



ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ
Εθνικόν και Καποδιστριακόν
Πανεπιστήμιον Αθηνών

Υδρογεωχημεία – Αναλυτική Γεωχημεία

Ενότητα 3: Όξινη απορροή μεταλλείων

Αριάδνη Αργυράκη
Σχολή Θετικών Επιστημών
Τμήμα Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος

Γεωχημεία επιφανειακών νερών

Όξινη απορροή μεταλλείων

Περιεχόμενα

- Παράδειγμα εφαρμογής αντιδράσεων εξουδετέρωσης στον προσδιορισμό παραγόντων ρύθμισης του pH φυσικών νερών
- Μελέτη ειδικής περίπτωσης από μια ιστορική μεταλλευτική περιοχή στο Νέο Μεξικό (Berger et al., 2000)*

* A.C. Berger et al. / Applied Geochemistry 15 (2000) 655 -666



Όξινη απορροή μεταλλείων

- ❑ Προκαλείται από την οξείδωση θειούχων ορυκτών σε μεταλλεία, χώρους απόθεσης αποβλήτων μεταλλείων κλπ.
- ❑ Παραγωγή όξινων, πλούσιων σε μέταλλα απορροών → μόλυνση επιφανειακών και υπόγειων νερών
- ❑ Η όξινη απορροή είναι τοξική για ψάρια, φυτά και υδρόβια έντομα και αποτελεί κίνδυνο για τους υδάτινους ταμιευτήρες στα κατάντη
- ❑ Ο χημισμός όξινων απορροών εξαρτάται από το είδος των μεταλλικών ορυκτών στο μετάλλευμα και το μητρικό πέτρωμα, το ρυθμό αποσάθρωσης αυτών, την περατότητα και την ικανότητα εξουδετέρωσης από τα περιβάλλοντα πετρώματα



Όξινη απορροή μεταλλείων (1/2)

- ❑ Η εξασθένηση του φαινομένου μπορεί να συμβεί με φυσικό τρόπο:
 - ✓ μέσω αντιδράσεων εξουδετέρωσης των όξινων διαλυμάτων με τα περιβάλλοντα πετρώματα
 - ✓ μέσω ανάμιξης με καθαρό φυσικό νερό



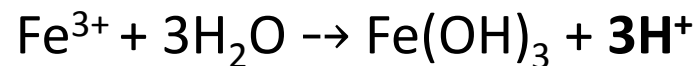
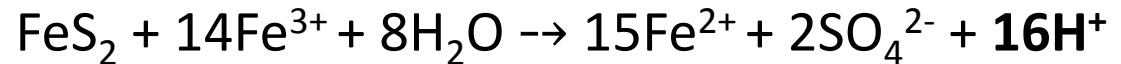
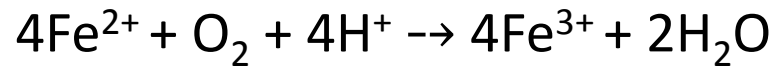
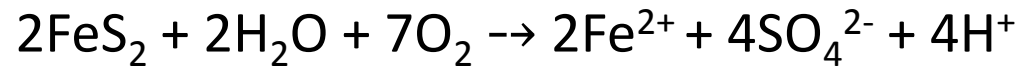
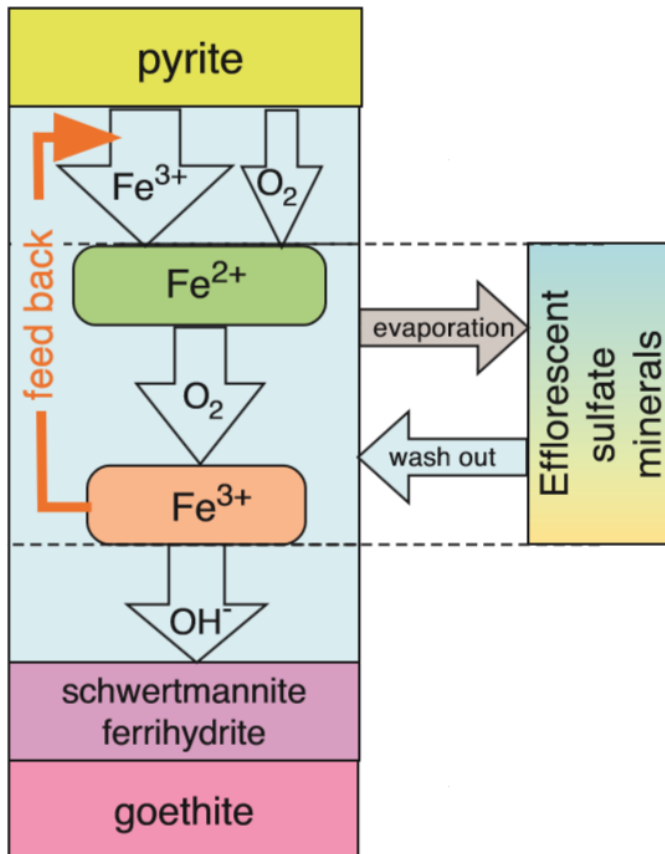
Όξινη απορροή μεταλλείων (2/2)

- ❑ από την απορροή καθώς:
 - ✓ καθιζάνουν με μορφή υδροξειδίων, οξυ-υδροξειδίων, ένυδρων θειικών αλάτων
 - ✓ προσροφώνται σε επιφάνειες στερεών φάσεων
 - ✓ μέσω απλής αραίωσης

- ❑ Σημασία στην αναζήτηση κατάλληλης μεθόδου αποκατάστασης

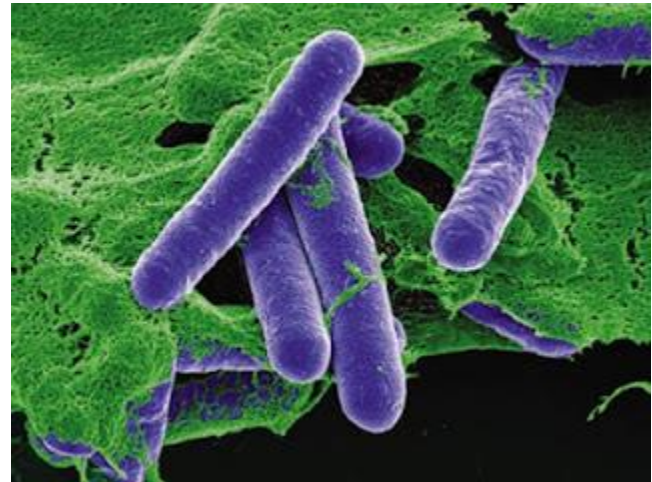
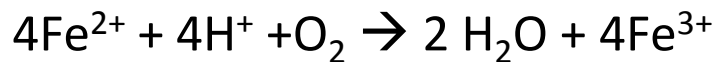
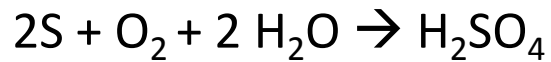
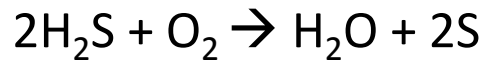


Σταδιακή οξείδωση σιδηροπυρίτη σε περιβάλλον όξινης απορροής



Εικόνα 1 (*Elements*, April 2014)

ΧΗΜΕΙΟΛΙΘΟΤΡΟΦΙΚΟΣ ΜΕΤΑΒΟΛΙΣΜΟΣ



Εικόνα 2: *Thiobacillus ferrooxidans*

ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΕΛΕΓΧΟΥ ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑΣ

pH υδρόλυσης

Ιόν	pH υδρόλυσης
Fe ³⁺	2.0
Al ³⁺	4.1
Cu ²⁺	5.3
Pb ²⁺	6.0
Zn ²⁺	7.0
Mn ²⁺	10.5

Πίνακας 1

Πρόβλεψη διασποράς μετάλλων μέσω της **όξινης απορροής μεταλλείων**:

pH < 2 → μέταλλα διαλυτά σε μορφή κατιόντων (Pb²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺). Καθώς το pH αυξάνει στα κατάντη λόγω ανάμιξης με καθαρό νερό τα μέταλλα αρχίζουν να καθιζάνουν ως στερεές ενώσεις υδροξειδίων (π.χ. Pb(OH)₂)



ΛΑΥΡΙΟ: ΟΞΙΝΗ ΑΠΟΡΡΟΗ ΣΕ ΚΑΝΑΛΙ ΔΙΟΧΕΤΕΥΣΗΣ



Εικόνα 3

ΛΑΥΡΙΟ: Επανθήματα θειοαλάτων και λυσίμετρο σε σωρό μεταλλουργικών αποβλήτων



Εικόνα 4



Όξινη απορροή σε εγκαταλειμμένη στοά- Στρατώνι Χαλκιδικής



Εικόνα 5



Όξινη απορροή σε εγκαταλειμμένη στοά- Καλαβασός Κύπρου



Εικόνα 6



Επανθήματα θειοαλάτων σε σωρό μεταλλουργικών αποβλήτων μεταλλείο Μαθιάτη Κύπρου



Εικόνα 7



Επιτόπου μετρήσεις φυσικοχημικών παραμέτρων (pH, Eh, dissolved oxygen)



Εικόνα 8



Εικόνα 9



Επιτόπου διήθηση δείγματος όξινης απορροής



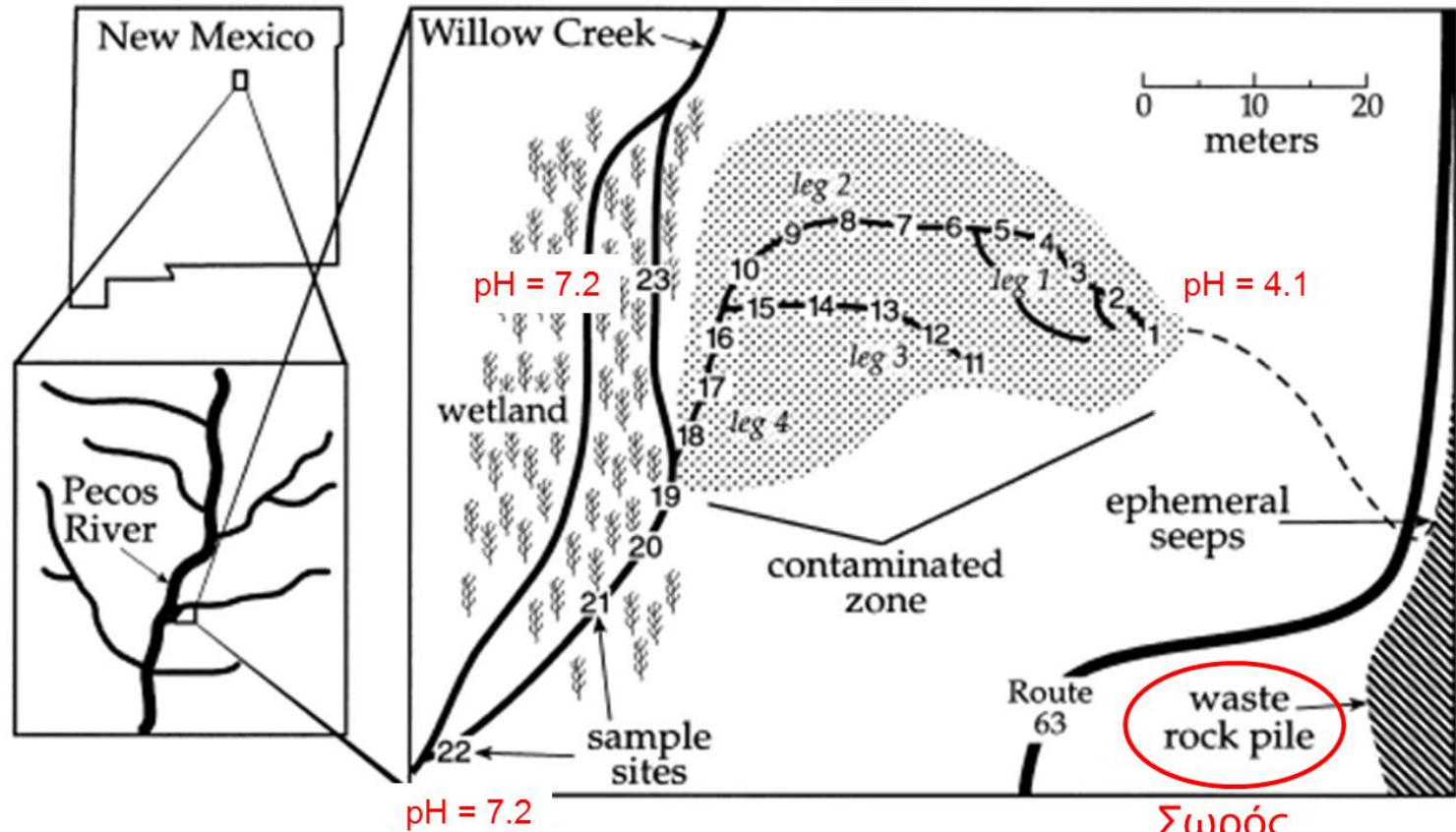
Εικόνα 10



Γεωχημεία επιφανειακών νερών

Διεργασίες φυσικής εξασθένισης όξινης απορροής
μεταλλείων

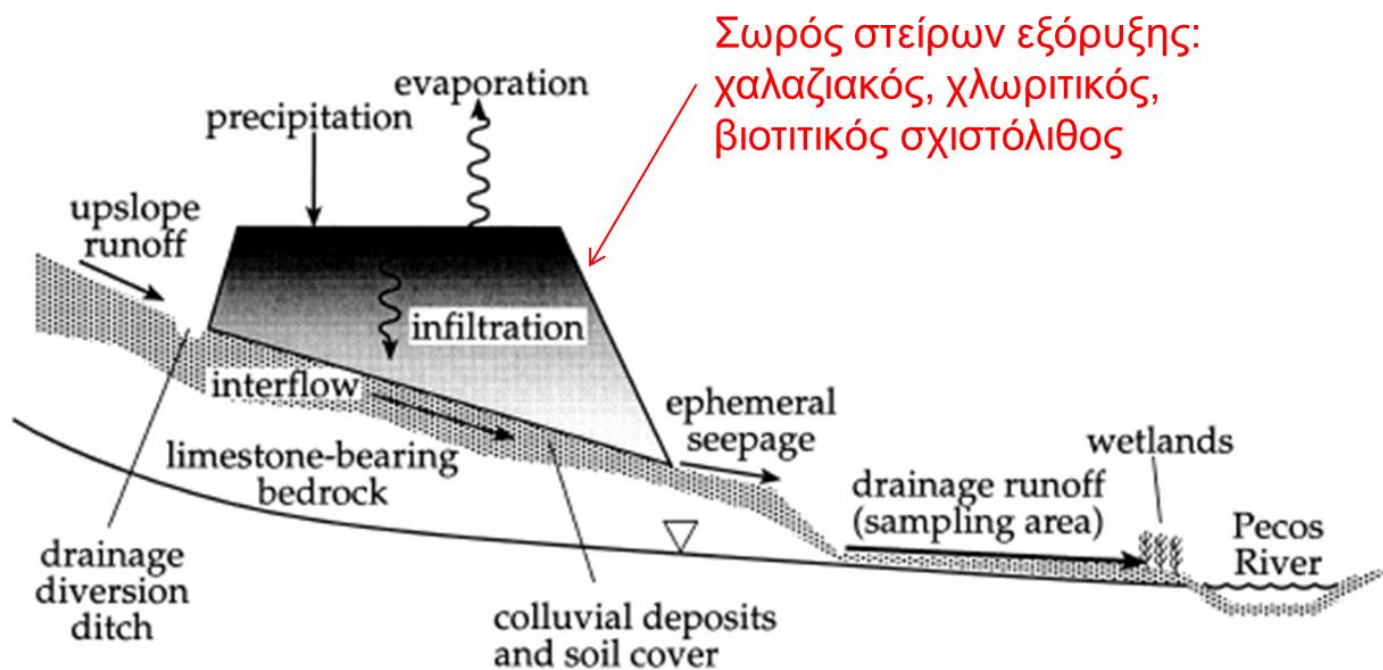
Περιοχή μελέτης- Pecos Mine Operable Unit Παραγωγή Cu-Pb-Zn (1881-1939)



Εικόνα 11

Σωρός
στείων εξόρυξης

Σκαρίφημα διεργασιών



Εικόνα 12

Δειγματοληψία – ανάλυση

- Δείγματα απορροής ανά 3-4 m
- Μέτρηση pH, T, διήθηση (0.1 μ), οξίνιση επιτόπου
- Συγκεντρώσεις κατιόντων → ICP AES
- Fe(II) → UV spectrophotometry
- Συγκεντρώσεις ανιόντων → χρωματογραφία ιόντων
- XRD ανάλυση ηθμών



Συγκεντρώσεις μετάλλων στα ρέματα (1/2)

Leg	Sample number	Distance (m)	pH	O2 (aq)	Zn	SO4	Mg	Ca	Al	Cl	Cu	Mn	Tot Fe	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Pb
1	1	77.7	4,1	10	2211	8120	538	441	105,8	68,4	2,41	14,79	0,82	0,00	0,82	0,41
1	2	74.7	4,7		1048	4250	281	356	20,45	58,8	10,65	10,40	0,87	0,61	0,26	0,21
1	3	71.6	4,8		897	4240	296	267	16,56	52,5	10,88	3,86	2,00	1,14	0,86	0,24
1	4	68.6	5,3		568	2110	138	151	4,59	33,6	5,28	6,87	1,46	1,28	0,18	0,06
1	5	65.5	5,5	5	681	2480	185	270	1,02	37,3	1,44	6,90	1,17	0,84	0,33	0,01
2	6	62,5	4,7		568	5110	138	151	4,59	53,7	5,28	6,87	1,46	0,43	1,03	0,06
2	7	59,4	4,7		1435	5210	363	382	48,5	54,1	13,75	11,54	1,05	0,39	0,66	0,34
2	8	56,4	4,7		1210	4550	322	354	36,73	49,8	11,13	11,19	0,93	0,47	0,46	0,40
2	9	53,3	4,7		1239	4540	318	355	33,78	49,7	10,66	11,39	0,91	0,41	0,50	0,38
2	10	50,3	4,7		1269	4750	318	355	33,78	50,7	10,66	11,39	0,91	0,42	0,49	0,38

Πίνακας 2



Συγκεντρώσεις μετάλλων στα ρέματα (2/2)

Leg	Sample number	Distance (m)	pH	O ₂ (aq)	Zn	SO ₄	Mg	Ca	Al	Cl	Cu	Mn	Tot Fe	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Pb
3	11	70,1	4,2	10	1752	6260	448	509	93,79	53,70	18,83	16,17	1,35	0,02	1,34	0,20
3	12	65,5	4,5		1232	4320	308	388	44,64	42,00	13,01	12,58	1,94	0,87	1,07	0,10
3	13	61,0	5,8		476	2120	117	298	0,1	21,70	0,23	7,43	0,23	0,13	0,10	0,00
3	14	57,9	5,6		411	1990	169	296	1,54	21,10	1,73	7,37	2,63	2,47	0,16	0,05
3	15	53,3	5,3		581		195	313	4,85		4,45	7,89	2,30	2,37	0,00	0,18
4	16	47,2	4,5	6	1138	4280	283	363	33,35	42,70	10,67	10,75	2,24	1,32	0,92	0,49
4	17	44,2	4,8		929	3510	254	322	18,00	36,40	9,52	9,36	3,13	2,27	0,86	0,44
4	18	41,1	4,9		893	3380	252	314	16,00	35,80	9,98	9,32	3,05	2,33	0,72	0,46
4	19	37,5	5,8	6	448	2140	141	224	1,49	23,80	3,06	4,9	3,68	3,66	0,02	0,03
4	20	35,1	5,9		51	2020	141	238	1,48	23,70	2,94	5,22	2,85	2,75	0,10	0,05
4	21	30,5	6,0		447	1710	129	221	0,74	20,90	1,98	4,79	1,95	1,60	0,35	0,02
4	22	0,0	7,2		135	603	59	127	0,13	9,20	0,39	1,74	0,04	0,00	0,04	0,01
Willow Creek	23	5,5	7,2	3	3	119	26	41	0,00	9,30	0,01	4,00	7,68	6,82	1,86	0,00

Πίνακας 3

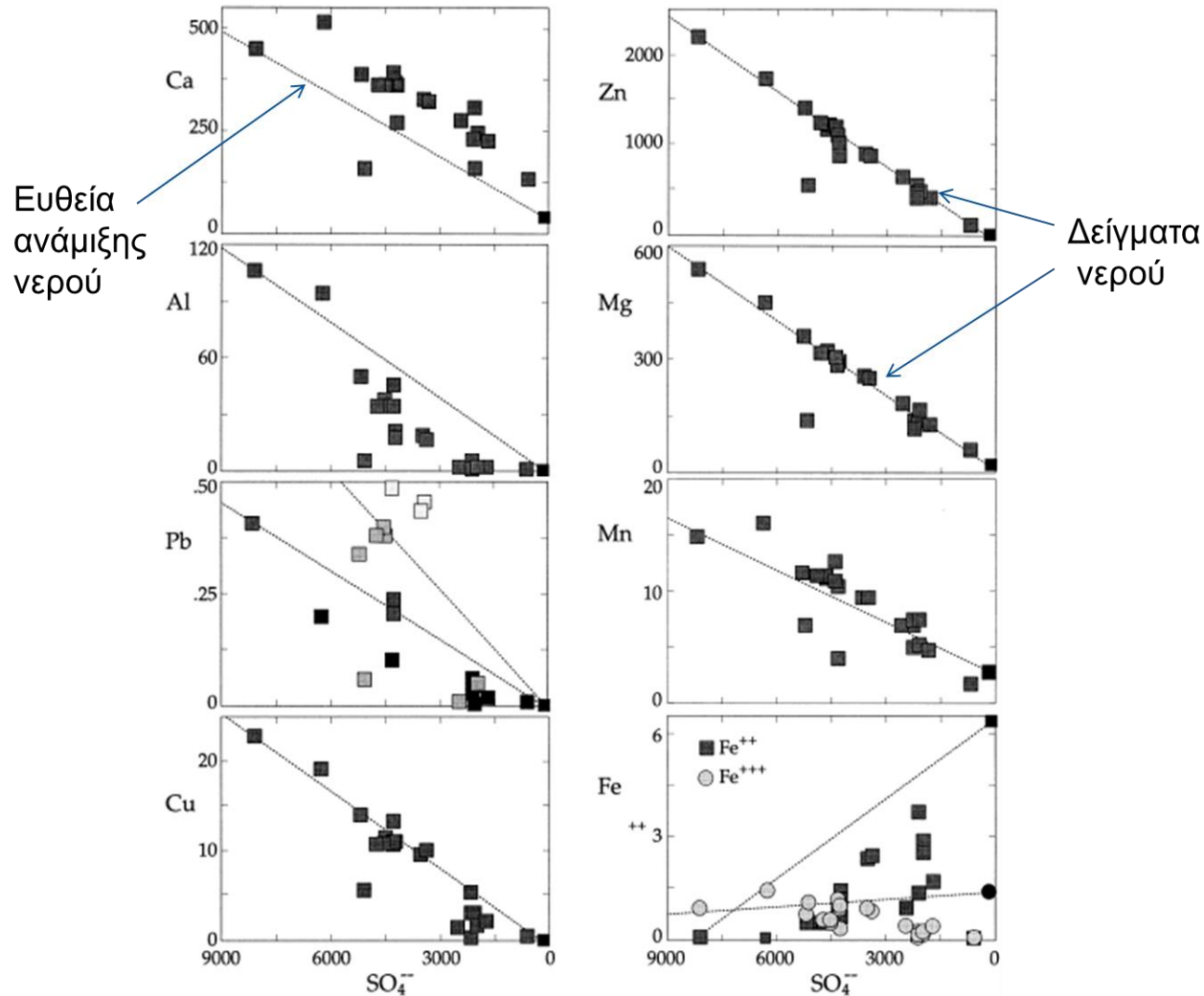


1. Διεργασία ανάμιξης νερού

- Με βάση την παραδοχή ότι τα SO_4^{2-} δεν λαμβάνουν μέρος σε αντιδράσεις εντός του διαλύματος (συντηρητικό ιόν)
- Η μεταβολή της συγκέντρωσης SO_4^{2-} είναι συνάρτηση του λόγου ανάμιξης ρυπασμένο/καθαρό νερό
- Τα γραφήματα συσχέτισης των μετάλλων- SO_4^{2-} απεικονίζουν τη συμπεριφορά τους σε σχέση με την απλή ανάμιξη



Γραφήματα ανάμειξης νερού



Εικόνα 13

Συμπεριφορά ιόντων

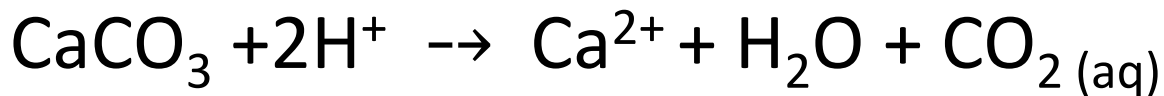
Για τα διάφορα ιόντα τα δείγματα στο διάγραμμα απεικονίζονται:

- πάνω από τη γραμμή ανάμιξης \rightarrow περίσσεια ιόντων στο διάλυμα λόγω πρόσθετης διεργασίας (π.χ. Ca λόγω διάλυσης ασβεστίτη)
- κάτω από τη γραμμή ανάμιξης \rightarrow απομάκρυνση ιόντων από το διάλυμα λόγω καθίζησης (π.χ. Al, Fe)
- Πάνω στη γραμμή ανάμιξης \rightarrow η συγκέντρωση των ιόντων καθορίζεται με βάση την ανάμιξη καθαρού-ρυπασμένου νερού (Zn, Mg)



2. Διεργασία διάλυσης ασβεστίτη

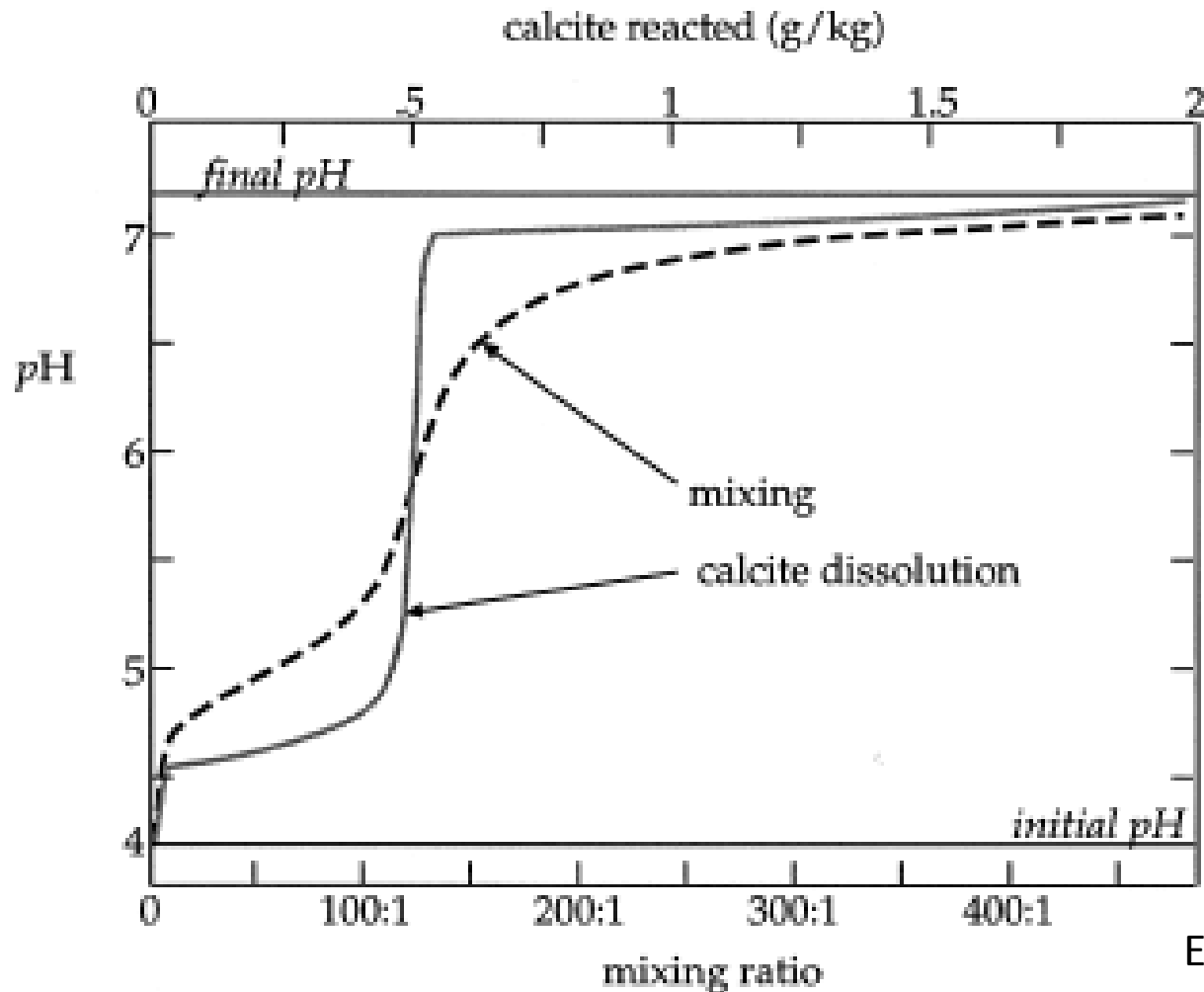
- Παρατηρήσεις υπαίθρου → ρωγμές και μεταβολές στο χρώμα του υποκείμενου ασβεστολίθου → ενδείξεις αλληλεπίδρασης με την όξινη απορροή



- Αύξηση του pH και απελευθέρωση Ca^{2+} στο διάλυμα

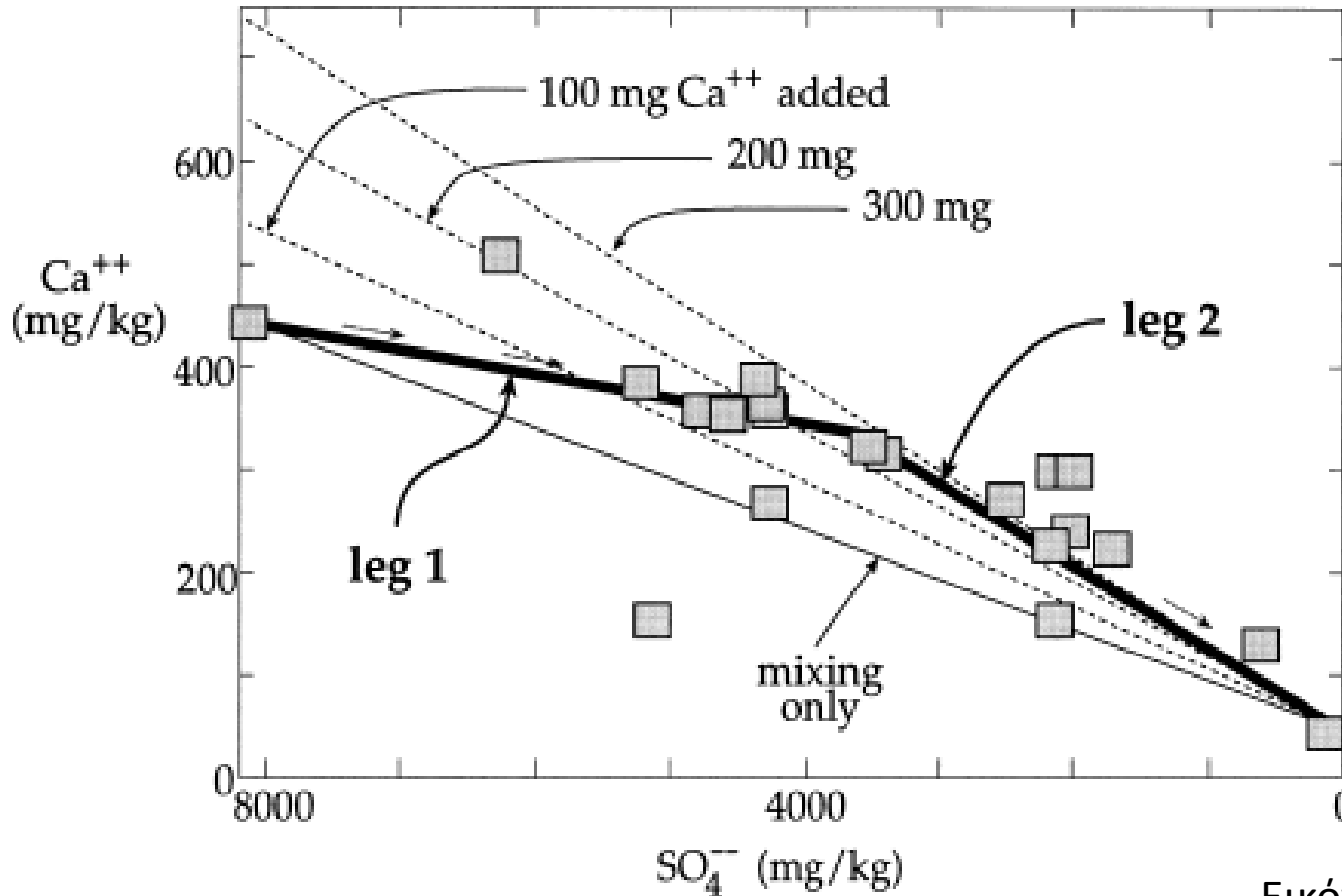


Πρόγνωση μεταβολής pH με χρήση μοντέλου REACT



Εικόνα 14

Συνδυασμός διεργασιών διάλυσης ασβεστίτη και αραίωσης που δικαιολογούν τις παρατηρούμενες συγκεντρώσεις Ca^{2+}



Εικόνα 15

Συμπεράσματα

- Ο συνδυασμός διάλυσης ασβεστίτη και η ανάμιξη των νερών οδηγούν σε αύξηση του pH έως 6.
- Το pH συνεχίζει να αυξάνει έως 7.2 λόγω απλής ανάμιξης.
- Οι συνθήκες αυτές προκαλούν την καθίζηση των μετάλλων:

Al ως $\text{Al}(\text{OH})_3$,

Cu ως CuO ,

Fe ως $\text{Fe}(\text{OH})_3$



Τέλος Ενότητας

Όξινη απορροή μεταλλείων

Χρηματοδότηση

- Το παρόν εκπαιδευτικό υλικό έχει αναπτυχθεί στο πλαίσιο του εκπαιδευτικού έργου του διδάσκοντα.
- Το έργο «**Ανοικτά Ακαδημαϊκά Μαθήματα στο Πανεπιστήμιο Αθηνών**» έχει χρηματοδοτήσει μόνο την αναδιαμόρφωση του εκπαιδευτικού υλικού.
- Το έργο υλοποιείται στο πλαίσιο του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» και συγχρηματοδοτείται από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο) και από εθνικούς πόρους.



Σημειώματα

Σημείωμα Ιστορικού Εκδόσεων Έργου

Το παρόν έργο αποτελεί την έκδοση 1.0



Σημείωμα Αναφοράς

Copyright Εθνικών και Καποδιστριακών Πανεπιστημίων Αθηνών, Αριάδνη Αργυράκη, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια. «Υδρογεωχημεία-Αναλυτική Γεωχημεία. Όξινη απορροή μεταλλείων». Έκδοση: 1.0. Αθήνα 2015.
Διαθέσιμο από τη δικτυακή διεύθυνση:
<http://opencourses.uoa.gr/courses/GEOL103>.



Σημείωμα Αδειοδότησης

Το παρόν υλικό διατίθεται με τους όρους της άδειας χρήσης Creative Commons Αναφορά, Μη Εμπορική Χρήση Παρόμοια Διανομή 4.0 [1] ή μεταγενέστερη, Διεθνής Έκδοση. Εξαιρούνται τα αυτοτελή έργα τρίτων π.χ. φωτογραφίες, διαγράμματα κ.λ.π., τα οποία εμπεριέχονται σε αυτό και τα οποία αναφέρονται μαζί με τους όρους χρήσης τους στο «Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων».



[1] <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>

Ως **Μη Εμπορική** ορίζεται η χρήση:

- που δεν περιλαμβάνει άμεσο ή έμμεσο οικονομικό όφελος από την χρήση του έργου, για το διανομέα του έργου και αδειοδόχο
- που δεν περιλαμβάνει οικονομική συναλλαγή ως προϋπόθεση για τη χρήση ή πρόσβαση στο έργο
- που δεν προσπορίζει στο διανομέα του έργου και αδειοδόχο έμμεσο οικονομικό όφελος (π.χ. διαφημίσεις) από την προβολή του έργου σε διαδικτυακό τόπο

Ο δικαιούχος μπορεί να παρέχει στον αδειοδόχο ξεχωριστή άδεια να χρησιμοποιεί το έργο για εμπορική χρήση, εφόσον αυτό του ζητηθεί.



Διατήρηση Σημειωμάτων

Οποιαδήποτε αναπαραγωγή ή διασκευή του υλικού θα πρέπει να συμπεριλαμβάνει:

- το Σημείωμα Αναφοράς
- το Σημείωμα Αδειοδότησης
- τη δήλωση Διατήρησης Σημειωμάτων
- το Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων (εφόσον υπάρχει)

μαζί με τους συνοδευόμενους υπερσυνδέσμους.



Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων (1/3)

Το Έργο αυτό κάνει χρήση των ακόλουθων έργων:

Εικόνες/Σχήματα/Διαγράμματα/Φωτογραφίες

Εικόνα 1: Οξείδωση σιδηροπυρίτη . Copyright Mineralogical Society of America, 1997. Πηγή: Acid mine drainage, by Rismidt J.D. & Vaughan D.J. In Elements Magazine, April 2014.

Εικόνα 2: *Thiobacillus ferrooxidans*. Copyright La RedVITEC . Σύνδεσμος: <http://www.redvitec.edu.ar>

Εικόνα 11: Χάρτης της περιοχής Pecos Mine. Copyright Elsevier B.V. Πηγή: A process model of natural attenuation in drainage from a historic mining district, by Berger et al. In Applied Geochemistry 15 (2000): 655-666

Εικόνα 12: Σκαρίφημα διεργασιών στο Pecos Mine. Copyright Elsevier B.V. Πηγή: A process model of natural attenuation in drainage from a historic mining district, by Berger et al. In Applied Geochemistry 15 (2000): 655-666



Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων (2/3)

Το Έργο αυτό κάνει χρήση των ακόλουθων έργων:

Εικόνες/Σχήματα/Διαγράμματα/Φωτογραφίες

Εικόνα 13: Γραφήματα ανάμειξης νερού . Copyright Elsevier B.V. Πηγή: A process model of natural attenuation in drainage from a historic mining district, by Berger et al. In Applied Geochemistry 15 (2000): 655-666

Εικόνα 14: Διάγραμμα πρόγνωσης μεταβολής pH . Copyright Elsevier B.V. Πηγή: A process model of natural attenuation in drainage from a historic mining district, by Berger et al. In Applied Geochemistry 15 (2000): 655-666

Εικόνα 15: Διάγραμμα Ca-SO₄. . Copyright Elsevier B.V. Πηγή: A process model of natural attenuation in drainage from a historic mining district, by Berger et al. In Applied Geochemistry 15 (2000): 655-666



Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων (3/3)

Το Έργο αυτό κάνει χρήση των ακόλουθων έργων:

Πίνακες

Πίνακας 2,3: Συγκεντρώσεις μετάλλων στα ρέματα. Copyright Elsevier B.V. Πηγή:
A process model of natural attenuation in drainage from a historic mining district,
by Berger et al. In Applied Geochemistry 15 (2000): 655-666

