربنات‌های روی برخی از کانسارهای سرب و روی غیرسولفید جهان و کانسار احمدآباد با استفاده از ترکیب ایزوتوپی آب‌های جوی محلی قدیمی (PMW)

منبع	درجه حرارت میانگین (بیشترین/کمترین)	PMW	$\delta^{18}\text{Osmow}\%$ میانگین (کمترین/بیشترین)	کانی	محل
Boni et al. (2003), De Vivo et al. (1987)	۱۵ (۱۱/۲۳)	-۶/۵	(۲۵/۲۸, ۷/۹) ۲۷/۶	کربنات روی (اسمیت‌سونیت)	Iglesiente
Muchez et al. (1998), Yans (2003)	(۸/۱۹)۱۴	-۶	(۲۷/۱, ۳۰/۲) ۲۸/۴	کربنات روی (اسمیت‌سونیت)	Liege
Herczeg et al. (2001), Melchiorre et al. (2001)	۱۷ (۱۱/۲۰)	-۶	(۲۶/۴, ۲۸/۷) ۲۷/۶	کربنات روی (اسمیت‌سونیت)	Brokin Hill
Dachroth and Sonntag (1983)	۱۷ (۱۵/۱۸)	-۶	(۲۷/۵, ۲۸/۳) ۲۷/۸	کربنات روی (اسمیت‌سونیت)	Skorpion
IAEA (2004)	۱۴ (۱۲/۱۸)	-۴/۵	(۲۹/۶, ۳۰/۶) ۲۹/۹	کربنات روی (اسمیت‌سونیت)	Vila Ruiva
Robinson (1974)	۱۵	-۶	۲۸/۱	کربنات روی (اسمیت‌سونیت)	Tui
Ahn (2010)	۳۵	-۸	(۲۰/۹, ۲۳/۳) ۲۱/۹	کربنات روی (اسمیت‌سونیت)	Sierra Mojada
امانی لاری، ۱۳۹۵	۲۹ (۱۵/۴۳)	-۵/۵	(۲۱/۹, ۲۸/۷) ۲۵/۵	کربنات روی (هیدروژنسیت)	Ahmadabad

ماده معدنی مورد استفاده در جدول ۳ آمده است. مقایسه مقدار محتوای عناصر سرب و روی در ماده معدنی کانسار احمدآباد نشان می‌دهد کانسنگ حاصل از جانشینی مستقیم نسبت به کانسنگ حاصل از جانشینی سنگ دیواره، دارای سرب بیشتر و روی کمتری است (شکل ۷) و این موضوع تحت تأثیر چگونگی تشکیل این دو نوع کانسنگ و میزان تحرک دو عنصر سرب روی می‌باشد.

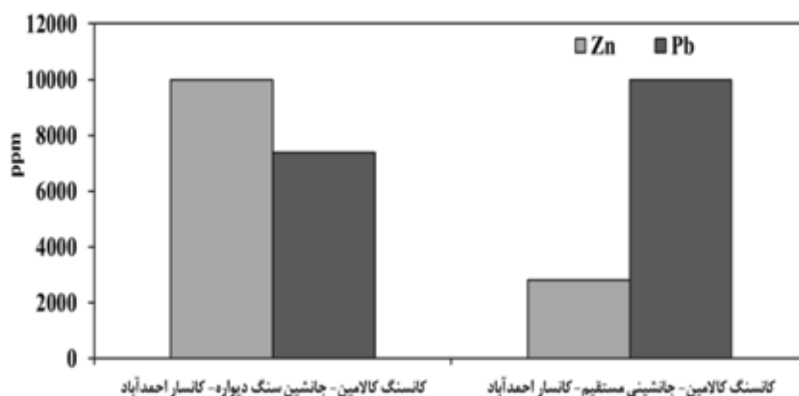
این ناهمگونی اقلیمی در طی دوره‌های یخچالی در مرکز و شمال ایران نیز مشاهده شده است؛ به طوری که این مناطق در دوره‌های یخچالی متأثر از فعالیت‌های سیستم‌های پرفشار سیبری و کم‌فشار جنب حاره‌ای شده‌اند (بیات و همکاران، ۱۳۹۲).

ژئوشیمی

نتایج آنالیز ژئوشیمیایی برخی عناصر اصلی و کمیاب انواع

جدول ۳. نتایج آنالیز ژئوشیمیایی کانسنگ‌های کالامین کانسار احمدآباد

نوع ماده معدنی	Fe (%)	Pb (ppm)	Zn (ppm)	Mo (ppm)	Cd (ppm)	As (ppm)
کالامین جانشینی مستقیم	۴/۱۹	۱۰۰۰	۲۸۰۰	۱۰۰۰	۱۰۰	۱۱/۵
کالامین جانشینی سنگ دیواره	۱/۱۵	۷۳۷۰	۱۰۰۰	۱۱۶۵	۰/۰۲	۲۹۳



شکل ۷. مقایسه مقدار عناصر سرب و روی در انواع کالامین در کانسار احمدآباد

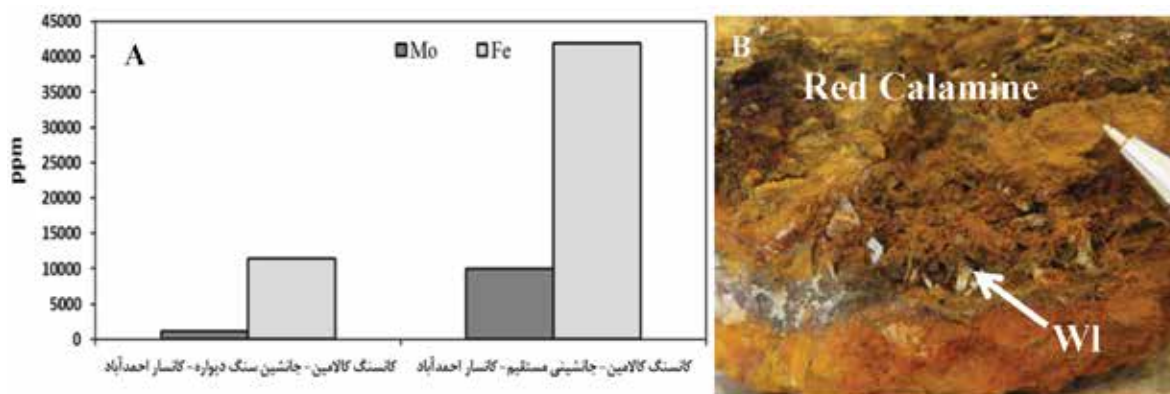
ژئوشیمی عناصر سنگین کادمیوم و آرسنیک

معمولا عناصر کادمیوم و آرسنیک در کانسارهای سرب و روی به مقدار متفاوت وجود دارد. مقدار کلارک عنصر کادمیوم و آرسنیک به ترتیب برابر با ۰/۲ و ۱/۸ پی پی ام است (Masone and Moore, 1982). بر این اساس مقدار کادمیوم در سنگ معدن جانشینی مستقیم ۰/۱ و در سنگ معدن جانشینی سنگ دیواره ۵۰۰۰ برابر مقدار کلارک است. این نسبت برای عنصر آرسنیک در سنگ معدن جانشینی مستقیم و جانشینی سنگ دیواره به ترتیب برابر با ۱۶۲/۷ و ۶/۳ برابر کلارک به دست آمده است. تمرکز عنصر آرسنیک ارتباط مستقیمی با مقدار آهن و هیدروکسیدهای آهن کانسنگ داشته، به طوری که این غنی‌شدگی در کانسنگ

از دیگر عناصر بسیار با ارزش کالامین کانسار احمدآباد، عنصر مولیبدن است. انحلال‌پذیری مولیبدن به شرایط اکسیداسیون-احیا بستگی دارد (Barling and Anbar, 2002). مولیبدن در شرایط اکسیدان بسیار متحرک می‌گردد و توسط اکسیدهای آهن جذب شده و یا از محیط خارج می‌شود (Barling and Anbar, 2002)؛ بدان معنی که با افزایش مقدار آهن در محیط سوپرژن از تحرک مولیبدن کاسته می‌شود (حسینی پاک، ۱۳۸۱). شکل ۸A ارتباط مستقیم مقدار آهن با محتوای مولیبدن را در کالامین‌های قرمز و روشن منطقه مطالعاتی نشان می‌دهد. همراهی و تمرکز کانی مولیبدن دار ولفنیت ($PbMoO_4$) با تجمعات کانی‌های اکسیدی و هیدروکسیدی آهن در کانسار احمدآباد نیز این مطلب را تأیید می‌کند (شکل ۸B).

این عنصر در کانسنگ جانشینی سنگ دیواره به کانسنگ جانشینی مستقیم ۵۰۰۰۰ برابر است (شکل ۹). بنابراین ضمن عملیات معدنکاری باید مسائل زیست محیطی مربوط به هر دو نوع کانسنگ مورد توجه قرار گیرد.

جانشینی مستقیم به دلیل مقادیر بیشتر آهن، قابل توجه می باشد؛ عنصر کادمیوم به دلیل شباهت ژئوشیمیایی با عنصر روی در کانسنگ جانشینی سنگ دیواره که حاوی مقدار بیشتری روی است تمرکز بیشتری دارد و نسبت تمرکز



شکل ۸. A) مقایسه محتوای آهن با مقدار عنصر مولیبدن در انواع کالامین کانسار احمدآباد، B) تجمع کانی های ولفنیت در کالامین قرمز



شکل ۹. مقایسه مقادیر عناصر آرسنیک و کادمیوم در انواع کالامین کانسار احمدآباد

نتیجه گیری

به کانسار سولفیدی اولیه، دو نوع کالامین حاصل از جانشینی مستقیم و جانشینی سنگ میزبان در منطقه شناسایی شد. هیدروژنسیست و همی مورفیت مهم ترین تشکیل دهنده های کالامین کانسار احمدآباد است و با توجه به غالب بودن فاز هیدروژنسیست در بین کربنات های روی، می توان گفت محلول های کانسار ساز، در حال تعادل با فشار دی اکسید کربن اتمسفر و در زون غیراشباع آب های زیرزمینی در سنگ میزبان متخلخل باعث به وجود آمدن کانی های کربناتی روی شده اند. نزدیکی میدان پایداری همی مورفیت و هیدروژنسیست نیز این امکان را فراهم آورده که با تغییر در میزان فشار جزئی

نتایج حاصل از تحقیق نشان می دهد کانی سازی سولفیدی اولیه در واحد دولومیتی سازند شتری به سن تریاس شامل اسفالریت، گالن و پیریت بوده است. مطالعات، حاکی از وجود شواهدی مبنی بر نقش تحولات تکتونیکی ترشیاری و قبل از آن در بالآمدگی، خردشدگی و فرآیندهایی چون اکسیداسیون، هوازدگی و شستشوی کانسار اولیه و ارتباط با شکل گیری کانسار غیرسولفید می باشد. مهم ترین کانی های غیرسولفیدی منطقه احمدآباد شامل کالامین، سرروزیت، ولفنیت، اکسید و هیدروکسیدهای آهن است. بر اساس ویژگی های کانی شناسی، تنوع رنگی و موقعیت نسبت

گزارش ۲.

- Ahn, H. I., 2010. Mineralogy and geochemistry of the non-sulfide Zn deposits in the Sierra Mojada district, Coahuila, Mexico. Published thesis, University of Texas at Austin, 179.

- Barling, J. and Anbar, A.D., 2002. Mo scavenging by manganese oxyhydroxides and the seawater Mo isotope record in oxic sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66 Spec Suppl A 52.

- Bladh, K.W., 1982. The formation of goethite, jarosite, and alunite during the weathering of sulfide-bearing felsic rocks. *Economic Geology*, 77, 176-184.

- Borchardt, G., 1989. Smectites: in Dixon, J.B. and Weed, S.B., eds. *Minerals in Soil Environments: Soil Science Society of American Journal Special Publication*, 1, 675-727.

- Reichert, J. and Borg, G., 2008. Numerical simulation and geochemical model of supergene carbonate-hosted non-sulphide zinc deposits. *Ore Geology Reviews*, 33, 134-151.

- Boni, M., 2003. Stable isotope studies on Zn and Pb carbonates: their role in mineral exploration of non-sulphide deposits. *Proceedings, SEG Conference, Perth WA, September 2004*, 361-365.

- Boni, M., Gilg, H.A., Aversa, G. and Balassone, G., 2003. The "Caldamine" of SW Sardinia (Italy): geology, mineralogy and stable isotope geochemistry of the a supergene Zn-mineralization: *Economic Geology*, 98, 731-748.

- Boni, M., 2005. The Geology and Mineralogy of nonsulfide Zinc deposits. lead and zinc '05, Kyoto, Japan, 17-19 October 2005, *Proceedings*, 1299-1314.

- Boni, M. and Mondillo, N., 2015. The "Calamines" and the "others": The great family of supergene nonsulfide zinc ores, *Ore Geology Re-*

دی اکسید کربن و اسیدیته محلول، این دو کانی جانشین همدیگر شوند. نتایج حاصل از استفاده از ترکیبات ایزوتوپی اکسیژن کربنات روی کانسار سوپرژن منجر به حصول درجه حرارت تقریبی ۲۹ درجه سانتیگراد برای تشکیل کربنات روی در شرایط اقلیمی ناهمگون حاکم بر مرکز ایران شده است. نتایج آنالیز شیمیایی نشان داد کانسنگ حاصل از جانشینی مستقیم دارای سرب بیشتر و کانسنگ حاصل از جانشینی سنگ دیواره روی بیشتری دارد. غلظت عناصر آرسنیک و کادمیوم به ترتیب در کانسنگ جانشینی مستقیم و کانسنگ جانشینی سنگ دیواره غنی‌شدگی زیادی نسبت به کلارک نشان می‌دهند؛ لذا در زمان فعالیت معدن کاری باید به مسائل زیست‌محیطی توجه زیادی شود.

منابع

- امانی لاری، س.، ۱۳۹۵. کانی‌شناسی و ژنز کانسار روی-سرب (مولیبیدن) احمدآباد (شمال شرق بافق). رساله دکتری، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شمال، ۲۸۶.

- آقانباتی، س.ع.، ۱۳۸۹. زمین‌شناسی ایران. سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی کشور، چاپ سوم، ۵۸۶.

- امیری، ع.، ۱۳۸۶، مطالعه ویژگی‌های زمین‌شناسی، ژئوشیمیایی و ژنز کانسارهای روی و سرب با سنگ میزبان کربناته در ناحیه راور-باقق-پایان نامه دکتری-دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات، ۳۱۵.

- امیری، ع. و رسا، ا.، ۱۳۸۵. بررسی ویژگی‌های زمین‌شناسی کانسارهای استراتائابند غیرسولفیدی روی و سرب در ناحیه کوهبنان-بهباد. فصلنامه زمین‌شناسی کاربردی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد زاهدان، ۱، ۹-۱.

- بیات، ا.، خادمی، ح.، و کریم‌زاده ح.ر.، ۱۳۹۲. دماسنجی و بازسازی تغییرات اقلیمی گذشته با استفاده از شواهد پالئویدئولوژیک در بخش شرقی حوضه زاینده‌رود اصفهان. پژوهش‌های اقلیم‌شناسی، ۱۳ و ۱۴.

- جوانشیر، ع.، ۱۳۸۶. کانی‌شناسی، ژئوشیمی، آنالیز رخساره و ژنز کانی‌سازی روی-سرب (مولیبیدن) در دولومیت‌های سازند شتری در کانسار احمدآباد (شمال شرق بافق). پایان‌نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه تربیت مدرس، ۲۰۸.

- قربانی، م.، ۱۳۸۱. دیباچه‌ای از زمین‌شناسی اقتصادی ایران. پایگاه ملی داده‌های علوم زمین کشور،

views, 67,208-233.

- Boyle, D.R., 1994. Oxidation of massive sulfide deposits in the Bathurst mining camp, New Brunswick: Natural analogues for acid drainage in temperate climates: in Alpers, C.N. and Blowes, D.W., eds., Environmental geochemistry of sulfide oxidation: American Chemical Society Symposium Series 550, 535-550.

- Dachroth, W. and Sonntage, C., 1983. Grundwasserneubildung und Isotoppdatierung in Sudwestafrika/ Namibia. Zeitschrift der Deutschen Geologischen Gesellschaft. 134, 1023-104.

- De Vivo, B., Maiorani, A., Perna, G. and Turi, B., 1987. Fluid inclusion and stable isotope studies on calcite, quartz and barite from karstic caves in the Masua mine, southwestern Sardinia, Italy. *Chemie der Erde*, 46, 259-273.

- Dove, P. M. and Rimstidt, J.D., 1994. Silica-water interactions. In: Heaney, P.J., Prewitt, C.T. and Gibbs, G. V. (Eds), *Silica, Physical Behavior, Geochemistry and Materials Applications*. Reviews in Mineralogy, 29, 259-308.

- Gabriel, J., Bowen and Revenaugh, J., 2003. Interpolating the isotopic composition of modern meteoric precipitation. *Water Resources Research* 39, No.1299.

- Gilg, H. A., Boni, M., Hochleitner, R. and Struck, U., 2008. Stable isotope geochemistry of carbonate minerals in supergene oxidation zones of Zn-Pb deposits: *Ore Geology Reviews*, 33, 117-133.

- 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, Lulea, Sweden.

- Herczeg, A.L., Dogramaci, S. S. and Leaney, F.W., 2001. Origin of dissolved salts in a

large, semi-arid ground water system: Murray Basin, Australia. *Marine and Freshwater Resources*, 52, 41-52.

- Hitzman, M.W., Reynolds, N.A., Sangster, D.F., Allen, C.R. and Carman, C.E., 2003. Classification, genesis, and exploration guides for nonsulfide zinc deposits. *Economic Geology*, 98, 685-714.

- IAEA, 2004. Isotope Hydrology Information System. The ISOHIS Database. Accessible at: <http://isohis.iaea.org>

- Ingwersen, G., 1990. Die sekundären Mineralbildungen der Pb-Zn-Cu-Lagerstätte Tsumeb, Namibia. Unpublished PhD. Thesis, University Stuttgart, Germany. Markham, N.L., 1960. The willemite-hemimorphite relationship. *Economic Geology*, 55, 844-847.

- Large, D., 2001. The geology of nonsulfide zinc deposits-an overview. *Earthmetall*, 54, 264-276.

- Markham, N.L., 1960. The willemite-hemimorphite relationship: *Economic Geology*, 55, 844-847.

- McPhail, D. C., Summerhayes, E., Welch, S. and Brugger, J., 2003. The Geochemistry of Zinc in the Regolith. In: Roach, I. C. (Ed.), *Advances in Regolith. CRC for Landscape Environments and Mineral Exploration*, 287-291.

- Melchiorre, E.B., Williams, P.A. and Bevins, R.E., 2001. A low temperature oxygen isotope thermometer for cerussite, with application at Broken Hill, New South Wales, Australia. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65, 2527-2533

- Mondillo, N., 2014. Supergene Nonsulfide Zinc-Lead Deposits: The Examples of Jabali (Yaman) and Yanque (Peru), PhD Thesis in Economic Geology, University Digital Studi di Napoli "FEDRICII", School in Earth Science, 185.

- Mason, B. and Moore, C.B., 1982. Principles of geochemistry. Fourth edition, John Wiley and Sons, 344.
- Muchez, P., Nielsen, P., Sintubin, M. and Lagrou, D., 1998. Conditions of meteoric calcite formation along a Variscan fault and their possible relation to evolution during the Jurassic-Cretaceous. *Sedimentology* 45, 845-854.
- Paradis, S., Simandl, G. J., Keevil, S. H. and Raudsepp, M., 2016. Carbonate-Hosted Non-sulfide Pb-Zn Deposits of the Quesnel Lake District, British Columbia, Canada, 10.2113/econ-geo.111.1.179.
- Rajabi, A., Rastad, E. and Canet, C., 2013. Metallogeny of Permian-Triassic carbonate-hosted Zn-Pb and F deposits of Iran: A review for future mineral exploration. *Australian Geoscience Journal*. 60, 197-216.
- Reichert, J. and Borg, G., 2008. Numerical simulation and geochemical model of supergene carbonate-hosted non-sulphide zinc deposits: *Ore Geology Reviews*, 33, 134-151.
- Reichert, J., 2008. A geochemical model of supergene carbonate-hosted nonsulfide zinc deposit: in Titley, S.R., ed., *Supergene Environments, Processes, and Products*, Society of Economic Geologists Special Publication Number 14, 69-76.
- Robinson, B.W., 1974. The origin of mineralization at Tui mie, Te Aroha, New Zealand, in the light of stable isotope studies. *Economic Geology*, 69, 910-925.
- Sangeshwar, S.R., Barnes, H. L. 1983. Supergene processes in zinc-lead-silver sulfides ores incarbonates. *Economic Geology* 78, 1379-1397.
- Takahashi, T., 1960. Supergene alteration of zinc and lead deposits in limestone. *Economic Geology*, 55, 1083-1115.
- Whinely, D. and Evans, B., 2010, Abbreviations for names of rock-forming minerals. *American Mineralogist*, 95.185-187.
- Yans, J., 2003. Chronologie des sediments kaoliniques a facies wealdien (Barremien moyen et Albien superieur, Bassin de Mons) et de la saprolite polyphasee (Cretace inferieur et Miocene inferieur) de la Haute-Lesse (Belgique). Implications geodynamiques et paleoclimatiques. PhD Thesis, Faculte Polytechnique de Mons, Belgium, 316.