

## PECULIARITIES OF THE MAJOR GENETIC TYPES OF ECONOMICALLY IMPORTANT LEAD AND ZINC DEPOSITS

*Mihail Petrov*

*University of Mining and Geology “St. Ivan Rilski”, 1700 Sofia; E-mail: misho\_mgu@abv.bg*

**ABSTRACT.** Lead and zinc deposits have a complex nature and are the main source of the metals Pb and Zn, as well as of valuable accompanying components, such as Cu, Ag, Au, Cd, In, Sn, Sb, Bi, Se, Te, etc. Depending on the genetic type, the deposits differ significantly in size, ore bodies morphology, ore mineral and metal content, trace element type and concentrations, etc. This article focuses on the main characteristics and worldwide distribution of the major genetic types of sulphide and non-sulphide Pb-Zn deposits – sediment-hosted deposits: sedimentary exhalative (SEDEX) and Mississippi type (MVT); volcanogenic massive sulphide deposits (MVS); skarns; vein type hydrothermal deposits and non-sulphide Zn-Pb deposits: supergene and hypogene.

**Key words:** Pb-Zn deposits, genetic types, distribution

### ОСОБЕНОСТИ НА ГЛАВНИТЕ ГЕНЕТИЧНИ ТИПОВЕ ПРОМИШЛЕНИ ОЛОВНО-ЦИНКОВИ НАХОДИЩА

*Михаил Петров*

*Минно-геоложки университет „Св. Иван Рилски“, 1700 София*

**РЕЗЮМЕ.** Оловно-цинковите находища имат комплексен характер и са основен източник освен на металите Pb и Zn и на ценни съпътстващи компоненти като Ag, Cu, Au, Cd, In, Sn, Sb, Bi, Se, Te и др. В зависимост от генетичния тип, находищата се различават значително по големина, морфология на рудните тела, съдържание на рудните минерали и метали, вид и концентрации на елементите-примеси в рудите и др. В настоящата работа са разгледани основните характеристики и разпространението в света на главните генетични типове промишлени сулфидни и несулфидни Pb-Zn находища – находища сред седиментни скали – седиментно-ексхалативни (SEDEX) и тип Мисисипи (MVT); вулканогенни масивно-сулфидни (MVS); скарнови; жилни хидротермални и несулфидни Zn-Pb находища – супергенни и ендеогенни.

**Ключови думи:** Pb-Zn находища, генетични типове, разпространение

### Въведение

Оловото и цинкът са два от най-важните метали с широк спектър от приложения, със съществено значение за развитието на технологиите и икономиката. Цинкът представлява третият най-използван цветен метал след алуминия и медта. Оловото и цинкът най-често се срещат съвместно в едни и същи сулфидни и несулфидни рудни находища. Добивът на металите се извършва предимно от Pb-Zn сулфидни руди, в които рудните минерали са представени главно от галенит (PbS) и сфалерит (ZnS), и по-рядко металите се добиват от церусит (PbCO<sub>3</sub>), англезит (PbSO<sub>4</sub>), смитсонит (ZnCO<sub>3</sub>) и хемиморфит [Zn<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(OH)<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O], от несулфидните Zn-Pb руди. Според Григорова (Григорова, 2020) разнородният характер на скалните разновидности неимоверно усложнява минно-добивния процес, като създава трудности главно при раздробяването на минната маса, а оттам и в последващите производствени дейности. Производството на металите Pb и Zn се извършва в по-малки количества и от вторични ресурси, чрез преработка и рециклиране на различни олово- и цинксъдържащи отпадъци, оловно-киселинни акумулатори и др.

Оловно-цинковите находища са неравномерно разпространени в света и в зависимост от геоложките условия на образуване се характеризират с различна морфология на рудните тела, различно съдържание на рудните минерали и елементите-примеси. Оловно-цинковите сулфидни руди имат комплексен характер и често съдържат значителни количества от Cu, Ag, Au, Cd, In, Sn, Sb, Bi, Se, Te и др., които се извличат като попутни компоненти (Лобанов и Некос, 2017). Около 34% от световния добив на Ag се извършва от оловните

концентрати, от които се добиват също Se, Te, Bi и др., докато от цинковите концентрати се извличат Cd и критични метали като In, Ge, Ga. Според Лобанов и Некос (2017) в Pb-Zn руди са концентрирани над 80% от световните запаси от Cd, 40-50% от Ti, 25-30% от Ge, 20-25% от Se, Te, In, 15-20% от Ga и Bi. Често в Pb-Zn находища промишлено значение имат и неметалните суровини барит и флуорит.

В настоящата работа се разглеждат основните характеристики и разпространението в света на главните генетични типове сулфидни и несулфидни Pb-Zn находища – находища сред седиментни скали – седиментно ексхалативни (SEDEX) и тип Мисисипи (MVT); вулканогенни масивно-сулфидни (MVS); скарнови; жилни хидротермални и несулфидни, супергенни и ендеогенни Zn-Pb находища.

### Главни генетични типове промишлени Pb-Zn находища в света

#### Сулфидни Pb-Zn находища

**Сулфидни Pb-Zn находища сред седиментни скали.** Анализът на световните Pb-Zn находища по отношение на количеството рудни запаси, съдържание на Pb и Zn и съпътстващи ценни продукти, икономическа стойност, геоложки условия и др. показват, че в глобален мащаб най-значителните ресурси от металите Pb и Zn са съсредоточени в **находищата сред седиментни отложения** (*sediment – hosted deposits*) (Leach et al., 2010; Williams, 2014; Mud et al., 2017). Тези находища са най-главният световен източник на Pb и Zn, но също и важен

източник на други метали – Ag, Cu, As, Bi, Sb, Hg, Mn, Ni, Tl, включително и на критичните метали In, Ge, Ga и др., с важно значение за развитието на новите технологии (Mud et al., 2017). При формирането на рудите в Pb-Zn находища сред седиментни скали отсъства генетична връзка с прояви на магмена дейност. Pb-Zn находища са представени от два типа – *седиментно-ексхалативни находища (Sedimentary exhalative deposits - SEDEX)* и *Мисисипи тип находища (Mississippi Valley type – MVT)*, означавани още като *стратабаунд или стратиформни*. Основната разлика между тези два типа находища е, че се формират от нискотемпературни хидротермални разтвори, но в различна геоложка обстановка. SEDEX находищата се формират във вътрешноконтинентални рифтове, разломно ограничени басейни на морското дъно и са сингенетични (образувани едновременно с вместващите скали). Находищата тип Мисисипи (MVT) се образуват в платформени карбонатни комплекси и са епигенетични (постседиментационни). Геоложката възраст на находищата тип SEDEX варира в диапазона протерозой – терциер, а на MVT – от девон до перм и от креда до терциер.

**Седиментно-ексхалативни Pb-Zn находища (Sedimentary exhalative deposits - SEDEX).** Находищата са разпространени предимно в Северна Америка, Австралия и Азия и са вместили сред финозърнести кластични скали, глинесто-теригенни, алевролити, шисти, рядко сред карбонатни скали. Рудните тела имат пластовидна, лентовидна, лещовидна форма и са изградени от финослоеста, финозърнеста руда, проследяваща се с вместващите скали. Големината на находищата варира, като достига до гигантски размери, със запаси от порядъка на стотици милиони тона руда. От рудите се добиват Pb, Zn, Ag, Cu, Co.

Значителна част от световния добив на металите Pb и Zn се извършва от находищата Mount Isa (Маунт Айза, Канада) и Red Dog (Ред Дог, Аляска, САЩ). Други Pb-Zn SEDEX тип рудни райони и находища са Брокън Хил, Марк Артър Ривър, Хилтън (Австралия), Том, Фаро, Хауърдс Пас (Юкон, Канада) и др. (Spry et al., 2009; Gadd et al., 2017; Gigon et al., 2020 и др.). Гигантско по размери е Pb-Zn-Ag тип SEDEX находище Горевско в Русия. Pb-Zn находища

от този тип са известни и в Европа - в Германия (Рамелсберг, Меген), Испания, Швеция, Белгия и др.

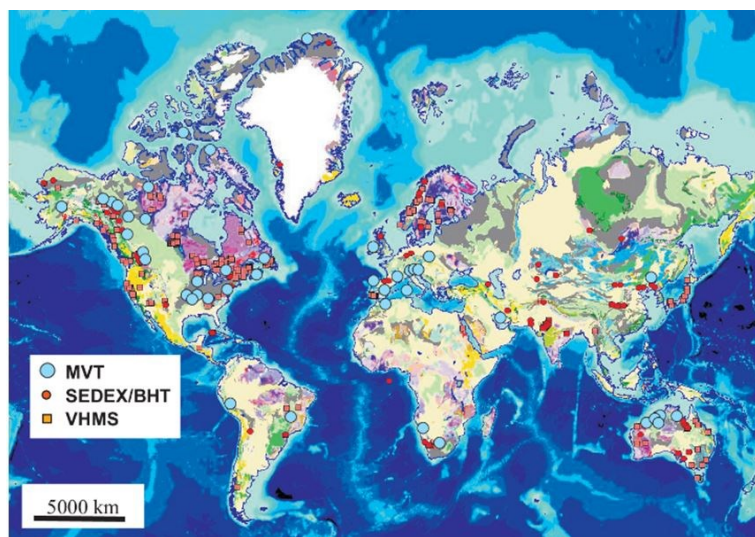
Находището Маунт Айза (Куинсланд, Австралия) е открито през 1923 г и се експлоатира за добив на Cu, Pb, Zn и Ag. В находището пространствено са обособени два типа руди – горен хоризонт с медно орудяване и долен хоризонт с Pb-Zn руди сред протерозойски шисти. Рудните тела имат пластовидна, лентовидна, лещовидна форма, като дължината им достига до 1-2 km, дебелината до около 50 m, а на дълбочина орудяването достига до 800 m. Към 2020 г. находището разполага с 395 Mt Pb-Zn руда със съдържание на Zn – 6.9%, Pb – 3.6% и Ag – 69 g/t.

Находището Ред Дог (Аляска, САЩ) е на второ място в света по производство на Zn, като се добиват още Pb, Ag и барит. Експлоатира се по открит способ от 1989 г. Вместващите скали са представени от черни шисти, алтерниращи с карбонати, сред които послойно са разположени масивни сулфидни рудни тела.

Находището Марк Артър Ривър (Северна Австралия) е едно от най-големите Zn-Pb находища в света, в експлоатация от 1993 г. Към 2019 г. находището включва 172 Mt руда, със съдържания на Zn – 9.9%, Pb – 4.6%, Ag – 47 g/t (Gigon et al., 2020). Рудата има ивичест строеж и е съставена главно от слоеве сфалерит, галенит и пирит, алтерниращи със слоеве от вместващите скали.

Счита се, че находището Брокън Хил (Австралия) представлява най-голямото натрупване на Pb, Zn, Ag в света. Находището е открито през далечната 1883 г. Според някои изследователи, първичното сулфидно орудяване е SEDEX тип, но по-късно е било подложено на метаморфизъм в амфиболит-гранулитов фациес, нагъване и деформации (Spry et al., 2009). Други автори го определят като отделен подтип ВНТ (Broken Hill-type) находище. Рудите са масивни, богати на прекристализирал сфалерит, галенит или галенит-сфалерит и образуват лещовидни тела сред нагънатите хоризонти от вместващите ги гнайси. Често рудните тела са изцяло (100%) съставени от галенит и сфалерит, без примеси от други сулфиди. Характерно за находището е високото съдържание на металите Pb + Zn + Ag и съотношението Pb > Zn (Spry et al., 2009).

Разпространението на по-големите Pb-Zn находища тип SEDEX в света е показано на фиг. 1.



Фиг. 1. Разпространение на сулфидните Pb-Zn находища тип SEDEX, MVT и VMS в света (Paradis et al., 2007)

**Mississippi Valley type Pb-Zn находища (Mississippi Valley type – MVT).** В глобален мащаб Pb-Zn находища Мисисипи тип (MVT) осигуряват около 30% от световния добив на Pb и Zn. В рудите от тези находища могат да присъстват и повишени съдържания на Ag, Sb, Bi, As, Cd, Co, Ga, In, Hg, Mo, Ni и Tl (Галямов и др. 2020). Находищата са наречени по този начин, тъй като голям брой от класическите MVT Pb-Zn рудни райони, включващи редица големи находища, са разположени по долината на р. Мисисипи, простират се на стотици km<sup>2</sup> и са представлявали основният източник на Zn и Pb в САЩ през 19-ти и 20-ти век. В по-старата литература този тип находища са означавани като стратиформни или стратабаунд. Pb-Zn находища тип Мисисипи са вместили сред карбонатни скали – варовици и доломити в определен стратиграфски интервал, характеризират се с предимно пластовидни рудни тела, формирани в резултат на метасоматично заместване на вместващите скали, и по-рядко срещани жилковидни и стълбовидни рудни тела, вследствие запълването на карстови празнини, кухини и др. Преобладаващите рудни минерали са галенит, сфалерит, пирит, марказит и халкопирит, от нерудните – доломит, калцит, флуорит, барит и кварц. Находищата са епигенетични, формирани от нискотемпературни разтвори с температура 100-150°C, рядко до 200°C (Вангелова, 2013).

Най-големите и добре проучени находища от този тип се намират в басейна на р. Мисисипи, САЩ. Основен глобален източник на Pb-Zn руди са групата находища Вибърнъм Тренд – Вибърнъм, Флетчър, Бръши Крик, Магмонт Бюик (руден район ЮИ Мисури, САЩ), Пайн Понт, Поларис (Канада), Тара, Наван (Ирландия), Реосин, Рубиалес (Испания), Ангуран (Иран) Тунсит (Мароко) и др. (Галямов и др., 2020). Други известни находища са Адмирал Бей, Ньюфаундленд (Австралия), Фанкоу (КНР), Комдок (КНДР), Мехдибад (Иран), Сан Висент (Перу), Миргалимсай (Казахстан), Сардана (Якутия) и др. Pb-Zn находища тип Мисисипи присъстват и в Полша, Франция, Австрия, Белгия, България, Сърбия, Турция, страни от Северна и Южна Африка и др. От този тип в България е експлоатираното в миналото находище Седмочисленици, в Западна Стара планина.

В централната част на САЩ са известни редица Pb-Zn рудни райони, включващи голям брой находища – Горен Мисисипи, Централен Мисури, ЮИ Мисури, Три Стейт, Северен Арканзас. Находищата са вместили предимно сред варовици и се характеризират с пластовидни залежи, по-рядко с жилковидни и стълбовидни рудни тела.

Основните рудни минерали са галенит и сфалерит, на места съпътствани от пирит и марказит. Рудите се отличават с повишени съдържания на Cu, Cd, Ge, Ga и, за разлика от други находища от този тип, показват ниски концентрации на Ag, Bi, Sb.

Находище Наван (Ирландия). През последните години Ирландия е главният източник на Zn в Европа. Експлоатирани в миналото и днес са голям брой находища, вместили сред седиментни карбонатни скали – Наван, Тара, Лишин, Силвърмайн, Галмой и др. Някои характеристики на находищата съответстват на тип Мисисипи, други на SEDEX тип, затова редица автори ги разглеждат като отделен клас хидротермални находища, наречен „Ирландски тип Pb-Zn находища“. В находището Наван са установени голям брой лентовидни и лещовидни рудни тела с варираща дебелина и ивичеста текстура.

Главните рудни минерали са сфалерит и галенит, в съотношение около 5:1, второстепенни – пирит и марказит и нерудни – калцит, доломит, барит. Към 2018 г. общото количество добита руда и запаси от мините Тара и Тара Дийп (Tara Deep) е 135 Mt руда, 7.7% Zn, 1.8 % Pb (Yesares et al., 2019). Разпространението на MVT Pb-Zn находища в света е представено на фиг.1.

**Вулканогенни масивно-сулфидни Pb-Zn находища (volcanogenic massive sulphide - VMS)** За разлика от находищата тип SEDEX и MVT, които са източник главно на Pb-Zn руди, вулканогенните масивно-сулфидни (VMS) находища са източник предимно на Cu-Zn руди, Au, Ag, Pb. Като съпътстващи елементи в рудите присъстват Co, Sn, Ba, Se, Te, Mn, Cd, In, Bi, Ge, Ga и др. Находищата се означават от някои западни автори и като Volcanic-hosted massive sulfide (VHMS), тъй като са вместили сред вулкански скали. Образоването им се извършва на/или в близост до морското дъно и е тясно свързано с подводна вулканична дейност. VMS находищата са сингенетични, формирани едновременно с вместващите ги вулканоседиментни стратиграфски последователности. Над 60 % от сулфидните руди в тези находища са обособени в лентовидни, лещовидни масивни рудни тела, а под тях в подстилащите скали присъства жилна или щокверкова сулфидна минерализация. Срещат се VMS находища с някои специфични характеристики, затова VMS са поделени на няколко типа: Тип Беси, Кипърски тип, Куроко тип и “Примитивен тип” (Вангелова, 2013).

Много голямо по размери VMS находище е Кид Крик (Онтарио, Канада), с настоящи запаси от 21.5 Mt руда с 4.93% Zn, 2.04 % Cu и 53 g/t Ag и със запаси в миналото от 151.2 Mt руда с 6.04% Zn, 2.23 % Cu, 0.2% Pb и 82 g/t Ag (Mudd et al., 2017). Големи по размери са и Zn-Cu-Pb-Ag-Cu находище Волверин (Юкон, Канада) и Zn-Pb-Cu находище Khnaiguiyah в Саудитска Арабия.

Счита се, че най-голямата концентрация в света на вулканогенни масивни руди е разположена в Иберийския пиритен пояс (IPB), който от праисторически времена представлява една от най-големите рудни провинции в Европа. Иберийският пиритен пояс (IPB) включва множество огромни по размери находища, като Рио Тинто, Невес Корво и др., със запаси общо от около 2000 Mt руда (Almodovar et al., 2019). VMS находището Невес Корво (Португалия) представлява най-богатото рудно находище в Иберийския пиритен пояс с над 300 Mt полиметални (Cu, Zn, Sn, Pb) сулфидни руди, обособени в лещовидни рудни тела (Moura, 2008; Almodovar et al., 2019). Находището се отличава от останалите VMS находища с наличието на висококачествени руди (средно 8% Cu и големи обеми с над 20% Cu) и блокове от почти чист каситерит, с 65% Sn. От рудите се добиват медни и цинкови концентрати, като за 2023 г. планираният добив е 100 000 – 110 000 t Zn и 33000 – 38000 t Cu.

Разпространението на Pb-Zn VMS находища в света е показано на фиг. 1.

**Скарнови Pb-Zn находища.** Скарновите находища са широко разпространени в света и са представени от няколко основни вида, съдържащи руди на металите Fe, W, Mo, Sn, Cu, Au, Ag, Pb-Zn. Находищата се образуват в резултат на контактен или регионален метаморфизъм, вследствие метасоматичното въздействие на

хидротермални флуиди с магмен произход, предимно върху карбонатни скали. За разлика от всички видове скарнови находища на останалите метали, скарновите Pb-Zn находища се разполагат на голямо разстояние и без установена видима връзка с интрузивни тела. Друго отличие на скарновите Pb-Zn находища е, че се образуват по протежение на големи разломни зони, зони на срязване или литоложки контакти. Повечето находища са вместили сред карбонатни скали и са разположени на значително разстояние от магмения източник на хидротермалните флуиди. В тях се наблюдава зоналност по отношение състава на скарновите минерали и рудната минерализация (Meinert, 1987; Meinert et al., 2005). В Pb-Zn находища се разграничават зони от скарнова минерализация с високо съотношение на пироксени/гранати, следваща рудна зона с малко количество скарнови минерали и извън скарните сред вместилиците карбонатни скали се разполагат рудните тела с пластовидна, лещовидна, стълбовидна или жилна форма. Главните рудни минерали са представени от сфалерит, галенит, пирит, халкопирит, Ag – съдържащи сулфосоли и др., съпътствани от Mn-съдържащи пироксени и гранати.

Zn-Pb-Cu-Ag находище Groundhog (Грунтхог, Ню Мексико) е едно от най-големите и най-добре изучени скарнови находища в САЩ. Орудяването е свързано с множество дайки от гранодиорит порфири, вместили по разломи. Полиметалните рудни тела имат жилна форма, а на дълбочина, в местата, в които рудните жили пресичат варовици, са развити скарнови и метасоматични залежи. В находището има ясно изразена зоналност и съотношенията между металите Zn/Cu, Zn/Ag, Pb/Cu, Pb/Zn, Pb/Ag в рудите се увеличават в посока към по-отдалечените от дайките участъци, в които са обособени най-богатите руди, с максимални съдържания на Pb и Zn. Зоналност се наблюдава и в състава на скарновите минерали (Meinert, 1987).

Cu-Zn скарново находище Антамина, Перу е едно от най-големите световни находища и е разположено в Андите на около 4300 m надморска височина. Скарновото орудяване е свързано с кварц-монцитонитови интрузиви и дайки, сред вместилиците карбонатни скали. Около интрузивите и дайките се установява отчетлива зоналност в скарните и орудяването, като в близост до магмените тела рудите са Cu-Mo, а в най-отдалечените участъци, рудите са Zn-Pb±Ag±Bi. Към 2016 г. запасите от медна сулфидна руда в находището са 317 Mt руда с 1.01% Cu, 0.16% Zn, 8 g/t Ag и 0.034% Mo. Запасите от цинкова сулфидна руда са 256 Mt руда с 2.03 % Zn, 0.89% Cu, 14 g/t Ag и 0.008 % Mo. Перу е основният световен източник на металите Zn и Ag и вторият производител на Cu, след Чили.

#### **Хидротермални жилни Pb-Zn находища.**

Хидротермалните жилни Pb-Zn находища имат значително разпространение в света и представляват важен източник за получаване освен на Pb и Zn, също на Ag, Au, Cu и други съпътстващи метали. Находищата по правило са локализиращи в неблагоприятни за метасоматични процеси метаморфни, магмени или седиментни скали и са привързани към разломи. Отсъства универсална класификация на този тип находища, но според повечето автори формирането им се извършва от хидротермални флуиди, свързани с магмен източник.

Рудните тела имат жилна форма, главните рудни минерали са представени от галенит, сфалерит, пирит, халкопирит и др., а нерудните – от кварц, карбонати, барит, флуорит. Често в находищата има отчетливо изразена вертикална минерална зоналност – Au и Ag се концентрират в най-горните части на рудните тела, в средната част преобладават Pb и Zn, а в най-ниските нива преобладава Cu.

Рудният район Фрайберг представлява типичен пример за полиметални жилни орудявания (Swinkels et al., 2021). Рудният район се намира в североизточната част на Ерцгебирге (Рудните планини), една от най-важните металогенни провинции в Европа, включваща множество находища от различен генетичен тип – грайзенони, скарнови и хидротермални жилни. Във Фрайбергския руден район е установена гъста мрежа от над 1000 полиметални рудни жили, привързани към разломи сред вместилиците скали, на площ с размери около 30 x 30 km. Рудните жили са три типа: кварц-карбонат-сулфидни; флуорит-барит-кварц-Pb-Zn и по-рядко т.н. пет елементни - Bi-Co-Ni-Ag-As, като с преобладаващо икономическо значение са първият вид рудни жили (Swinkels et al., 2021). В миналото от района първоначално е добивано главно Ag, а през по-късните етапи на експлоатация – Pb, Zn, Cu и Sn. За около 800 години (1168 – 1969 г.) са добити около 5600 t Ag. Експлоатацията е била концентрирана предимно в централната част на района в близост до градовете Фрайберг и Бранд-Ербисдорф. Счита се, че северната част на района има потенциал за добив на Ag, Au, Pb, Zn.

Рудният район Банска Щявница (Banska Štiavnica), Словакия, включващ полиметални жилни находища, представлява един от най-богатите рудни райони в Европа. На площ около 100 km<sup>2</sup> са установени около 120 кварц-карбонат-сулфидни жили. В рудните жили присъства ясно изразена вертикална зоналност – в горните части най-високо е съдържанието на Au, Ag, в средните части – на Pb, Zn и в най-дълбоките нива – на Cu. От рудите са добивани металите Ag, Au, Pb, Zn, Cu. За времето на експлоатация са добити над 100 t Au и 1500 - 2000 t Ag.

Хидротермални жилни Ag-Pb-Zn находища присъстват в Мексико, Перу, Боливия, Испания, Австралия и др. За много от тези находища е характерна вертикална и хоризонтална зоналност. На малка и средна дълбочина (100-1000 m) рудите имат високо съдържание на Ag, а с увеличаване на дълбочината нарастват съдържанията на Pb и Zn (Swinkels et al., 2021).

В нашата страна хидротермалните жилни Pb-Zn находища са разположени предимно в три рудни района – Централнородопски, Източнородопски и Осоговски. В настоящия момент добив на Pb-Zn руди се извършва в някои от находищата в Централнородопския и Източнородопския рудни райони.

#### **Несулфидни Zn-Pb находища**

Несулфидните цинкови руди, са били използвани за получаване на месинг в древността, много преди да започне преработката на сулфидните Pb-Zn руди. Рудите са описвани с названието "Calamine", "Galmei", но всъщност представляват нееднородна смес, съдържаща цинкови карбонати, от която е произвеждан месингът, широко използван в цяла Европа и Средиземноморието. Находища на „каламин“, експлоатирани в миналото са известни в района на Силезия-Краков (Полша); Келмис или

La salamine (Лиеж, Белгия); Иглесиас (Ю. Сардиния, Италия); Лаврион, (Гърция) и др.

През последните 15-20 години се наблюдава засилен интерес към несулфидните Zn-Pb находища, като се очаква годишното производство на Zn от тези находища да надхвърли 10% от общото световно производство на метала (Boni, 2003; Nuspl and Gutzmer, 2009; Boni and Mondillo, 2015; Kania et al., 2023). Някои предимства на несулфидните находища са следните: наличие на значителни запаси от метала Zn, най-често над 100000 тона, отсъствие или ниско съдържание на S, Pb и други нежелани компоненти, ниски енергийни разходи за производството на Zn или на чист ZnO, по-висока икономическа ефективност и др. (Boni, 2003). Находищата включват от < 1 до над 200 Mt руда със съдържание на Zn от 7 до над 30% и са потенциален източник на критични метали като Ge, Ga, In, които се получават като странични продукти.

Несулфидните Zn-Pb находища се поделят на два вида – супергенни и ендеогенни, в зависимост от техния минерален състав, геоложки особености и генезис (Hitzman et al., 2003; Boni and Mondillo, 2015; Santoro et al., 2020).

**Супергенните несулфидни Zn-Pb находища** имат широко разпространение в целия свят и най-често са вместилища сред седиментни карбонатни скали. Формират се в резултат на изветрянето и окислението на първичните сулфиди (галенит, сфалерит), в рудите от Pb-Zn находища тип MVT, SEDEX и VMS. В зоната на окисление просмукващите се метеорни води, често смесени с подпочвени води, извличат металите Pb, Zn, Fe и др. и ги преотлагат под формата на вторични карбонати, силикати, оксиди и др. Отлагането на вторичните минерали на Zn и Pb може да се извърши непосредствено върху първичното сулфидно рудно тяло или на значително разстояние, вследствие на заместване на вместилищата карбонатни скали или в празнини и карстови кухини. Главните промишлени рудни минерали в този тип находища обикновено са представени от смитсонит  $[ZnCO_3]$ , хемиморфит  $[Zn_4Si_2O_7(OH)_2 \cdot H_2O]$ , хидроцинкит  $[Zn_5(CO_3)_2(OH)_6] \pm$  церусит  $[PbCO_3]$ . От находищата се добива главно Zn, тъй като  $ZnSO_4$ , получен при окислението на сфалерита има по-голяма миграционна способност, в сравнение с оловото. В някои от

несулфидните Zn-Pb находища присъстват 2 вида руди – червена руда с високо съдържание на Zn и Fe, вследствие наличието на Fe оксиди и хидроксици и бяла руда с високо съдържание на Zn и без Fe. Първият вид руда (“каламин”) се образува при директното заместване на първичните сулфиди, а вторият тип – в резултат на заместване от разтворите на вместилищата скали.

**Ендеогенните несулфидни Zn-Pb находища** се образуват под въздействието на хидротермални и/или метаморфни разтвори, които променят химизма на първичните сулфидни руди и водят до отлагането на безводни цинкови силикати и оксиди като вилемит ( $Zn_2SiO_4$ ), цинкит (ZnO) и франклинит ( $ZnFe_2O_4$ ), на места съпътствани от непроменени първични сулфиди.

В напреднал стадий на експлоатация или в процес на разработване са някои от следните средно- до големи несулфидни Zn-Pb находища: Skorpion (Скорпион, Намибия), Mae Sod (Mae Sod, Тайланд), Lan Ping (Лан Пинг, Китай), Angouran и Mehdiabad (Ангуран и Мехдиабад, Иран), Shaimerden (Шаймерден, Казахстан), Jabali (Джабали, Йемен), Hakkari (Хакари, Турция), Vazante (Вазанте, Бразилия), Accha, Yanque и Bongara (Ача, Янке и Бонгара, Перу), Torton Hill (Тортон Хил, Гватемала), Sierra Mojada (Сиера Мохада, Мексико) и др. (Boni and Mondillo, 2015). Сравнително неотдавна е открито огромното несулфидно Pb-Zn находище Huoshaoyun (Хуошаоюн, Китай), със запаси от 18 Mt метали Zn+Pb, което представлява най-голямото Pb-Zn находище в Китай и е едно от най-значителните находища в света.

Големи несулфидни Pb-Zn  $\pm$  Cu находища се експлоатират по открит способ в районите Touissit Bou Beker (Туисит Бу Бекер) и Jebel Bou Dahar (Джебел Бу Дахар), Мароко, като в първия район съотношението Pb:Zn е 5:1 и се добива церусит-англезитова руда за получаване на Pb, а от рудите от втория район, на места със съдържание на ZnO до над 30%, се получават Zn, Pb и барит (Bouabdellah et al., 2021). Несулфидни Zn-Pb находища са известни и в редица други страни – Виетнам, Алжир, Египет, Британска Колумбия (Канада), Ирландия и др.

Разпространението на главните несулфидни Zn-Pb находища в света е представено на фиг. 2.



Фиг. 2. Разпространение на несулфидните Zn-Pb находища в света. С червен цвят са означени областите с потенциал за Zn-Pb супергенни несулфидни находища (Nuspl and Gutzmer, 2009)

## Заклучение

Получаването на металите Pb и Zn от сулфидните руди се извършва с прилагането на флотационно обогатяване, пържене на концентратите и последващ пирометалургичен или хидрометалургичен метод. В зависимост от минералния състав на несулфидните Zn-Pb руди, съдържащи карбонати, силикати, оксиди, при преработката им се използват различни методи, включително флотационно обогатяване, пържене и хидрометалургични методи - киселинно излужване със H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> или алкално излужване с NH<sub>3</sub> и амониевни соли за селективно извличане на металите.

## Литература

- Вангелова, В. (2013). Рудобразователни процеси. – СУ“Св. Климент Охридски”, катедра „Минералогия, петрология и полезни изкопаеми, 195 с. [https://www.unisofia.bg/index.php/bul/universitet\\_t/fakulteti/geologo\\_geografski\\_fakultet/oficialni\\_izdanya](https://www.unisofia.bg/index.php/bul/universitet_t/fakulteti/geologo_geografski_fakultet/oficialni_izdanya)
- Галямов, А. Л., Волков, А. В., Мурашов, К. Ю., Сидорова, Н. В., Кузнецова, Т. П. (2020). Перспективы выявления месторождений миссисипского типа на Северо-Востоке России. *Литосфера*, 20, 2, 254-270. <https://doi.org/10.24930/1681-9004-2020-20-2-254-270>
- Григорова, М., (2020). Геофизични методи при решаване на инженерно-геоложки задачи свързани с повишаване ефективността в условията на открит рудник „Хан Крум“, *Сп. Геология и минерални ресурси*, 6-7/2020, стр. 3-9, ISSN: 1310-2265.
- Лобанов, К. В., Некос, В. В. (2017). Месторождения типа SEDEX – важнейший источник Zn, Pb и Ag в мире. Краткий мировой обзор. Перспективы России и Красноярского края. *Журнал Сибирского федерального университета. Техника & Технологии*, 10 (7), 881-907. <https://elibr.sfu-kras.ru/handle/2311/68733>
- Almodovar, G. R., Yesares, L., Saez, R., Toscano, M., Gonzalez, F., Pons, J. M. (2019). Massive Sulfide Ores in the Iberian Pyrite Belt: Mineralogical and Textural Evolution. *Minerals*, 9 (11), 653, 1-20. <https://doi.org/10.3390/min9110653>
- Boni, M., Large, D. (2003). Nonsulfide Zinc Mineralization in Europe: An Overview. *Economic Geology*, 98 (4), 715-729. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.98.4.715>
- Boni, M., Mondillo, N. (2015). The “Calamines” and the “Other”. The great family of supergene nonsulfide zinc ores. *Ore Geology Reviews*, 67, 208-233. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2014.10.025>
- Bouabdellah, M., Boukirou, W., Melchiorre, E. B., Potra, A., Levresse, G. (2021). Origin of the Moroccan Touissit-Bou Beker and Jbel Bou Dahar Supergene Non-Sulfide Biomineralization and its Relevance to Microbiological Activity, Late Miocene Uplift and Climate Changes. *Minerals*, 11 (4), 401. <https://doi.org/10.3390/min11040401>
- Gadd, M. G., Matthews, D. L., Peter, J. M., Paradis, S., Jonasson, I. R. (2017). The world-class Howard’s Pass SEDEX Zn-Pb district, Selwyn Basin, Ykon. Part II: the roles of thermochemical and bacterial sulfate reduction in

- metal fixation. *Mineralium Deposita*, 52, 405-419. <https://doi.org/10.1007/s00126-016-0672-x>
- Gigon, J., Deloule, E., Mercadier, J., Huston, D. L., Richard, A., Annesley, I. R., Wygralak, A. S., Skirrow, R. G., Mernagh, T. P., Masterman, K. (2020). Tracing metal sources for the giant McArthur River Zn-Pb deposit (Australia) using lead isotopes. *Geology*, 48, 478-482. <https://doi.org/10.1130/G47001.1>
- 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 (4), 685-714. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.98.4.685>
- Kania, H., Saternus, M. (2023). Evaluation and Current State of Primary and second Zinc Production. *A Review. Applied Sciences*, 13, 1-22. <https://doi.org/10.3390/app13032003>
- Leach, D. L., Bradley, D. C., Huston, D., Pisarevsky, S. A., Taylor, R. D., Gardoll, S.J. (2010). Sediment-hosted lead-zinc deposits in Earth history. *Economic Geology and the Bulletin of the Society of Economic Geologists*, 105, 593-625. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.105.3.593>
- Mudd, G. M., Jowitt, S. M., Wernet, T. T. (2017). The world’s lead-zinc mineral resources: Scarcity, data, issues and opportunities. *Ore Geology Reviews*, 80, 1160 – 1190. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2016.08.010>
- Meinert, L. D. (1987). Skarn zonation and fluid evolution in the Groundhog Mine, Central mining district. *Economic Geology*, 82, 3, 523-545. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.82.3.523>
- Meinert, L. D., Dipple, G. M., Nicolescu, S. (2005). World Skarn deposits. *Economic Geology 100 the Anniversary*, 299-336. <https://doi.org/10.5382/AV100.11>
- Nuspl, A., Gutzmer, J. (2009). Genesis of nonsulfide zinc deposits and their future utilization. *Geology 12*. Freiberg, Germany: Institute of Mineralogy 1–12
- Paradis, S., Hannigan P., Dewing K. (2007). Mississippi valley-type lead-zinc deposits (MVT), 1-15. <https://www.researchgate.net/publication/228477629>
- Spry, P. G., Teale, G. S., Steadman, J. A. (2009). Classification of Broken Hill-Type Pb-Zn-Ag Deposits: A Refinement. *Eos Transactions AGU*, v. 90 (22), Joint Assembly Supplement, Abstract, V21A-01. <https://www.science.gov/topicpages/p/pb-zn+sedex+deposits>
- Swinkels, L. J., Isenbeck, J. S., Frenzel, M., Gutzmer, J., Burisch, M. (2021). Spatial and Temporal Evolution of the Freiberg Epithermal Ag-Pb-Zn District, Germany. *Economic Geology*, 116, 1649-1667. <https://doi.org/10.5382/econgeo.4833>
- Williams, K. (2014). SEDEX: The biggest lead and Zinc Deposits in the World. <https://www.geologyforinvestors.com/sedex-biggest-lead-zinc-deposits-world/>
- Yesares, L., Drummond, D. A., Hollis, S. P., Doran, A. L., Menuge, J. F., Boyce, A. J., Blakeman, R. J., Ashton, J. H. (2019). Coupling mineralogy, textures, stable and radiogenic isotopes in identifying ore-forming processes in Irish type carbonate-hosted Zn-Pb deposits. *Minerals*, 9 (6), 27. <https://doi.org/10.3390/min9060335>