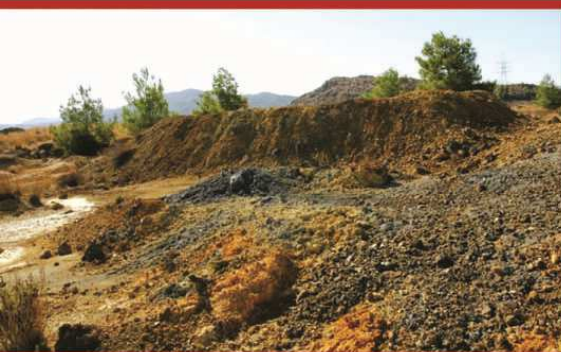




ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ & ΓΕΩΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ
ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
"ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΗ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΓΕΩΛΟΓΙΑ"



Διεργασίες υπεργενετικής αλλοίωσης συμπαγούς θειούχου μεταλλοφορίας $\text{Cu} - \text{FeS}_2$ και μεταλλευτικών αποβλήτων του ανενεργού μεταλλείου Μαθιάτη της Κύπρου και επιπτώσεις στο περιβάλλον:
αναζήτηση μεθόδου αντιμετώπισης του προβλήματος της όξινης απορροής



Ευάγγελος Σ. Γαλανόπουλος
Γεωλόγος

Επιβλέπων:
Καθηγητής Νικόλαος Σκαρπέλης

ΑΘΗΝΑ
ΔΕΚΕΜΒΡΙΟΣ 2012

Διεργασίες υπεργενετικής αλλοίωσης συμπαγούς θειούχου μεταλλοφορίας Cu – FeS₂ και μεταλλευτικών αποβλήτων του ανενεργού μεταλλείου Μαθιάτη της Κύπρου και επιπτώσεις στο περιβάλλον: αναζήτηση μεθόδου αντιμετώπισης του προβλήματος της όξινης απορροής

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Διεργασίες υπεργενετικής αλλοίωσης συμπαγούς θειούχου μεταλλοφορίας Cu – FeS₂ και μεταλλευτικών αποβλήτων του ανενεργού μεταλλείου Μαθιάτη της Κύπρου και επιπτώσεις στο περιβάλλον: αναζήτηση μεθόδου αντιμετώπισης του προβλήματος της όξινης απορροής

Weathering processes of massive sulfide Cu-FeS₂ mineralization and mining waste of the abandoned Mathiatis mine, Cyprus, and environmental impacts: neutralization tests of acid mine drainage

Ευάγγελος Σ. Γαλανόπουλος

A.M.: 21025

**ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ
ΕΠΙΤΡΟΠΗ:**

Νικόλαος Σκαρπέλης,
Καθηγητής, Τμήμα Γεωλογίας & Γεωπεριβάλλοντος,
Ε.Κ.Π.Α. (Επιβλέπων)

Ανθιμος Ξενίδης, Αναπληρωτής Καθηγητής, Σχολή
Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών, Ε.Μ.Π.

Αριάδνη Αργυράκη,
Επίκουρη Καθηγήτρια, Τμήμα Γεωλογίας &
Γεωπεριβάλλοντος, Ε.Κ.Π.Α.



Μερική χρηματοδότηση από το ερευνητικό πρόγραμμα
«Καποδίστριας 2011» του Ε.Κ.Π.Α. – Ειδικός Λογαριασμός
Κονδυλίων Έρευνας

Δεκέμβριος 2012

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η εξορυκτική δραστηριότητα στην περιοχή του κοιτάσματος Μαθιάτη της Κύπρου είχε ως αποτέλεσμα τη δημιουργία ανοικτής εκσκαφής εντός της οποίας, μετά την παύση λειτουργίας του μεταλλείου, σχηματίστηκε λίμνη όξινου νερού. Η «τύπου Κύπρου» μεταλλοφορία φιλοξενείται εντός pillow λαβών του οφιολιθικού συμπλέγματος του Τροόδους και αποτελείται κυρίως από σιδηροπυρίτη και σε πολύ μικρότερο ποσοστό από χαλκοπυρίτη, μαρκασίτη και σφαλερίτη. Υπολείμματα μεταλλεύματος και στείρα του μεταλλείου αποτέθηκαν σε σωρούς δημιουργώντας εγκατάσταση μεταλλευτικών αποβλήτων. Ο προκαταρκτικός έλεγχος της επικινδυνότητας των μεταλλευτικών αποβλήτων σύμφωνα με την κείμενη νομοθεσία απέδειξε ότι τόσο ορυκτολογικά όσο και χημικά δεν πληρούν τις προϋποθέσεις χαρακτηρισμού τους ως αδρανών.

Η υπεργενετική αλλοίωση του μεταλλεύματος και των μεταλλευτικών αποβλήτων οδήγησε στη δημιουργία όξινης απορροής. Επόμενο στάδιο της υπεργενετικής αλλοίωσης, είναι η δημιουργία σειράς υπεργενετικών ορυκτών της κατηγορίας των θεικών με μορφή επανθημάτων (efflorescences). Τα ορυκτά που σχηματίζονται είναι κυρίως θειικά άλατα του μαγνησίου, του ασβεστίου και του σιδήρου. Ως κύριες φάσεις θεικών ορυκτών προσδιορίστηκαν γύψος, εξαϋδρίτης, πικερινγκίτης, σταρκαίτης και κοπιαπίτης.

Η φυσικοχημική διερεύνηση των νερών της λίμνης στο επιλίμνιο απέδειξε ότι το pH κυμαίνεται περί το 2.8, τα θειικά περί τα 4800 ppm, ενώ οι συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων είναι πολλαπλάσιες των επιτρεπομένων ορίων για νερό άρδευσης ή ύδρευσης. Στα πλαίσια της εργασίας έγινε μία πρώτη προσπάθεια για επεξεργασία των όξινων νερών στο επιλίμνιο τμήμα. Ως μέσα εξουδετέρωσης χρησιμοποιήθηκε λειοτριβημένο υλικό ανθρακικών πετρωμάτων από γνωστές λατομικές μονάδες της νήσου. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων είναι ενθαρρυντικά, με τα καλύτερα αποτελέσματα να προκύπτουν από τη χρήση υδρασβέστου και ασβεστόλιθου των λατομείων Μιτσερού της Ελληνικής Μεταλλευτικής Εταιρείας. Το pH έφτασε σε τιμές υψηλότερες του 7, ενώ παράλληλα οι συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων στην πλειονότητα των περιπτώσεων μειώθηκαν σε τιμές κάτω από τα επιτρεπτά όρια.

ΘΕΜΑΤΙΚΗ ΠΕΡΙΟΧΗ: Μεταλλευτική Δραστηριότητα και Περιβάλλον

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ: Όξινη απορροή μεταλλείου, δοκιμές εξουδετέρωσης, μεταλλοφορία τύπου Κύπρου, επανθήματα, μεταλλευτικά απόβλητα.

Weathering processes of massive sulfide Cu-FeS₂ mineralization and mining waste of the abandoned Mathiatis mine, Cyprus, and environmental impacts: neutralization tests of acid mine drainage

ABSTRACT

The mining activities in Mathiatis area, Cyprus resulted in the development of an acidic open pit lake. The mining waste heaps are located in the northern part of the mine and consist of country rock fragments and low-grade ore. The “Cyprus type” mineralization is hosted within the lower-pillow lavas sequence of the Troodos ophiolite complex. The predominant ore mineral is pyrite with minor proportions of chalcopyrite, marcasite and sphalerite. Supergene alteration of the ore and the mine waste led to generation of acid mine drainage. The topography of the dump site allows the fill up of the open pit lake with acidic runoff water. Supergene alteration proceeds by forming salts, mostly sulfates (efflorescences), that belong to magnesium, calcium and ferric/ferrous phases. The mineral efflorescences comprise gypsum, hexahydrate, pickeringite, copiapite and starkeyite.

The pH of the pit lake water is as low as 2.8, sulfate concentrations range from 4600 to 4850 ppm, whereas concentration of heavy metals exceeds the established regulatory limits for irrigation or potable water. The suitability of carbonate rocks, exploited at neighbouring areas, for neutralization of the acidic waters of the epilimnion was tested. The results of the experiments were encouraging and the best neutralization agents proved to be quicklime and limestone from the mining district of Mitsero. The pH exceeded the value of 7, whereas the concentrations of the heavy metals, but Cd, Co, Mn and sulfate, decreased. A preliminary examination on the mine wastes site proved that they cannot be characterized as inert material according to current European legislation.

SUBJECT AREA: Mining activities and the Environment

KEYWORDS: Acid mine drainage, neutralization tests, Cyprus type mineralization, efflorescences, mine waste.

Διεργασίες υπεργενετικής αλλοίωσης συμπαγούς θειούχου μεταλλοφορίας Cu – FeS₂ και μεταλλευτικών αποβλήτων του ανενεργού μεταλλείου Μαθιάτη της Κύπρου και επιπτώσεις στο περιβάλλον: αναζήτηση μεθόδου αντιμετώπισης του προβλήματος της όξινης απορροής

Στη γιαγιά μου

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Ολοκληρώνοντας την παρούσα μεταπτυχιακή εργασία, αισθάνομαι ικανοποίηση και συγκίνηση, αφού ένας μεγάλος στόχος επετεύχθη. Φυσικά, η ολοκλήρωση της εργασίας δεν θα ήταν εφικτή εάν δεν είχα την βοήθεια κάποιων ανθρώπων που ήταν κοντά μου καθ' όλη τη διάρκεια της.

Πρώτο από όλους, θέλω να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα της διπλωματικής εργασίας, Καθηγητή Νικόλαο Σκαρπέλη για την πολύτιμη καθοδήγηση, εμπιστοσύνη και εκτίμηση που μου έδειξε.

Στη συνέχεια, θα ήθελα να ευχαριστήσω την Επίκουρη Καθηγήτρια Αριάδνη Αργυράκη για την αρωγή της στην τέλεση των πειραμάτων εξουδετέρωσης των όξινων νερών στο Εργαστήριο Οικονομικής Γεωλογίας – Γεωχημείας καθώς επίσης και τις διορθώσεις και παρατηρήσεις επί του κειμένου.

Τις ευχαριστίες μου εκφράζω στον Αναπληρωτή Καθηγητή Άνθιμο Ξενίδη του ΕΜΠ που δέχτηκε να είναι μέλος της εξεταστικής επιτροπής μου και για τις παρατηρήσεις του.

Οπωσδήποτε, θα ήθελα να ευχαριστώ τον Δρ. Γεώργιο Μαλιώτη, Διευθυντή της Ελληνικής Μεταλλευτικής Εταιρείας για τους χάρτες του Μαθιάτη, τις πληροφορίες για την γεωλογία και την ιστορία της εκμετάλλευσης. Επίσης την Δρ. Ελένη Γεωργίου – Μορισσώ, Διευθύντρια του Τμήματος Γεωλογικής Επισκόπησης Κύπρου, τον χημικό Δρ. Ανδρέα Ζήσιμο και τον κ. Γεώργιο Χατζηγεωργίου, γεωλόγο MSc από την ίδια Υπηρεσία, για τις πληροφορίες και την βοήθεια που μου παρείχαν και την ευγενική παραχώρηση του χημείου του Τμήματος Γεωλογικής Επισκόπησης για την προετοιμασία μέρους των δειγμάτων νερού.

Θέλω επίσης να εκφράσω τις ευχαριστίες μου στον κ. Ευάγγελο Μιχαηλίδη Ε.Ε.ΔΙ.Π του Τμήματος Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος για τη βοήθειά του στη χρήση του SEM – EDS.

Ευχαριστώ επίσης, τους Δανάη Αντιβάχη, Κωνσταντίνο Μαυρογόνατο, Αναστάσιο Σωτήρογλου και Πέτρο Χατζηπαλόγλου, για τις ατελείωτες ώρες που περάσαμε στο γραφείο των μεταπτυχιακών αναλύοντας γεωλογικά - και όχι μόνο - ζητήματα, και όλους τους φίλους μου στην Ταϊλάνδη. Τέλος, ένα μεγάλο και εγκάρδιο ευχαριστώ οφείλω στην Μαρία – Ελισσάβητ Καραδοσίδα, σύντροφό μου στη ζωή, για τις γλωσσολογικές της παρατηρήσεις και την υπομονή που έδειξε καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της εργασίας.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ	1
1. ΠΕΡΙ ΚΥΠΡΟΥ	2
1.1 Γεωμορφολογικά – Γεωγραφικά στοιχεία.....	2
1.2 Γεωλογία Κύπρου	3
1.2.1 Οφιολιθικό σύμπλεγμα Τροόδους.....	9
1.2.2 Υπερβασικά – Σωρειτικά πετρώματα	10
1.2.3 Γάββροι	11
1.2.4 Ανώτερα πετρώματα θαλάμου	12
1.2.5 Σμήνος φλεβών.....	12
1.2.6 Pillow λάβες.....	13
1.2.7 Πελαγικά ιζήματα.....	14
2. ΗΦΑΙΣΤΕΙΟΓΕΝΗ ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΑ ΣΥΜΠΑΓΩΝ ΘΕΙΟΥΧΩΝ (VOLCANOGENIC MASSIVE SULFIDE DEPOSITS)	15
2.1 Υδροθερμικό σύστημα.....	15
2.2 Ορυκτολογικές παραγενέσεις	16
2.3 Κοιτάσματα τύπου Κύπρου.....	18
2.3.1 Δομή κοιτάσματος.....	18
2.3.2 Ορυκτολογία.....	20
2.3.3 Ζώνες εξαλλοίωσης.....	21
2.3.4 Γένεση κοιτασμάτων τύπου Κύπρου	22
3. ΤΟ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ ΤΗΣ ΟΞΙΝΗΣ ΑΠΟΡΡΟΗΣ (ACID MINE DRAINAGE)	24
3.1 Χαρακτηριστικά και συνθήκες δημιουργίας όξινης απορροής	24
3.2 Μικροβιακή δραστηριότητα	26
4. ΜΕΤΑΛΛΕΙΟ ΜΑΘΙΑΤΗ	27
4.1 Μεταλλευτική δραστηριότητα στην Κύπρο.....	27
4.2 Ιστορική αναδρομή	28
4.3 Μορφολογία μεταλλείου.....	29
4.4 Γεωλογία	32
4.5 Γεωχημεία ευρύτερης περιοχής.....	36
4.6 Υδρογεωλογικό καθεστώς	38
4.7 Στρωμάτωση λίμνης ανοιχτού μεταλλείου.....	44

Διεργασίες υπεργενετικής αλλοίωσης συμπαγούς θείουχου μεταλλοφορίας Cu – FeS₂ και μεταλλευτικών αποβλήτων του ανενεργού μεταλλείου Μαθιάτη της Κύπρου και επιπτώσεις στο περιβάλλον: αναζήτηση μεθόδου αντιμετώπισης του προβλήματος της όξινης απορροής

5. ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ - ΠΡΟΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ – ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ.....	45
5.1 Διαδικασία δειγματοληψίας.....	45
5.2 Μέθοδοι ανάλυσης	50
5.2.1 SEM - EDS.....	50
5.2.2 AAS.....	50
5.2.3 X - RD.....	50
5.2.4 ICP-MS/AES.....	51
6. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....	52
6.1 Ορυκτολογία – Πετρολογία.....	52
6.2 Υπεργενετικές αλλοιώσεις (Επανθήματα)	59
6.2.1 Επανθήματα στην ανοιχτή εκσκαφή.....	59
6.2.2 Επανθήματα στους σωρούς μεταλλευτικών αποβλήτων	60
6.2.3 Ομάδες υπεργενετικών ορυκτών.....	63
6.3 Νερό επανθημάτων	69
6.4 Ίζημα της λίμνης	71
6.5 Νερά λίμνης ανοιχτού μεταλλείου (pit lake)	74
6.6 Μεταλλευτικά Απόβλητα.....	86
6.6.1 Νομικό Πλαίσιο.....	86
6.6.2 Φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά των αποβλήτων	88
6.6.3 Χαρακτηρισμός των αποβλήτων.....	92
6.6.4 Χαρακτηρισμός της εγκατάστασης εξορυκτικών αποβλήτων	93
7. ΔΟΚΙΜΕΣ ΕΞΟΥΔΕΤΕΡΩΣΗΣ ΟΞΙΝΗΣ ΑΠΟΡΡΟΗΣ.....	94
7.1 Γενικές αρχές δοκιμών εξουδετέρωσης όξινης απορροής.....	94
7.2 Υλικά εξουδετέρωσης	97
7.3 Αποτελέσματα δοκιμών.....	97
8. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ.....	119
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ.....	121
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 1.....	119
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 2.....	123
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 3.....	130

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η έναρξη της μεταλλευτικής δραστηριότητας από τον άνθρωπο χάνεται μέσα στα βάθη των αιώνων και δεν είναι εύκολο να προσδιοριστεί. Στη σύγχρονη κοινωνία όπως και στην αρχαιότητα, η μεταλλευτική βιομηχανία συνδέθηκε με την ανάπτυξη νέων τεχνολογιών και με την πρόοδο του ανθρώπινου γένους. Δυστυχώς όμως τίποτα δεν έρχεται χωρίς κόστος. Η διαχείριση των μεταλλευτικών αποβλήτων και η αποκατάσταση του περιβάλλοντος μετά την παύση της εξόρυξης και επεξεργασίας δεν γινόταν με ορθολογικά κριτήρια, ενώ η ελλιπής σχετική νομοθεσία δεν όριζε τα πλαίσια και τους περιορισμούς που θα έπρεπε να την διέπουν.

Η Κύπρος υπήρξε ένα από τα κυριότερα μεταλλευτικά κέντρα της Μεσογείου, με πλούσια μεταλλευτική ιστορία και με ένα όνομα που πιθανόν να προέρχεται από το πλούσιο σε χαλκό υπέδαφός της. Το μεταλλείο του Μαθιάτη με τους σωρούς των μεταλλευτικών αποβλήτων εκτεθειμένους και την παρουσία όξινων νερών στην παλαιά ανοικτή εκσκαφή χρήζει αποτίμησης περιβαλλοντικών επιπτώσεων.

Με γνώμονα λοιπόν την αποκατάσταση του φυσικού περιβάλλοντος μελετήθηκε όλο το σύστημα «μετάλλευμα - υπεργενετικές διεργασίες - μεταλλευτικά απόβλητα - επιπτώσεις στο περιβάλλον».

Στόχος της εργασίας αυτής είναι η μελέτη της ορυκτολογίας του μεταλλεύματος, των επανθημάτων και των εξορυκτικών αποβλήτων, του χημισμού των νερών της όξινης λίμνης και η αναζήτηση βέλτιστης μεθόδου κατεργασίας τους με χρήση τοπικών ασβεστολιθικών υλικών για την εξουδετέρωση της οξύτητας των νερών της λίμνης.

Διεργασίες υπεργενετικής αλλοίωσης συμπαγούς θειούχου μεταλλοφορίας Cu – FeS₂ και μεταλλευτικών αποβλήτων του ανενεργού μεταλλείου Μαθιάτη της Κύπρου και επιπτώσεις στο περιβάλλον: αναζήτηση μεθόδου αντιμετώπισης του προβλήματος της όξινης απορροής

1. ΠΕΡΙ ΚΥΠΡΟΥ

1.1 Γεωμορφολογικά – Γεωγραφικά στοιχεία

Η Κύπρος είναι η τρίτη μεγαλύτερη σε έκταση νήσος της Μεσογείου. Έχει έκταση 9251 m² και πληθυσμό 801.622 κατοίκους βάσει της απογραφής που πραγματοποιήθηκε το 2009. Η ακριβής θέση της Κύπρου ορίζεται μεταξύ των γεωγραφικών παραλλήλων 34°33'00'' και 35°34'10'' Β και μεταξύ των μεσημβρινών 32°16'30'' και 34°37'00'' Α. Η απόσταση της Κύπρου από τα τουρκικά παράλια είναι 75 χιλιόμετρα ενώ από την Ρόδο 380 χιλιόμετρα. Το μέγιστο μήκος από ανατολή προς δύση είναι 240 χιλιόμετρα ενώ από το βορειότερο σημείο προς το νοτιότερο είναι 100 χιλιόμετρα.



Εικ. 1: Γεωμορφολογικός χάρτης της Κύπρου με την περιοχή μελέτης

Η μορφολογία του νησιού είναι σχετικά απλή και έχει χωριστεί σε τρία τμήματα. Στα νοτιοδυτικά του νησιού δεσπόζει η οροσειρά του Τροόδους και στα βόρεια η οροσειρά του Πενταδάκτυλου ενώ τις χωρίζει η πεδιάδα της Μεσαόριας, την οποία διασχίζουν δύο ποταμοί ο Πεδιαίος και ο Γιαλιάς. Η ψηλότερη κορυφή του Τροόδους είναι ο Όλυμπος με υψόμετρο 1951 μέτρα. Η Κύπρος έχει 6 μεγάλες πόλεις: την Λευκωσία (πρωτεύουσα) με πληθυσμό 206.200 κατοίκους, την Λεμεσό με 161.200

Διεργασίες υπεργενετικής αλλοίωσης συμπαγούς θειούχου μεταλλοφορίας Cu – FeS₂ και μεταλλευτικών αποβλήτων του ανενεργού μεταλλείου Μαθιάτη της Κύπρου και επιπτώσεις στο περιβάλλον: αναζήτηση μεθόδου αντιμετώπισης του προβλήματος της όξινης απορροής

κατοίκους, την Λάρνακα με 72.000 κατοίκους, την Πάφο με 47.300 και τις πόλεις Κερύνεια και Αμμόχωστο οι οποίες βρίσκονται από το 1974 υπό Τουρκική Κατοχή (Εικ. 1). Η καλλιεργήσιμη γη καλύπτει το 46% του νησιού ενώ το υπόλοιπο αποτελείται από 18% δάση (κρατικά και ιδιωτικά), 17% άγονη γη, 10% οικιστικές περιοχές και υδάτινα συστήματα και 9% κρατική - χαλίτικη - γη. Οι κύριες πηγές εσόδων των κατοίκων της Κυπριακής Δημοκρατίας εντοπίζονται στον τουρισμό (πάνω από 2,4 εκ. τουρίστες) και στην γεωργία. Μικρό σχετικά ρόλο στην οικονομία παίζει επίσης και η μεταλλευτική και λατομική δραστηριότητα.

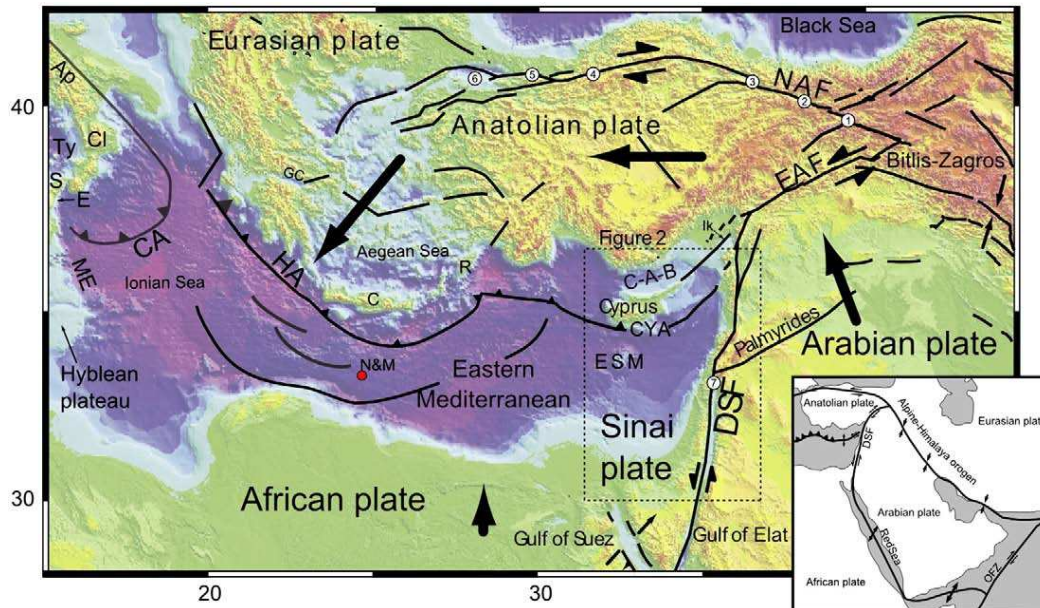
Η ετυμολογία του ονόματος Κύπρος δεν είναι εξακριβωμένη, ενώ πάνω σε αυτό το θέμα έχουν αναπτυχθεί διάφορες θεωρίες. Μία άποψη είναι ότι η καταγωγή του ονόματος προέρχεται από την Ελληνική λέξη για το Μεσογειακό κυπάρισσο (*Cupressus sempervirens*, κυπάρισσος) ή από το Ελληνικό όνομα του φυτού χέννα (*Lawsonia alba*), κύπρος. Μία άλλη άποψη είναι ότι η ρίζα του ονόματος προέρχεται από τη λέξη «χαλκός» στην Ετεοκυπριακή, την γλώσσα δηλαδή των γηγενών κατοίκων κατά την αρχαιότητα. Η Κύπρος είναι επίσης γνωστή σαν το Νησί της Αφροδίτης, αφού κατά την Ελληνική Μυθολογία η θεά, αναδύθηκε από τους 'αφρούς' της θάλασσας, κοντά στην Πέτρα του Ρωμιού, στις ακτές της Πάφου.

1.2 Γεωλογία Κύπρου

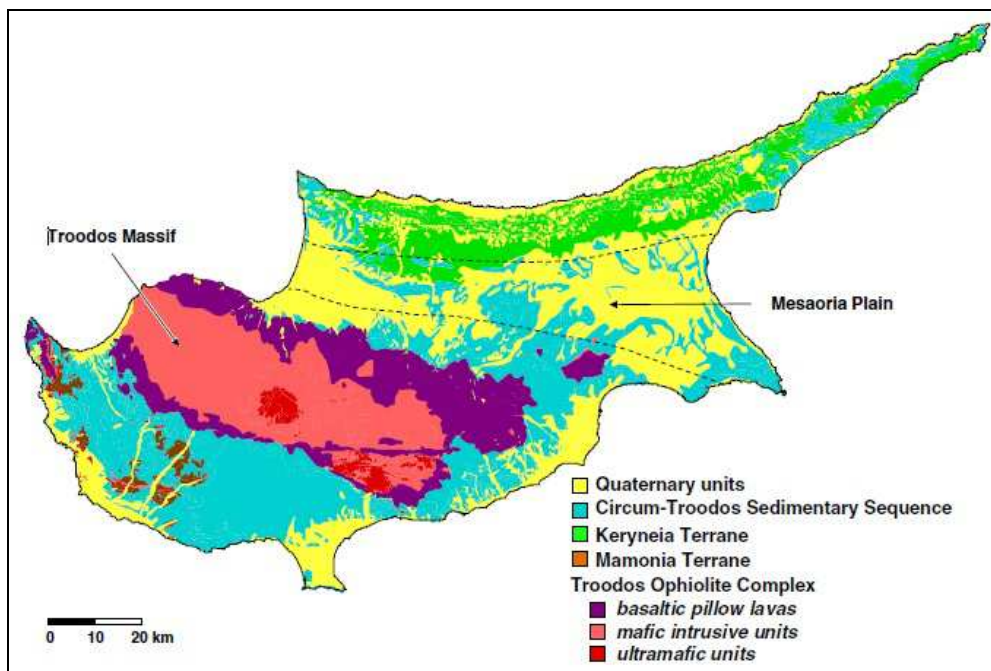
Το γεωτεκτονικό πλαίσιο που διέπει την ανατολική Μεσόγειο και πιο συγκεκριμένα την Κύπρο, καθορίζεται από τις σχετικές κινήσεις των τριών τεκτονικών πλακών της Ευρασίας, της Αφρικής και της Αραβικής. Ένα επιπλέον στοιχείο που διαδραματίζει καθοριστικό ρόλο στο 'παιχνίδι' των πλακών, είναι το ηπειρωτικό τέμαχος της Ανατολίας. Κατά το μέσο Μειόκαινο όταν ήρθε σε σύγκρουση η Αραβία με την Ευρώπη δημιουργήθηκε η μικροπλάκα της Ανατολίας. Η θέση της εντοπίζεται μεταξύ των τριών κυρίαρχων πλακών της περιοχής (Dewey et al., 1986). Η σχετική ταχύτητα υπαγωγής (subduction) της Αφρικανικής πλάκας κάτω από την Ευρασιατική είναι της τάξης των ~40 mm/έτος στο Ελληνικό τόξο ενώ στο Β. Αιγαίο και στο Κυπριακό τόξο η ταχύτητα μειώνεται στα ~10 mm/έτος. Η μικροπλάκα της Ανατολίας μέσω του ομώνυμου ρήγματος οριζόντιας ολίσθησης κινείται με ταχύτητα ~30 mm/έτος προς τα ΔΝΔ προς την πλάκα της Ευρασίας με σταθερή την πλάκα της Αφρικής (Kahle et al., 2000) (Εικ. 2).

Διεργασίες υπεργενετικής αλλοίωσης συμπαγούς θειούχου μεταλλοφορίας Cu – FeS₂ και μεταλλευτικών αποβλήτων του ανενεργού μεταλλείου Μαθιάτη της Κύπρου και επιπτώσεις στο περιβάλλον: αναζήτηση μεθόδου αντιμετώπισης του προβλήματος της όξινης απορροής

Όσον αφορά τη γεωλογία της Μεγαλονήσου, η ταξινόμηση που υποστηρίζουν οι Cohen et al. (2012) περιλαμβάνει πέντε τεκτονοστρωματογραφικά πεδία: το τ. πεδίο του Οφιολιθικού Συμπλέγματος του Τροόδους, με την υποδιαίρεση του σε υπερβασική – βασική και βασαλτική ενότητα, το τ. πεδίο των Μαμωνιών, το τ. πεδίο της Κυρήνειας, η περι – Τροοδική ακολουθία ιζημάτων και τα Τεταρτογενή ιζήματα (Εικ. 3).



Εικ. 2: Γεωδυναμικό καθεστώς την λεκάνη της ανατολικής Μεσογείου HA: Ελληνικό Τόξο, NAF: ρήγμα της Ανατολίας (Schattner, 2010)



Εικ. 3: Τα τεκτονοστρωματογραφικά πεδία της Κύπρου (Cohen et al., 2012)

Διεργασίες υπεργενετικής αλλοίωσης συμπαγούς θειούχου μεταλλοφορίας Cu – FeS₂ και μεταλλευτικών αποβλήτων του ανενεργού μεταλλείου Μαθιάτη της Κύπρου και επιπτώσεις στο περιβάλλον: αναζήτηση μεθόδου αντιμετώπισης του προβλήματος της όξινης απορροής

Το τ. πεδίο της Κυρήνειας εντοπίζεται κυρίως στα βορειότερα τμήματα της νήσου και υποδεικνύει ένα Παλαιοζωικό-Μεσοζωικό παθητικό περιθώριο, που μετατρέπεται σε ενεργό κατά το Άνω Κρητιδικό και Τριτογενές μέσω έντονων και πολύπλοκων τεκτονικών διεργασιών (Robertson & Woodcock, 1986). Η βάση της στήλης αποτελείται από τον σχηματισμό Τρύπα (Δικώμου, Συγγάρι και Αγίου Ιλαρίωνα) με Τριαδικούς ασβεστόλιθους. Από το Άνω Κρητιδικό (Καμπάνιο) μέχρι το Ηώκαινο έχουμε τον σχηματισμό της Λαπήθου με πελαγικές μάργες, κρητίδα και κερατόλιθους έντονα διαρρηγμένους με παρεμβαλλόμενα ηφαιστειακά πετρώματα βασαλτικής και ρυολιθικής σύστασης. Ασύμφωνα πάνω τους εμφανίζεται ο φλύσχος της Κυθρέας, μία ακολουθία έντονα πτυχωμένα από ψαμμίτες, ιλύολιθους και μάργες του Μέσου Ηωκαίνου. Το ανώτερο στρώμα της ενότητας είναι ο σχηματισμός της Μεσαόριας με ασβεσταρενίτες ηλικίας Πλειοκαινικής (Robertson & Woodcock, 1986). Η ενότητα της Κυρήνειας με την περιοχή της Αντάλιας παρουσιάζουν ομοιότητες στην γεωλογία τους και ενδέχεται να ανήκουν και οι δύο στο τεκτονοστρωματογραφικό πεδίο του Ταύρου (Moix et al., 2008)

Το τ. πεδίο των Μαμωνιών αντιπροσωπεύει ένα ηπειρωτικό περιθώριο ηλικίας από το Τριαδικό έως το Κρητιδικό που τοποθετήθηκε νοτιοδυτικά του Τροόδους μέσω επώθησης κατά το Μαιστρίχτιο (Bailey et al., 2000). Η Lapierre (1972) χώρισε την ενότητα των Μαμωνιών σε δύο τμήματα. Το κατώτερο, με τον Τριαδικό σχηματισμό της Πέτρας του Ρωμιού, ένα συνονθύλευμα από λάβες, πελαγικά ιζήματα και κοραλλιογενείς ασβεστόλιθους. Ενώ το ανώτερο τμήμα περιλαμβάνει τον σχηματισμό του Φλάμπουρου, με Άνω Τριαδικούς ψαμμίτες, τον σχηματισμό του Διαρίζου με Άνω Τριαδικούς ασβεστόλιθους και λάβες και τον σχηματισμό του Αγίου Φωτίου – Φαλλία με Ιουρασικούς πυριτόλιθους και πηλίτες. Μετέπειτα οι Swarbick & Robertson (1980) αναδιαμόρφωσαν την γεωλογία της νότιας Κύπρου εισάγοντας μία διαφορετική στρωματογραφική στήλη για την ενότητα των Μαμωνιών.

Όλα τα νέο-αυτόχθονα και μεταλλικά ιζήματα έχουν ενοποιηθεί ως μία ενότητα που καλύπτει το Μαιστρίχτιο έως το Τριτογενές και αποτελείται κυρίως από ανθρακικά πετρώματα, πελαγικά αλλά και νηριτικά, με σταδιακή αύξηση ηπειρωτικού υλικού (Martini et al., 2009). Ο μεγαλύτερος μεταλλικός σχηματισμός της περιοχής είναι των Λευκάρων, τοποθετημένος ασύμφωνα πάνω στους οφιόλιθους του Τροόδους και στο κάλυμμα των Μαμωνιών. Ο σχηματισμός συνίσταται από

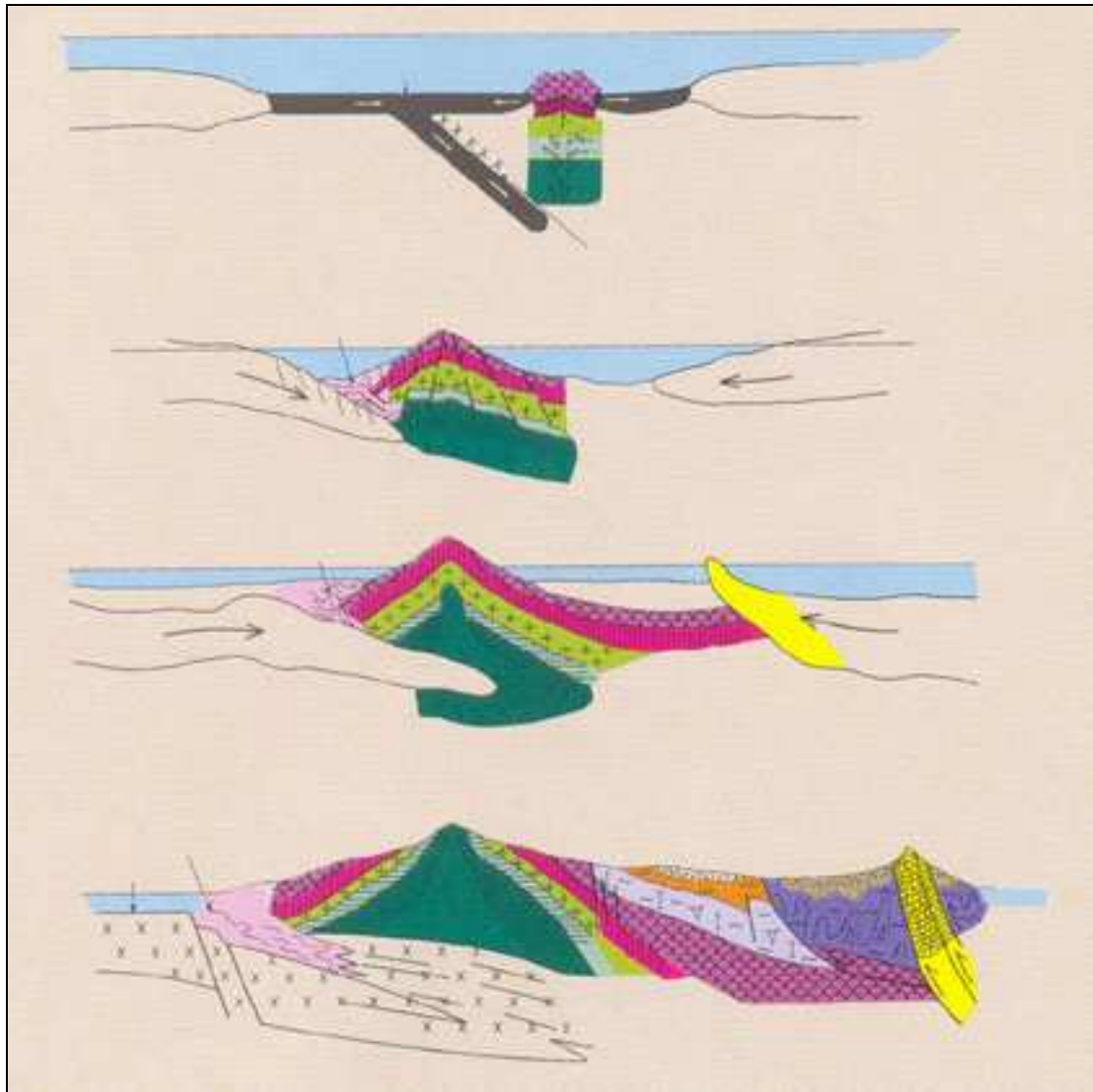
Διεργασίες υπεργενετικής αλλοίωσης συμπαγούς θειούχου μεταλλοφορίας Cu – FeS₂ και μεταλλευτικών αποβλήτων του ανενεργού μεταλλείου Μαθιάτη της Κύπρου και επιπτώσεις στο περιβάλλον: αναζήτηση μεθόδου αντιμετώπισης του προβλήματος της όξινης απορροής

κρητίδα και πελαγικές μάργες ηλικίας πιθανόν Μαιστρίχτιου που στο Ηώκαινο μεταβαίνουν σε τουρβιδίτες και από το Άνω Ηώκαινο έως το Κάτω Μειόκαινο σε κοντουρίτες (Kahler & Stow, 1998) και απαντώνται με την ονομασία ‘Σχηματισμός Πάχνας’ και ‘Κορώνιας’ αντίστοιχα. Η αποκοπή της Μεσογείου από τον Ατλαντικό Ωκεανό προκάλεσε την εξάτμιση μεγάλων ποσοτήτων νερού και κατ’ επέκταση την απόθεση εβαποριτικών στρωμάτων, δημιουργώντας τον ‘σχηματισμό της Καλαβασού. Μετέπειτα αποθέσεις έδωσαν γένεση στους σχηματισμούς της Νικοσίας/Αθαλάσσας, με πηλίτες και ασβεσταρενίτες, στους πηλίτες της Μυρτού του Πισσούρι (Pantazis, 1971)

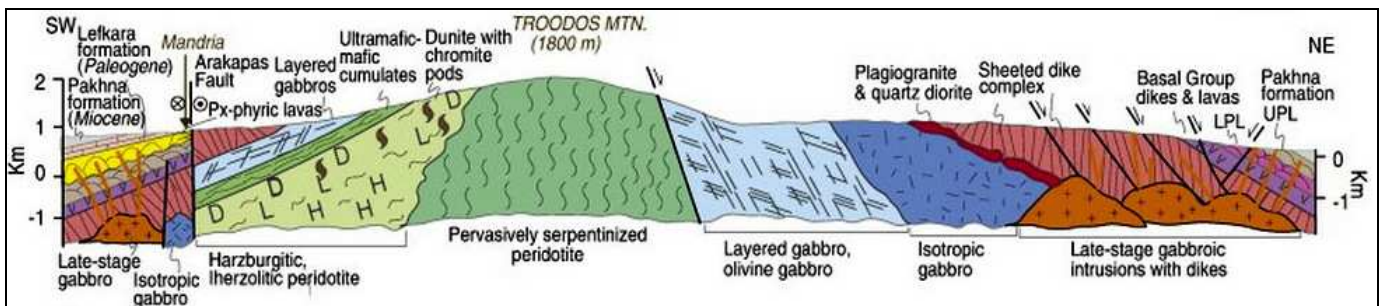
Το τ. πεδίο του Τροόδους είναι μία οφιολιθική ακολουθία που έχει προκαλέσει το ενδιαφέρον πολλών ερευνητών ανά την υφήλιο. Εκτενής ανάλυση της γίνεται στο επόμενο κεφάλαιο.

Ο Pantazis (1971) ξεκινάει την περιγραφή του νησιού από το Άνω Τριαδικό όπου στον γεωγραφικό χώρο της Κύπρου έχουμε την ύπαρξη του ωκεανού της Τηθύος με θαλάσσια ιζηματογένεση μέχρι το Α. Κρητιδικό. Η αλπική ορογένεση που ξεκίνησε πριν από 190 m.a. αποτέλεσε το σημαντικότερο στοιχείο της ιστορίας αφού γέννησε το οφιολιθικό σύμπλεγμα κατά το Κρητιδικό και τον πυρήνα του νησιού εν γένει. Μετέπειτα τεκτονικές κινήσεις έστρεψαν το οφιολιθικό σύμπλεγμα κατά 90° αριστερόστροφα (Robertson & Xenophontos, 1993) και προσκόλλησαν στην δυτική του περιφέρεια την ενότητα των Μαμωνιών. Στην μετέπειτα εξέλιξη έχουμε μία περίοδο ηρεμίας από τα 75 μέχρι τα 10 M.a. όπου και αποτέθηκαν οι σχηματισμοί των Λευκάρων και της Πάχνας. Το τελευταίο τεκτονικό επεισόδιο έρχεται στο Μειόκαινο με την τοποθέτηση της ενότητας του Πενταδάκτυλου στο βόρειο τμήμα του νησιού πτυχώνοντας όλα τα νεότερα ιζήματα στην πορεία του. Από τα 6 M.a. μέχρι τα 2 M.a. αποτίθενται οι μάργες και οι ασβεστολιθικοί ψαμμίτες των σχηματισμών της Λευκωσίας και Αθαλάσσας. Κατά το Πλειστόκαινο έχουμε την ανάδυση όλης της περιοχής όπου και συνεχίζεται μέχρι και σήμερα (Εικ. 4).

Διεργασίες υπεργενετικής αλλοίωσης συμπαγούς θειούχου μεταλλοφορίας Cu – FeS₂ και μεταλλευτικών αποβλήτων του ανενεργού μεταλλείου Μαθιάτη της Κύπρου και επιπτώσεις στο περιβάλλον: αναζήτηση μεθόδου αντιμετώπισης του προβλήματος της όξινης απορροής

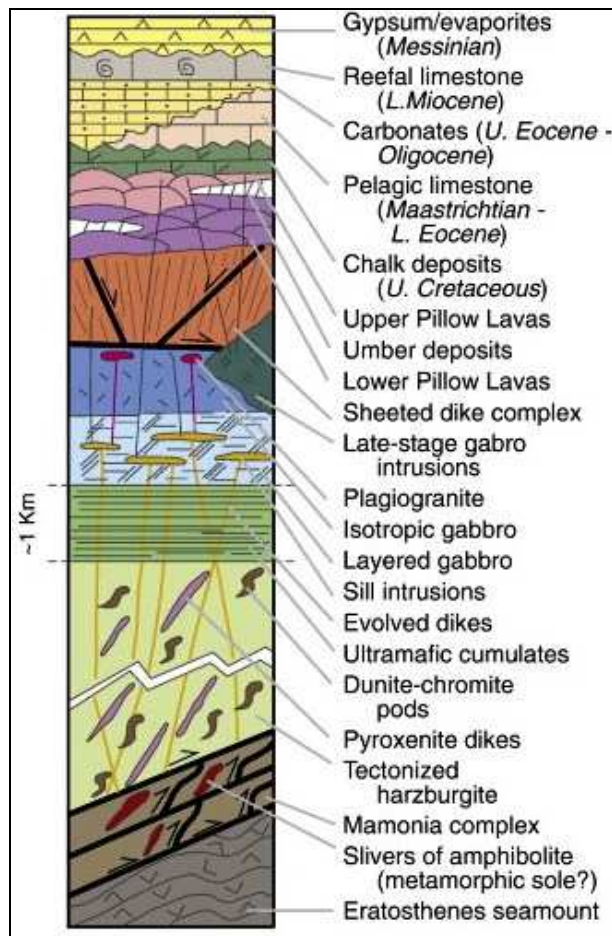


Εικ. 4: Διαγραμματική απεικόνιση της γεωλογικής εξέλιξης της Κύπρου από το Ανώτερο Κρητιδικό μέχρι το πρόσφατο γεωλογικό παρελθόν (<http://www.cyprusgeology.org>, Μονάδα Περιβαλλοντικών Μελετών, Κέντρο Ερευνών και Ανάπτυξης – Intercollege)

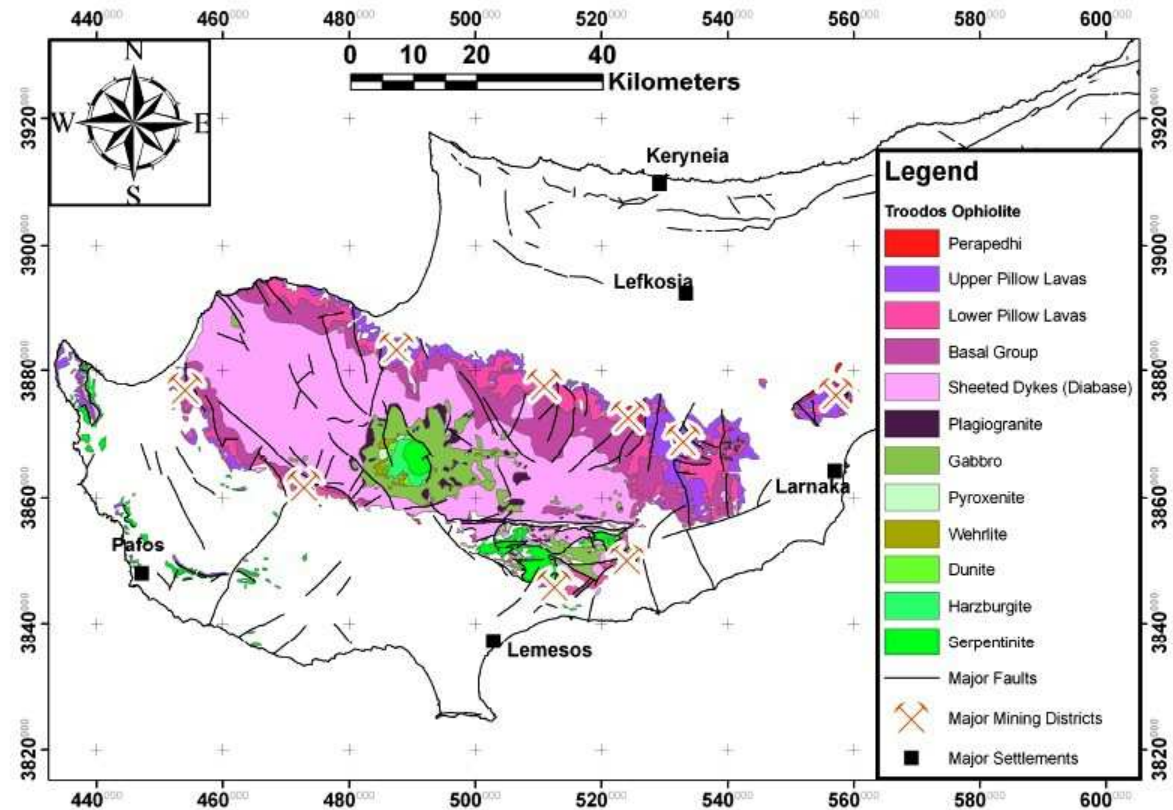


Εικ. 5: Σχηματική τομή εγκάρσια του οφιολιθικού συμπλέγματος της Κύπρου και των συνοδών ιζημάτων (Dilek & Furnes, 2009)

Διεργασίες υπεργενετικής αλλοίωσης συμπαγούς θειούχου μεταλλοφορίας Cu – FeS₂ και μεταλλευτικών αποβλήτων του ανενεργού μεταλλείου Μαθιάτη της Κύπρου και επιπτώσεις στο περιβάλλον: αναζήτηση μεθόδου αντιμετώπισης του προβλήματος της όξινης απορροής



Εικ. 6: Στρωματογραφική στήλη οφιολιθικού συμπλέγματος και ιζηματογενών ακολουθιών Κύπρου (Dilek & Furnes, 2009)



Εικ. 7: Γεωλογικός χάρτης οφιολιθικού συμπλέγματος Τροόδους και κύριες μεταλλευτικές περιοχές (Jowitt, 2008)

Διεργασίες υπεργενετικής αλλοίωσης συμπαγούς θειούχου μεταλλοφορίας Cu – FeS₂ και μεταλλευτικών αποβλήτων του ανενεργού μεταλλείου Μαθιάτη της Κύπρου και επιπτώσεις στο περιβάλλον: αναζήτηση μεθόδου αντιμετώπισης του προβλήματος της όξινης απορροής

1.2.1 Οφιολιθικό σύμπλεγμα Τροόδους

Ως οφιολιθικό σύμπλεγμα χαρακτηρίζεται ένα σύνολο πετρολογικών τύπων προερχόμενο από ωκεάνιο φλοιό και ανώτερο μανδύα που αναδύθηκε πάνω από το επίπεδο της θάλασσας και τοποθετήθηκε τεκτονικά πάνω σε πετρώματα του φλοιού. Στην περίπτωση της Κύπρου έχουμε την τυπική περίπτωση οφιολιθικού συμπλέγματος το οποίο εμφανίζεται ολόκληρο, από τα μανδουκά πετρώματα έως και τα ανώτερα τμήματα με τις προσκεφαλαιοειδείς λάβες (pillow lavas) και τα συνοδά πελαγικά ιζήματα (Anonymous, 1972), γεγονός που το κατέστησε σημείο αναφοράς για την έρευνα των οφιολίθων.

Από τις παλαιότερες αναφορές για την γεωλογία του Τροόδους είναι του Gaudry (1862) που περιέγραψε τα πετρώματα ως οφιόλιθους και σερπεντινίτες εντός ιζημάτων. Οι Unger & Kotchy (1865) διαχώρισαν και περιέγραψαν τους διαβάσεις και τους σωσσυριτωμένους γάββρους ενώ οι Cullis & Edge (1921) αναγνώρισαν τις pillow λάβες και περιέγραψαν την χαλκούχο μεταλλοφορία. Στην συνέχεια ο Wilson (1959) χαρτογράφησε κάθετες φλέβες βασικών πετρωμάτων και τις κατέταξε στο σμήνος μικρογαββρικών φλεβών. Η πρώτη προσέγγιση για το γεωτεκτονικό καθεστώς γένεσης των οφιολίθων έτεινε προς το περιβάλλον μεσωκεάνιας ράχης εντός του ωκεανού της Τηθύος (Gass, 1968) αν και υπήρχαν κάποιες αμφιβολίες. Ο Miyashiro (1973) βασισμένος σε γεωχημικές έρευνες των Pearce & Cann (1973) σε ηφαιστειακά πετρώματα υπέδειξε ότι τα έκχυτα πετρώματα του Τροόδους, όπως ανδেসίτες και δακίτες, έχουν γεωχημικό αποτύπωμα ηφαιστειακού τόξου. Οι Moores & Vine (1971) επιβεβαίωσαν εφελκυστικές δομές στην Κύπρο και τις απέδωσαν σε διαδικασίες σχηματισμού ωκεάνιας λιθόσφαιρας. Ένα χρόνο μετά έχουμε την παγκόσμια καθιέρωση του όρου οφιόλιθοι (Anonymous, 1972) ως ένα σύμπλεγμα από υπερβασικά, βασικά, σμήνος διαβασικών φλεβών και βασαλτικών λαβών ωκεάνιας λιθόσφαιρας σε καθεστώς μεσωκεάνιας ράχης με επικρατέστερο παράδειγμα την εμφάνιση της Κύπρου. Παρόλα αυτά όπως αποδείχθηκε αργότερα, η προέλευση του υλικού που δημιουργήσε τα μαγματικά πετρώματα προήλθε από περιβάλλον υπαγωγής βάσει χημικών αναλύσεων στην ηφαιστειακή ύελο (Robinson et al., 1983). Σε αυτό το σημείο οι έρευνες είχαν αποδείξει ως καθεστώς δημιουργίας την βύθιση της Αφρικανικής πλάκας κάτω από την Ευρασιατική ενώ η ύπαρξη ώριμου ανεπτυγμένου σμήνους φλεβών δεν μπορούσε να έχει πραγματοποιηθεί σε

Διεργασίες υπεργενετικής αλλοίωσης συμπαγούς θειούχου μεταλλοφορίας Cu – FeS₂ και μεταλλευτικών αποβλήτων του ανενεργού μεταλλείου Μαθιάτη της Κύπρου και επιπτώσεις στο περιβάλλον: αναζήτηση μεθόδου αντιμετώπισης του προβλήματος της όξινης απορροής

νησιωτικό – ηφαιστειακό τόξο (Gass et al., 1975). Τότε εισάγεται ο όρος ‘Supra Subduction Zone (SSZ) ophiolites’ και αποδίδεται σε οφιολιθικά συμπλέγματα που δημιουργήθηκαν σε καθεστώς διάνοιξης πάνω από ζώνες υποβύθισης (Pearce et al., 1984). Σε αυτή την κατηγορία εντάσσεται και η Κύπρος.

Κάνοντας μια σύνοψη των βιβλιογραφικών αναφορών για την γεωλογική ιστορία της Κύπρου, έχουμε την έναρξη της αλπικής ορογένεσης κατά το Ιουρασικό με την σύγκλιση της Αφρικανικής πλάκας προς την Ευρασιατική. Κατά την διάρκεια της βύθισης και της οπισθολίσθησης της αφρικανικής πλάκας, συσσωρεύεται υλικό κάτω από την Ευρασιατική και δίνει γένεση στον μαγματικό θάλαμο. Η ταχύτητα διάνοιξης του ωκεάνιου φλοιού δεν έχει μετρηθεί με ακρίβεια τουλάχιστον, βάση παλαιοτοπογραφικών και τεκτονικών στοιχείων (Gillis & Roberts, 1999). Η ραδιοχρονολόγηση των πλαγιογρανιτών με τη μέθοδο U/Pb από τους Mukasa et al., (1987) δίνει ηλικία Τουρώνιου (~90 m.a.).

Από το Μαιστρίχτιο έως το Κάτω Ηώκαινο και παράλληλα με την επώθηση του οφιολιθικού συμπλέγματος, τα πετρώματα υπέστησαν περιστροφή κατά 90° αριστερόστροφα (Robertson & Xenophontos, 1993) χωρίς όμως να συνοδεύεται από μεγάλο βαθμό παραμόρφωσης παρά μόνο στα τελευταία στάδια. Η παραμόρφωση αυτή είναι κυρίως θραυστιγενής (Gillis & Robinson, 1990). Τέλος έχουμε την ασύμφωνη απόθεση του σχηματισμού Περα Πεδίου πάνω στα ανώτερα στρώματα του οφιολιθικού συμπλέγματος.

Η πετρογραφία και ορυκτολογία των πετρωμάτων που παρατίθεται βασίστηκε στις εργασίες των Merlini et al. (2010) για τα υπερβασικά πετρώματα, Ebert et al. (2010) για τους γάββρους, Jowitt (2008), Twining (1996) και Portnyagin et al. (1997) για τις pillow λάβες .

1.2.2 Υπερβασικά – Σωρειτικά πετρώματα

Η εμφάνιση των σωρειτικών πετρωμάτων εκτείνεται κυρίως στο κέντρο του συμπλέγματος με τη μορφή είτε εναλλασσόμενων στρώσεων πάχους συνήθως 5 – 6 μέτρων με τους υπερκείμενους γάββρους, είτε ως ξεχωριστός πετρολογικός τύπος με σαφή καθορισμένα όρια. Οι κύριοι τύποι πετρωμάτων είναι πυροξενικοί περιδοτίτες, δουνίτες, λερζόλιθοι και πυροξενίτες. Τα κύρια συστατικά του λερζόλιθου είναι ολιβίνης, κλινοπυρόξενος και ορθοπυρόξενος με ποσοστά από 40 – 50%, 30 – 40%

Διεργασίες υπεργενετικής αλλοίωσης συμπαγούς θειούχου μεταλλοφορίας Cu – FeS₂ και μεταλλευτικών αποβλήτων του ανενεργού μεταλλείου Μαθιάτη της Κύπρου και επιπτώσεις στο περιβάλλον: αναζήτηση μεθόδου αντιμετώπισης του προβλήματος της όξινης απορροής

και 20 – 30% αντίστοιχα. Οι κρύσταλλοι του ολιβίνη είναι αλλοτριόμορφοι και δύνανται να έχουν υποστεί εξαλλοίωση σε σερπεντίνη. Το μέγεθος των κρυστάλλων κυμαίνεται από 20 – 30 μm έως 200 – 500 μm. Οι κλινοπυρόξενοι είναι υπιδιόμορφοι έως αλλοτριόμορφοι με μέγεθος από 500 μm έως 1 cm. Με τη σειρά τους οι ορθοπυρόξενοι έχουν σχεδόν ίδιο μέγεθος και μορφή με τους κλινοπυρόξενους.

Η μετάβαση στον δουνίτη από τον λερζόλιθο γίνεται με σταδιακή μείωση των πυροξένων και αύξηση του ολιβίνη. Το κυρίαρχο ορυκτό εντός του υπερβασικού πετρώματος είναι ο ολιβίνης με πολύ μικρή συμμετοχή σπινέλιου και κλινοπυρόξενου. Το μέγεθος του ολιβίνη είναι σαφώς μεγαλύτερο από το αντίστοιχο στον λερζόλιθο, αφού φτάνει τα 1 – 2 cm και εμφανίζει μορφές kink bands, όπως και στους λερζόλιθους. Το πιο σημαντικό χαρακτηριστικό του δουνίτη είναι η παρουσία μεγάλων όγκων ασκοειδούς χρωμίτη

1.2.3 Γάββροι

Μία σταδιακή μετάβαση παρατηρείται από υπερβασικά σε βασικά πετρώματα. Η επαφή με τους σερπεντινίτες έχει χαρακτηριστικά τεκτονικής επαφής, ενώ η μετάβαση στα όξινα τμήματα είναι σταδιακή με διείσδυση διοριτών, πλαγιογρανιτών και διαβάσων εντός των γαββρικών πετρωμάτων. Η τυπική όψη του γάββρου είναι ισοκοκκώδης, μεσόκοκκη και αποτελείται κυρίως από πλαγιόκλαστα, ορθοπυρόξενους και κλινοπυρόξενους με αναλογία ~50% πλαγιόκλαστα και ~50% πυρόξενους. Οι κλινοπυρόξενοι είναι κυρίως υπιδιόμορφοι κρύσταλλοι αυγιτικής σύστασης (En_{0.45-0.53}Fs_{0.12-0.17}Wo_{0.43-0.30}), ενώ οι ορθοπυρόξενοι αντιπροσωπεύονται από επίσης υπιδιόμορφους κρυστάλλους ενστατίτη πλούσιους σε μαγνήσιο. Με τη σειρά τους τα πλαγιόκλαστα εμφανίζονται κυρίως ως αλλοτριόμορφοι κρύσταλλοι ανορθίτη (An₉₀) και μαζί με τους πυρόξενους εμφανίζουν οφειτική έως υποφειτική δομή. Οι κρύσταλλοι του ολιβίνη, αν και κατά τύπους σερπεντινωμένοι, δύνανται να εντοπιστούν μακροσκοπικά αλλά και σε λεπτές τομές. Ως επουσιώδη ορυκτά έχουμε κυρίως χαλαζία, χλωρίτη, ιλμενίτη, μαγνητίτη και πυρροτίτη. Ουσιαστικές ενδείξεις για εκτεταμένη υδροθερμική εξαλλοίωση δεν έχουν βρεθεί.

Διεργασίες υπεργενετικής αλλοίωσης συμπαγούς θειούχου μεταλλοφορίας Cu – FeS₂ και μεταλλευτικών αποβλήτων του ανενεργού μεταλλείου Μαθιάτη της Κύπρου και επιπτώσεις στο περιβάλλον: αναζήτηση μεθόδου αντιμετώπισης του προβλήματος της όξινης απορροής

1.2.4 Ανώτερα πετρώματα θαλάμου

Είναι κυρίως όξινα πετρώματα προερχόμενα από την κλασμάτωση του μάγματος, πρώτα με την δημιουργία των μαφικών και ύστερα από το υπόλοιπο τήγμα την δημιουργία των γρανιτοειδών. Οι κύριοι τύποι πετρωμάτων που απαντούν στην Κύπρο και ανήκουν σε αυτή τη κατηγορία είναι οι πλαγιογρανίτες, χαλαζιακοί διορίτες, και τοναλίτες. Όλοι οι τύποι εμφανίζουν λευκοκρατική ολοκρυσταλλική δομή με μεσόκοκκα έως λεπτόκοκκα δομικά συστατικά και γρανοφυρική υφή. Οι κύριες ορυκτολογικές φάσεις είναι το πλαγιόκλαστο (αλβίτης, ολιγόκλαστο, ανδεδσίνης), αμφίβολος και χαλαζίας ενώ ως προϊόντα υδροθερμικής εξαλλοίωσης έχουν δημιουργηθεί επίδοτο, ακτινόλιθος, χλωρίτης, ζεόλιθοι και δευτερογενής χαλαζίας. Το κύριο όμως χαρακτηριστικό είναι η μυρμηκιτική υφή του χαλαζία 1) σε επιμήκη (radiating) έως σφαιρικά εγκλείσματα αστρίων 2) ως μεγάλοι ακανόνιστοι κρύσταλλοι και 3) ως αποστρογγυλωμένοι κόκκοι.

1.2.5 Σμήνος φλεβών

Οι φλέβες αποτελούν ενδείξεις για εφελκυστικά πεδία και αντιπροσωπεύουν αγωγούς ανόδου του μάγματος από τον μαγματικό θάλαμο στον θαλάσσιο πυθμένα. Στην προκειμένη περίπτωση όμως δεν προέρχονται από έναν μαγματικό θάλαμο αλλά από περισσότερους (Baragar et al., 1990, Robinson & Maras, 1990). Όσον αφορά τον προσανατολισμό των φλεβών έχουμε διαφοροποιήσεις από θέση σε θέση, και μπορεί να έχουν διεύθυνση από BBA – NNA μέχρι BBA – NNA. Διακυμάνσεις παρουσιάζονται και στη φορά κλίσης με την πλειονότητα να βυθίζονται προς τα ανατολικά, αν και δεν μπορούμε να αγνοήσουμε και ένα μεγάλο αριθμό φλεβών που κλίνουν προς δυτικά.

Ο πετρολογικός τύπος που κυριαρχεί στις φλέβες είναι ο διαβάσης, με χαρακτηριστική γκρι έως καφέ όψη. Ορυκτολογικά απαρτίζεται από αμφίβολο, αλβίτη, χλωρίτη, επίδοτο, χαλαζία και τιτανίτη. Η ορυκτολογική παραγένεση που παρουσιάζει οφείλεται σε υδροθερμική εξαλλοίωση που έχει υποστεί και όχι σε πρασινοσχιστολιθική μεταμόρφωση όπως είχε προταθεί (Baragar et al., 1987). Αν και λίγα πετρογενετικά ορυκτά έχουν διατηρηθεί στο πέτρωμα, παρόλα αυτά η αρχική του αφυρική δομή δεν έχει καταστραφεί. Τα ανώτερα τμήματα του σμήνους φλεβών καθώς δηλαδή μεταβαίνουμε στις pillow λάβες εμφανίζουν σημάδια ζεολιθικής εξαλλοίωσης (Gillis & Robinson, 1990)

Διεργασίες υπεργενετικής αλλοίωσης συμπαγούς θειούχου μεταλλοφορίας Cu – FeS₂ και μεταλλευτικών αποβλήτων του ανενεργού μεταλλείου Μαθιάτη της Κύπρου και επιπτώσεις στο περιβάλλον: αναζήτηση μεθόδου αντιμετώπισης του προβλήματος της όξινης απορροής

1.2.6 Pillow λάβες

Το ηφαιστειακό τμήμα του οφιολιθικού συμπλέγματος του Τροόδους χωρίζεται σε δύο τμήματα, τις ανώτερες (Upper Pillow Lavas) και τις κατώτερες pillow λάβες (Lower Pillow Lavas) (Gass & Smewing, 1973).

Οι κατώτερες λάβες, όπως προκύπτει από την ονομασία τους, τοποθετούνται στρωματογραφικά κάτω από τις ανώτερες και είναι σχετικά παλαιότερες από αυτές. Η σύστασή τους είναι κατά κύριο λόγο ανδεσιτική, αντιπροσωπεύοντας ένα καλά ανεπτυγμένο προϊόν νησιωτικών θολειτών (Robinson et al., 1983, Schmincke et al., 1983). Στον κατώτερο ορίζοντα εμφανίζονται μορφές pillow λάβας με την παρουσία όμως και σημαντικού ποσοστού φλεβών, ιδιαίτερα στη βάση, ενώ φθίνουν στα ανώτερα τμήματα. Το σχήμα των λαβών ενδέχεται να είναι σφαιρικό, επίμηκες, ακανόνιστο ή ελλειψοειδές και το μέγεθος κυμαίνεται από μερικά εκατοστά έως 130 cm. Οι λάβες έχουν αφυρικό ιστό στα εξωτερικά τμήματα ενώ εσωτερικά η συμμετοχή φαινοκρυστάλλων είναι μεγαλύτερη. Γενικά, η όψη τους τείνει σε πικριτή ή υελώδη βασάλτη. Η εμφάνιση του ολιβίνης στους φαινοκρυστάλλους είναι σύστασης Fo_{>88} με μεγάλες όμως διαφοροποιήσεις από θέση σε θέση. Οι κλινοπυρόξενοι είναι διοψιδικοί αυγίτες ως φαινοκρύσταλλοι ή εντός της μικροκρυσταλλικής μάζας. Οι άστριοι είναι κυρίως ανδεσίνης. Η υδροθερμική εξαλλοίωση έχει προκαλέσει την δημιουργία ζεόλιθων, ασβεστίτη και δευτερογενή χαλαζία, εντός των κενών μεταξύ των λαβών και στην περιφέρεια τους.

Στην στρωματογραφική μετάβαση από τις κατώτερες στις ανώτερες λάβες παρεμβάλλεται μία λεπτή ζώνη ιζημάτων πάχους περίπου 30 εκατοστών. Ο ορίζοντας παρουσιάζει κατά τόπους σιδηρομαγνησιούχα, αργιλικά και ανθρακικά ιζήματα καθώς επίσης ούμβρα και υαλοκλαστίτες, με την απουσία όμως απολιθωμάτων (Searle & Panayiotou, 1980).

Οι νεότερες λάβες των UPL είναι κυρίως βασαλτικής – ανδεσιτικής σύστασης από πικριτικές λάβες με την παρουσία μικρογαββρικών φλεβών σε μικρότερα ποσοστά από τις LPL (Schmincke et al., 1983). Στον ανώτερο ορίζοντα οι μορφές των pillow λαβών είναι πολύ καλύτερα σχηματισμένες με σφαιρικές και ελλειπτικές μορφές, μεγέθους έως και 2,5 μέτρων. Αν και εμφανίζονται μικροδιαφορές στην ορυκτολογία και την γεωχημεία τους, είναι κοινώς αποδεκτό ότι έχουν προέλθει από την ίδια μαγματική πηγή. Ο ολιβίνης αποτελεί ένα από τα κύρια ορυκτά, με υψηλό φορστεριτικό μέλος ως φαινοκρύσταλλος, ξενοκρύσταλλος ή κρύσταλλος μικρού

Διεργασίες υπεργενετικής αλλοίωσης συμπαγούς θειούχου μεταλλοφορίας Cu – FeS₂ και μεταλλευτικών αποβλήτων του ανενεργού μεταλλείου Μαθιάτη της Κύπρου και επιπτώσεις στο περιβάλλον: αναζήτηση μεθόδου αντιμετώπισης του προβλήματος της όξινης απορροής

μεγέθους. Οι ορθοπυρόξεντοι εμφανίζονται ως μεμονωμένοι ιδιόμορφοι φαινοκρυσταλλοί ή εντός της μικροκρυσταλλικής μάζας και δεν φαίνεται να συνδέονται χωρικά ή να έχουν αλληλοεπίδραση με τον ολιβίνη δεδομένου ότι έχουν αρκετά ομοιόμορφη σύσταση (En₈₈₋₈₉). Η εμφάνιση φαινοκρυστάλλων κλινοπυρόξενων περιορίζεται εντός των πικριτικών φλεβών ως διοψίδιος, με το μήκος τους να μην ξεπερνά τα 15 mm, ενώ στις λάβες απαντάται ως μικροκρυσταλλος αυγίτη με εντυπωσιακές δενδριτικές μορφές. Στην μικροκρυσταλλική μάζα των λαβών έχουμε επίσης πλαγιόκλαστο με σύσταση An₇₈ ενώ στις φλέβες κυμαίνεται από An₇₀ έως An₈₄. Τα πετρώματα της UPL έχουν υποστεί υδροθερμική εξαλλοίωση (Gass & Smewing, 1973) σε θερμοκρασίες κάτω των 100°C με την δημιουργία ζεόλιθων χαμηλών θερμοκρασιών, δευτερογενή χαλαζία, ασβεστίτη και σμικτίτη που αντικαθιστά τους ολιβίνες και την ύελο.

1.2.7 Πελαγικά ιζήματα

Τα παλαιότερα ιζήματα που έχουν αποθεθεί πάνω στο οφιολιθικό σύμπλεγμα του Τροόδους και κλείνουν το οφιολιθικό σύμπλεγμα ανήκουν στον Σχηματισμό του Πέρα Πεδίου που αποτελείται από σιδηρομαγγανιούχα ιζήματα (γνωστά και ως ούμβρα), ραδιολαρίτες και πηλίτες (Wilson, 1959). Το πάχος των ιζημάτων στις περισσότερες των περιπτώσεων δεν ξεπερνάει τα μερικά μέτρα αν και κοντά σε τεκτονικές επαφές που βυθίζουν τις λάβες μπορεί να φτάσουν και τα 35 μέτρα (Swarbick & Robertson, 1980). Οι ούμβρες υπέρκεινται κυρίως των λαβών αλλά μπορεί και να τις βρούμε ως ενδιαστρώσεις εντός τους. Το χρώμα του σχηματισμού ποικίλει από σκούρο καφέ έως μαύρο και το λεπτόκοκκο ίζημα είναι κυρίως χημικό και πιο συγκεκριμένα οξειδία του σιδήρου και του μαγγανίου, υλικό παρόμοιο με αυτό που αποτίθεται κατά μήκος της μεσωκεάνιας ράχης του Ανατολικού Ειρηνικού (Boström et al., 1972). Οι ούμβρες του σχηματισμού του Πέρα Πεδίου αρχικά υποστήριζαν ότι είναι Ιουρασικής ηλικίας (Wilson, 1959), όμως μετέπειτα έρευνες έδωσαν ηλικίες Άνω Κρητιδικού (Mantis, 1970, Robertson, 1975).

2. Ηφαιστειογενή κοιτάσματα συμπαγών θειούχων (Volcanogenic massive sulfide deposits)

Η κατηγορία των συμπαγών θειούχων κοιτασμάτων αποτελεί μία από τις περισσότερο ερευνημένες στον κλάδο της κοιτασματολογίας. Πρώτος λόγος είναι η οικονομική τους σημασία, αφού αποτελούν μία σημαντική πηγή χαλκού, ψευδαργύρου, μολύβδου, αργύρου, χρυσού και άλλων στοιχείων, αλλά και επειδή η εύρεση ενεργών υδροθερμικών συστημάτων σε σημερινούς ωκεανούς το 1979 (Hannington et al., 2005), κατέστησε δυνατή τη μελέτη των χαρακτηριστικών και της γένεσής τους. Ο ορισμός που έχει αποδοθεί σε αυτόν τον τύπο κοιτάσματος περιλαμβάνει ένα στρωματοπεριορισμένο άθροισμα θειούχων ορυκτών στον ωκεάνιο πυθμένα σε χρονική, χωρική και γενετική σχέση με ηφαιστειότητα (Franklin et al., 2005). Η εμφάνιση χωρίζεται σε δύο τμήματα, ένα σύμφωνο φακό θειούχων ορυκτών (>60% θειούχα ορυκτά) και ένα δεύτερο με τη μορφή πλέγματος φλεβών επίσης θειούχων ορυκτών εντός του υποκείμενου πετρώματος.

Οι τεκτονικές συνθήκες που επικρατούν σε αυτή την κατηγορία συσχετίζονται κυρίως με ώριμες ενδοωκεάνιες οπισθοτάφρους και ρήγματα μετασχηματισμού. Το μαγματικό υλικό είναι κυρίως MORB – βονινίτες, νησιωτικοί θολεΐτες και συμπαγείς βασαλτικές λάβες με μικρή συμμετοχή λαβών φελσικής ή υπερβασικής σύστασης.

2.1 Υδροθερμικό σύστημα

Για τη δημιουργία ενός κοιτάσματος μεικτών θειούχων, η ύπαρξη ηφαιστειακής δραστηριότητας με την αρωγή ενός υδροθερμικού συστήματος είναι απαραίτητη. Ένα κοινώς αποδεκτό μοντέλο γένεσης του κοιτάσματος βάσει των εργασιών των Galley (1993), Lydon (1984, 1988) και Franklin (1995) απαρτίζεται από έξι επιμέρους τμήματα, που το κάθε ένα συντελεί στη συσσώρευση των θειούχων ορυκτών (Εικ. 8). Πρώτα, έχουμε την πηγή θερμότητας, μετά μία ζώνη υψηλής θερμοκρασίας που γίνονται οι αντιδράσεις και εισέρχονται στο υδροθερμικό σύστημα τα μέταλλα, τρίτον ρηξιγενείς ζώνες, τέταρτον ένα υπερκείμενο ή πιο σπάνια υποκείμενο πέτρωμα που αντιδρά με τα υδροθερμικά ρευστά και εξαλλοιώνεται, πέμπτον το κοιτάσμα και τέλος η συνεπακόλουθη απόθεση στοιχείων και ιζημάτων που παρέμειναν στα ρευστά.

Όπως κάθε διεργασία έτσι και η γένεση του κοιτάσματος χρειάζεται μία πηγή ενέργειας ή αλλιώς μία πηγή θερμότητας που θα θέσει σε λειτουργία το υδροθερμικό σύστημα και πιθανόν θα συνεισφέρει ένα τμήμα των μετάλλων που θα καταλήξουν στο κοιτάσμα. Τυπική πηγή θερμότητας σε αυτές τις περιπτώσεις αποτελεί κάποια μαγματική διείδυση και αποτελεί την πλέον προφανή ένδειξη για περαιτέρω έρευνες προς ανεύρεση κάποιου κοιτάσματος. Η ελάχιστη θερμοκρασία της θερμικής αυτής

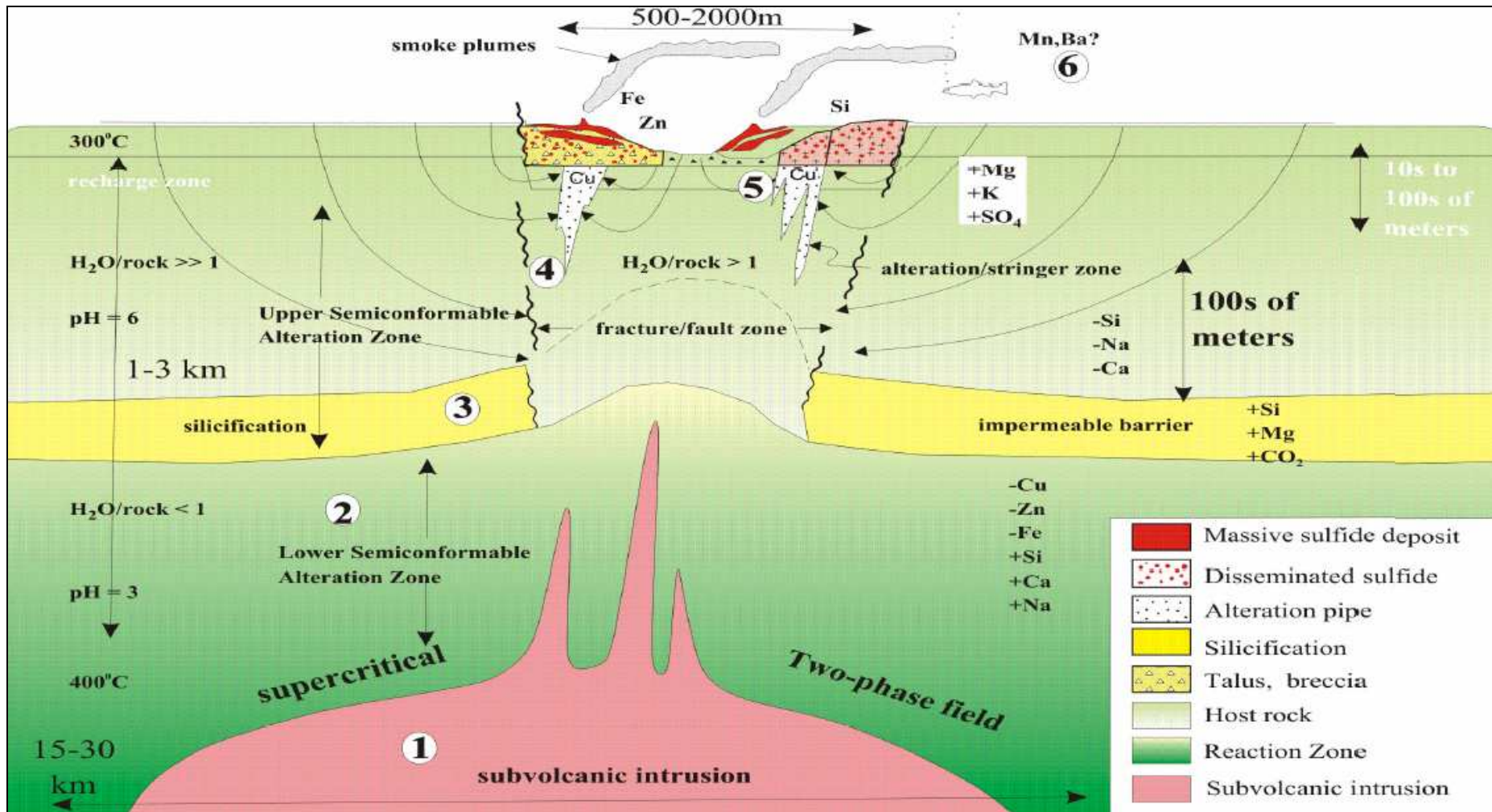
Διεργασίες υπεργενετικής αλλοίωσης συμπαγούς θειούχου μεταλλοφορίας Cu – FeS₂ και μεταλλευτικών αποβλήτων του ανενεργού μεταλλείου Μαθιάτη της Κύπρου και επιπτώσεις στο περιβάλλον: αναζήτηση μεθόδου αντιμετώπισης του προβλήματος της όξινης απορροής

πηγής πρέπει να είναι της τάξης των 300 - 400 °C ενώ το βάθος της μπορεί να φτάνει έως και τα 12 Km, εντός δηλαδή του ανώτερου φλοιού και της θραυστιγενούς παραμορφωτικής ζώνης. Ο χρόνος διατήρησης του πεδίου της υψηλής θερμοκρασίας αποτελεί επίσης καθοριστικό παράγοντα, αφού διατηρεί την κινητικότητα του συστήματος και τον επιπλέον εμπλουτισμό του σε μέταλλα. Οι παράγοντες που καθορίζουν την διάρκεια ζωής της θερμικής πηγής όπως συνοψίστηκαν από τους Cathles et al. (1997) και Barrie et al. (1999) είναι α) η μάζα του σώματος, β) η θερμοκρασία και η σύσταση του μάγματος και γ) η θερμοκρασία και η σύσταση του πετρώματος ξενιστή.

2.2 Ορυκτολογικές παραγενέσεις

Οι εξαλλοιώσεις που παρουσιάζονται στα στρώματα κάτω από τη μεταλλοφορία οφείλονται στην κίνηση των ρευστών κατά μήκος των ρηγμάτων, έχουν σχήμα συνήθως σωλήνα (pipe) και αναπτύσσονται ομοαξονικά. Στην περίπτωση των VMS από μαφική διείσδυση οπισθοτάφρου έχουμε στον πυρήνα ως ορυκτολογική παραγένεση Fe – χλωρίτη και δευτερογενή χαλαζία ενώ στην περιφέρεια Mg – χλωρίτη και σερικήτη (Franklin et al., 2005). Η ενδεχόμενη υψηλή συγκέντρωση μετάλλων, όπως ο χαλκός, καθιστά το εσωτερικό τμήμα της μεταλλοφορίας, δηλαδή τον πυρήνα, οικονομικά εκμεταλλεύσιμο.

Διεργασίες υπεργενετικής αλλοίωσης συμπαγούς θειούχου μεταλλοφορίας Cu – FeS₂ και μεταλλευτικών αποβλήτων του ανενεργού μεταλλείου Μαθιάτη της Κύπρου και επιπτώσεις στο περιβάλλον: αναζήτηση μεθόδου αντιμετώπισης του προβλήματος της όξινης απορροής

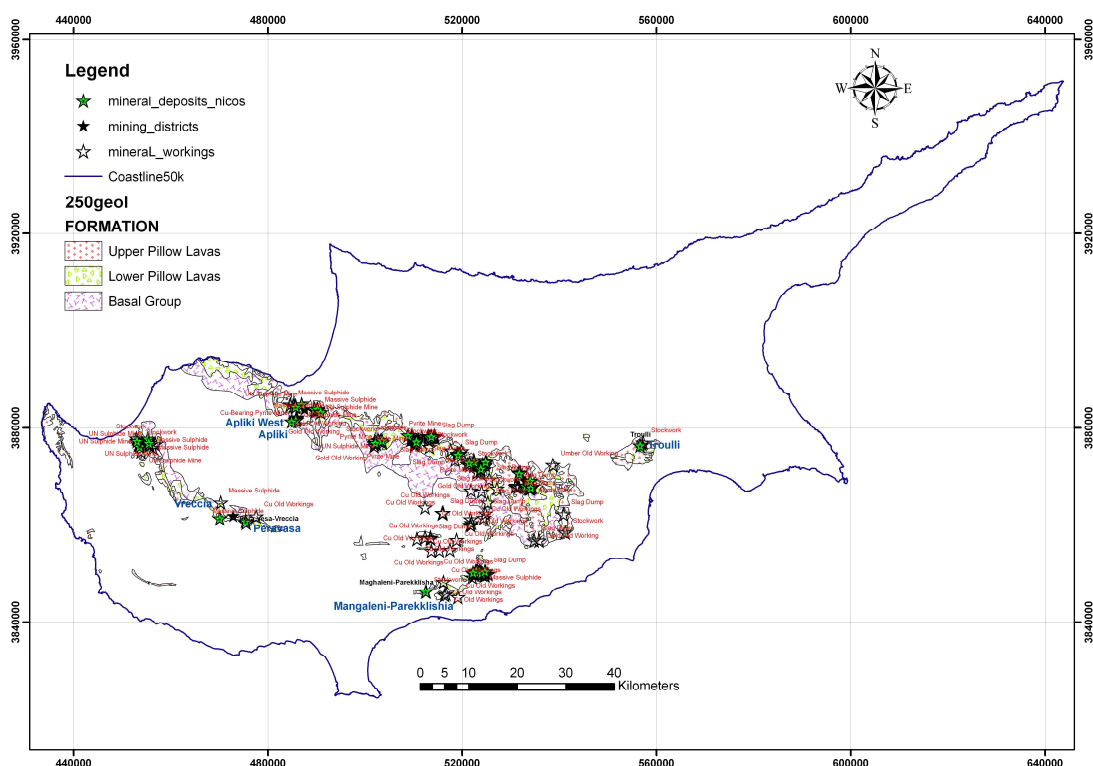


Εικ. 8: Σχηματική απεικόνιση των συντελεστών γένεσης μεικτών θειούχων μεταλλευμάτων (Gibson et al., 2007, τροποποιημένο από Franklin et al., 2005)

Διεργασίες υπεργενετικής αλλοίωσης συμπαγούς θειούχου μεταλλοφορίας Cu – FeS₂ και μεταλλευτικών αποβλήτων του ανενεργού μεταλλείου Μαθιάτη της Κύπρου και επιπτώσεις στο περιβάλλον: αναζήτηση μεθόδου αντιμετώπισης του προβλήματος της όξινης απορροής

2.3 Κοιτάσματα τύπου Κύπρου

Τα κοιτάσματα θειούχων που φιλοξενούνται σε οφιολίθους ονομάζονται, κατά γενική παραδοχή, κοιτάσματα τύπου Κύπρου. Στην περίπτωση των κοιτασμάτων τύπου Κύπρου η δημιουργία τους έχει πλέον αποδοθεί στο περιβάλλον *supra – subduction*, στο οποίο δημιουργούνται τα οφιολιθικά συμπλέγματα (Galley & Koski, 1999). Στην Κύπρο, τα κοιτάσματα εντοπίζονται κυρίως εντός των *pillow* λαβών και σε πολύ μικρότερο ποσοστό στο σμήνος φλεβών. Αν και αρχικά επικρατούσε η θεωρία ότι η μεταλλοφορία αναπτύσσεται μεταξύ των ανώτερων και των κατώτερων λαβών πλέον έχει ξεπεραστεί και η στρωματογραφία δεν σχετίζεται τόσο έντονα με την θέση του κοιτάσματος (Constantinou, 1980).



Εικ. 9: Μεταλλεία κοιτασμάτων τύπου Κύπρου

2.3.1 Δομή κοιτάσματος

Η μορφή των κοιτασμάτων τύπου Κύπρου είναι συνήθως οριζόντια φακοειδής, αν και σε κάποιες περιπτώσεις μπορεί να είναι σε παράθεση με αποτέλεσμα φαινομενικά να είναι κατακόρυφη (π.χ. Αατζα, Oman και Μαθιάτης, Κύπρος) (Gibson & Koski, 1995). Η ύπαρξή τους εκδηλώνεται επιφανειακά με ήπιο ανάγλυφο και έρχεται σε σχεδόν οριζόντια επαφή με τα ανώτερα στρώματα (συνήθως λάβες). Η ανάπτυξή τους είναι ασύμμετρη και ελέγχεται από τη μορφολογία του πυθμένα στον οποίο δημιουργήθηκαν.

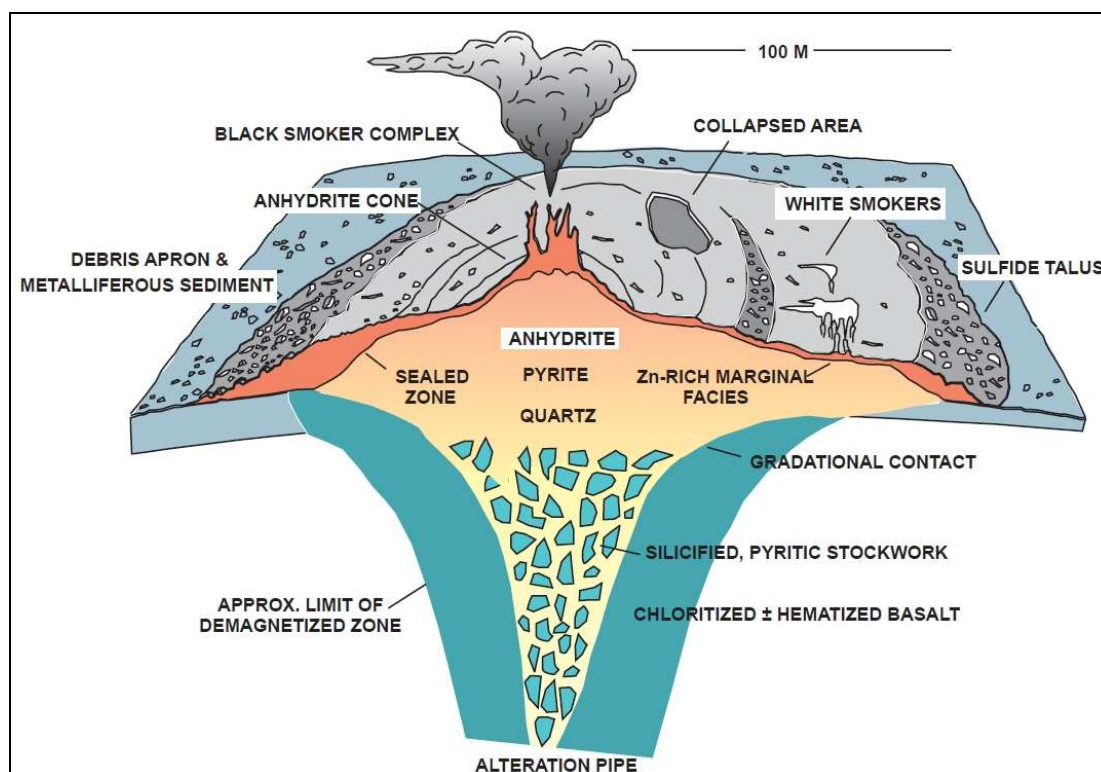
Διεργασίες υπεργενετικής αλλοίωσης συμπαγούς θειούχου μεταλλοφορίας Cu – FeS₂ και μεταλλευτικών αποβλήτων του ανενεργού μεταλλείου Μαθιάτη της Κύπρου και επιπτώσεις στο περιβάλλον: αναζήτηση μεθόδου αντιμετώπισης του προβλήματος της όξινης απορροής

Μία τυπική εμφάνιση των κοιτασμάτων τύπου Κύπρου έχει στην κορυφή τον ορίζοντα που σκεπάζει την μεταλλοφορία και συνήθως είναι οι ανώτερες ή οι κατώτερες λάβες. Κατά τόπους έχουμε την εμφάνιση ενός μεταβατικού στρώματος μεταξύ του κοιτάσματος και των λαβών, την ώχρα, ένα χημικό ίζημα που υποδηλώνει την οξειδωση του μεταλλεύματος στον ωκεάνιο πυθμένα από το θαλασσινό νερό (Boyle, 1990).

Κάτω από το ίζημα εκτείνεται η κυρίως μεταλλοφορία, την οποία οι Constantinou & Govett (1973) χώρισαν σε ζώνες βάσει της περιεκτικότητας σε θείο. Η πρώτη ζώνη (A) παρουσιάζει συγκεντρώσεις για το θείο μεγαλύτερες του 40 wt% ενώ το μέταλλευμα είναι συμπαγές ή με μορφή breccia λόγω διαρρήξεων. Κατά τόπους, εντός του λατυποπαγοειδούς μεταλλεύματος, έχουν αναγνωριστεί απολιθωμένες σκωληκότρυπες (wormholes) (Lescuyer et al., 1988) και τμήματα από black smokers (Oudin & Constantinou, 1984). Από ορυκτολογική άποψη η πρώτη ζώνη αποτελείται κυρίως από σακχαρώδη σιδηροπυρίτη με ενδιαστρώσεις θειούχων ορυκτών του χαλκού και πιο σπάνια σφαλερίτη, χαλαζία και γύψο. Καθώς μεταβαίνουμε προς τα κατώτερα τμήματα του στρώματος, το μέταλλευμα γίνεται πιο συμπαγές με μικρότερο ποσοστό πόρων και μεγαλύτερα τεμάχια σιδηροπυρίτη με χαλκοπυρίτη και κοβελλίτη εντός των ρωγμών του. Η ζώνη B χαρακτηρίζεται από την έντονη παρουσία λεπτόκοκκου έως αδρόκοκκου σιδηροπυρίτη και χαλαζία (Lydon, 1984). Η συγκέντρωση του θείου στην ενδιάμεση ζώνη ξεκινάει από 40 wt% στα ανώτερα τμήματα και πέφτει σταδιακά στο 30 wt% στα κατώτερα. Εκτός από τον σιδηροπυρίτη και τον χαλαζία που προαναφέραμε, η ορυκτολογία δεν αποκλίνει ιδιαίτερα από την ζώνη A. Η απουσία τεμαχών βασαλτικής σύστασης είναι ένα από τα χαρακτηριστικά στην ζώνη B. Τέλος έχουμε το δίκτυο φλεβών (stockwork) ή ζώνη C με λιγότερο από 30 wt% θείο και διάσπαρτη μεταλλοφορία εντός των ρωγμών του. Οι περισσότερες φλέβες εμφανίζουν ταινιωτή δομή εν είδη επιφλοιώσεων (crustiform), φαινόμενο που υποδηλώνει δημιουργία αλλεπάλληλων εκτατικών ρωγμών και συγκόλλησης τους (Hannington et al., 1998). Οι pillow λάβες που υπήρχαν πριν την ανάπτυξη του δικτύου φλεβών έχουν σε μεγάλο βαθμό καταστραφεί και τα υπολείμματα τους έχουν συγκολληθεί από χαλαζία και σιδηροπυρίτη in situ. Συνεπώς έχουμε μία μορφή ψευδολατυποπαγούς βασάλτη. Η μεταλλοφορία αν και υπαρκτή, μειώνεται με το βάθος, φτάνοντας στο σημείο ο

Διεργασίες υπεργενετικής αλλοίωσης συμπαγούς θειούχου μεταλλοφορίας Cu – FeS₂ και μεταλλευτικών αποβλήτων του ανενεργού μεταλλείου Μαθιάτη της Κύπρου και επιπτώσεις στο περιβάλλον: αναζήτηση μεθόδου αντιμετώπισης του προβλήματος της όξινης απορροής

σιδηροπυρίτης προοδευτικά να μειώνεται και να καταλήγει να εντοπίζεται στα κατώτερα στάδια σε μικροποσότητες.



Εικ. 10: Τυπική ανάπτυξη υβώματος συμπαγών θειούχων (Hannington et al., 1998)

2.3.2 Ορυκτολογία

Στην περιγραφή της ορυκτολογίας του κοιτάσματος δεν θα επεκταθούμε σε όλα τα αθροίσματα που απαντούν γενικά σε αυτού του είδους τα κοιτάσματα αλλά θα αναλύσουμε μόνο τα κύρια ορυκτά που συναντήσαμε στην περιοχή μελέτης μας καθώς επίσης και αυτά που αναφέρει η βιβλιογραφία.

Το κυριότερο ορυκτό στην ζώνη A και B είναι ο σιδηροπυρίτης (FeS₂), με ποσοστό συμμετοχής πάνω από 90% όσον αφορά τα θειούχα ορυκτά. Δύο είναι οι κύριες μορφές του και μία δευτερεύουσα όπως τις χαρακτήρισαν οι Constantinou & Govett (1972). Ο σιδηροπυρίτης I είναι αδρόκοκκος με ιδιόμορφους έως υπιδιόμορφους κρυστάλλους και διάσπαρτο χαλκοπυρίτη ή σφαλερίτη εντός του. Ο σιδηροπυρίτης II αποτελεί μετέπειτα ορυκτολογική φάση και οι κόκκοι του είναι αποστρογγυλωμένοι χωρίς ζώνωση. Ο τρίτος τύπος σιδηροπυρίτη εμφανίζεται στην κροκαλοπαγοειδή ζώνη και πολύ σπάνια στις άλλες δύο ανώτερες ζώνες. Συνήθως απαντάται ως βοτρυοειδή συσσωματώματα (framboids) με κολλοειδή ταινιωτή υφή (colloimorphic bands) μεταγενέστερα δημιουργημένος από τους άλλους δύο τύπους

Διεργασίες υπεργενετικής αλλοίωσης συμπαγούς θειούχου μεταλλοφορίας Cu – FeS₂ και μεταλλευτικών αποβλήτων του ανενεργού μεταλλείου Μαθιάτη της Κύπρου και επιπτώσεις στο περιβάλλον: αναζήτηση μεθόδου αντιμετώπισης του προβλήματος της όξινης απορροής

σιδηροπυρίτη. Ο σιδηροπυρίτης III συνήθως εμφανίζεται ως συγκολλητικό υλικό προγενέστερης μεταλλοφορίας που έχει υποστεί θραυσίγενή παραμόρφωση.

Το δεύτερο σε περιεκτικότητα μεταλλικό ορυκτό είναι ο χαλκοπυρίτης (CuFeS₂), η εμφάνιση του περιορίζεται κυρίως σε ενδιαστρώσεις εντός του σιδηροπυρίτη καθώς επίσης και σε έγκοιλα εντός της κροκαλοπαγοειδούς μεταλλοφορίας. Λόγω της παρατεταμένης έκθεσης του σε οξειδωτικές συνθήκες, ο χαλκοπυρίτης δύναται σε αυτή την εμφάνιση να εξαλλοιωθεί σε κοβελλίτη ή άλλα δευτερογενή θειούχα ορυκτά του χαλκού.

Η εμφάνιση του σφαλερίτη [(Zn,Fe)S] είναι παρόμοια με του χαλκοπυρίτη αν και σε μικρότερα ποσοστά. Οι κύριες θέσεις που εμφανίζεται είναι εντός ρηξιγενών ζωνών και έγκοιλων στον σιδηροπυρίτη.

Άλλο ένα μεταλλικό ορυκτό που υπάρχει στα κοιτάσματα τύπου Κύπρου είναι ο μαρκασίτης (FeS₂). Η συγκέντρωση του μεγιστοποιείται εντός των ρωγμών του σιδηροπυρίτη, τον οποίο και τέμνει, ενώ μειώνεται δραματικά καθώς απομακρυνόμαστε από τις φλέβες.

Σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις βρίσκουμε τον πυρροτίτη (Fe_(1-x)S) με τη μορφή αλλοτριόμορφων κρυστάλλων εντός εγκοίλων στον σιδηροπυρίτη.

Από τα μη-μεταλλικά ορυκτά το κυριότερο που συναντάμε εντός της μεταλλοφόρας ζώνης είναι ο χαλαζίας (SiO₂).

2.3.3 Ζώνες εξαλλοίωσης

Η πλέον εύστοχη περιγραφή που μπορεί να δώσει κανείς και η οποία αντιπροσωπεύει την χωρική κατανομή των εξαλλοιώσεων στο χώρο, είναι η μορφή του σωλήνα που περικλείει το δίκτυο φλεβών κάτω από την συμπαγή μεταλλοφορία. Ξεκινώντας από το κέντρο του δικτύου φλεβών, βλέπουμε να αναπτύσσεται μία ορυκτολογική παραγένεση που περιλαμβάνει σιδηροπυρίτη, από την εξαλλοίωση πλούσιων σε Fe λαβών, και αργιλικά ορυκτά. Καθώς απομακρυνόμαστε από το κέντρο, η αργιλική εξαλλοίωση δίνει τη θέση της σε προπυλιτική με χαρακτηριστικά ορυκτά τον χαλαζία, χλωρίτη, ιλλίτη και μοντμοριλλονίτη.

Διεργασίες υπεργενετικής αλλοίωσης συμπαγούς θειούχου μεταλλοφορίας Cu – FeS₂ και μεταλλευτικών αποβλήτων του ανενεργού μεταλλείου Μαθιάτη της Κύπρου και επιπτώσεις στο περιβάλλον: αναζήτηση μεθόδου αντιμετώπισης του προβλήματος της όξινης απορροής

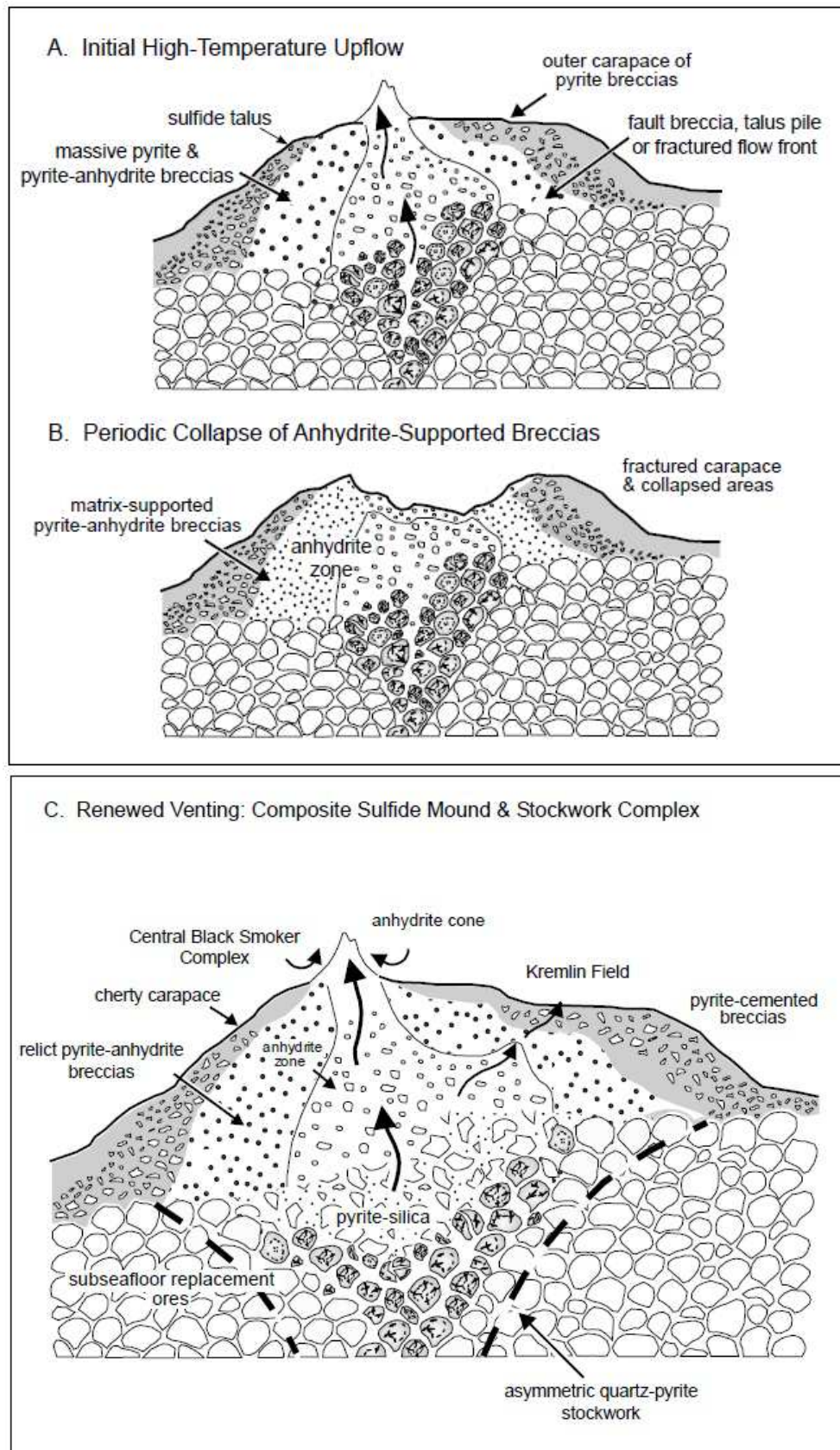
2.3.4 Γένεση κοιτασμάτων τύπου Κύπρου

Οι Hannington et al. (1998) πρότειναν ένα μοντέλο δημιουργίας των κοιτασμάτων τύπου Κύπρου βασισμένο σε υποθαλάσσια ηφαιστειακή δραστηριότητα, παρόμοια με αυτή που συναντάμε στο TAG Mount στον Ατλαντικό ωκεανό. Η συγκέντρωση των θειούχων ορυκτών και κατ' επέκταση η δημιουργία της μεταλλοφορίας, οφείλεται σε δύο γεγονότα: πρώτον στην συσσώρευση θραυσμάτων των black smokers που κατακερματίζονται στον ωκεάνιο πυθμένα και δεύτερον, στην υποθαλάσσια μεταλλογένεση κατά τη διάρκεια υδροθερμικής δραστηριότητας.

Η άνοδος των υδροθερμικών ρευστών έχει ως επακόλουθο την απόθεση θειούχων ορυκτών, ανυδρίτη και διοξειδίου του πυριτίου. Τα θειούχα ορυκτά δομούν το black smoker με τον ανυδρίτη να παίζει το ρόλο του συγκολλητικού και συνάμα 'διογκωτικού υλικού'. Τα θερμικά επεισόδια αποτελούν ένα περιοδικό φαινόμενο με πολλαπλές επαναλήψεις και ως εκ τούτου κάποια στιγμή φθίνουν μέχρι την επαναδραστηριοποίηση τους. Ο κύκλος της δημιουργίας και καταστροφής των υποθαλάσσιων αυτών δομών επαναλαμβάνεται όσο έχουμε την επαναδραστηριοποίηση θερμικών επεισοδίων.

Η άνοδος των υδροθερμικών ρευστών στην επιφάνεια για τη δημιουργία των black smokers επιφέρει αλλαγές και στη ζώνη κάτω από τον πυθμένα με αντικατάσταση των pillow λαβών από ένα πυκνό δίκτυο φλεβών σιδηροπυρίτη και χαλαζία. Καθώς βαίνουμε σε χαμηλότερα επίπεδα το πλέγμα αραιώνει. Ο επαναλαμβανόμενος θερμικός κύκλος έχει επιπτώσεις στην ορυκτολογία του δικτύου φλεβών αφού ο νεότερος σχετικά χαλκηδόσιος εν μέρει αντικαθίσταται από αδρόκοκκο ιδιόμορφο χαλαζία σε περιόδους έξαρσης του θερμικού επεισοδίου. Η δημιουργία του χαλκηδόσιου οφείλεται είτε στα υδροθερμικά ρευστά που συνδέονται με την μεταλλοφορία, είτε, στην περίπτωση που περιέχουν σιδηροπυρίτη με ίασι, στη δράση ξεχωριστών υδροθερμικών ρευστών χαμηλής θερμοκρασίας.

Διεργασίες υπεργενετικής αλλοίωσης συμπαγούς θειούχου μεταλλοφορίας Cu – FeS₂ και μεταλλευτικών αποβλήτων του ανενεργού μεταλλείου Μαθιάτη της Κύπρου και επιπτώσεις στο περιβάλλον: αναζήτηση μεθόδου αντιμετώπισης του προβλήματος της όξινης απορροής



Εικ. 11: Μοντέλο δημιουργίας κοιτασμάτων τύπου Κύπρου από Hannington et al. (1998)

Διεργασίες υπεργενετικής αλλοίωσης συμπαγούς θειούχου μεταλλοφορίας Cu – FeS₂ και μεταλλευτικών αποβλήτων του ανενεργού μεταλλείου Μαθιάτη της Κύπρου και επιπτώσεις στο περιβάλλον: αναζήτηση μεθόδου αντιμετώπισης του προβλήματος της όξινης απορροής

3. Το φαινόμενο της όξινης απορροής (Acid Mine Drainage)

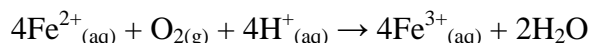
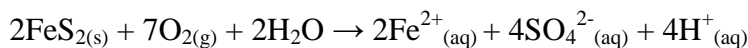
Οι πρώτες καταγραφές για την ύπαρξη νερού με τοξικά χαρακτηριστικά προερχόμενα από την οξείδωση του σιδηροπυρίτη, χρονολογούνται στην προ Χριστού εποχή, όπως επίσης και κάποιες χρήσεις των δευτερογενών προϊόντων της όξινης απορροής π.χ. τα επανθήματα για την κατασκευή βαφών και μελανιών (Θεόφραστος, 3ος αιώνας π.Χ., Nordstrom, 2011). Ενδιαφέρον παρουσιάζουν και τα ονόματα που είχαν αποδοθεί σε κάποια από αυτά τα υλικά, και τα οποία προσδιόριζαν ιδιότητες ή ομοιότητες με άλλα γνωστά υλικά της εποχής. Η ονοματολογία των υλικών, κυρίως προέρχεται από τους Έλληνες και μετέπειτα τους Ρωμαίους, έχοντας δώσει ονόματα όπως «λάδι από βιτριόλι» για το θειικό οξύ προερχόμενο από τον βρασμό μελαντερίτη (FeSO₄·7H₂O). Έχοντας υπόψη λοιπόν την καταγραφή του φαινομένου από τα αρχαία χρόνια, μπορούμε εύκολα να αντιληφθούμε ότι πρόκειται για ένα φυσικό φαινόμενο γνωστό από την αρχαιότητα. Απλά συμβαίνει να έχει τύχει ιδιαίτερης προσοχής της τελευταίες δεκαετίες λόγω της περιβαλλοντικής του διάστασης.

3.1 Χαρακτηριστικά και συνθήκες δημιουργίας όξινης απορροής

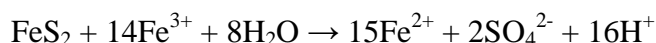
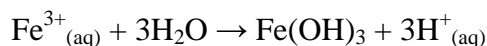
Οι απορροές των μεταλλείων δεν είναι πάντα όξινες (0 – 5 pH), αλλά μπορεί να κυμαίνονται στην περιοχή των ουδέτερων (6 – 8 pH) ή ακόμα να υπάγονται στα βασικά διαλύματα (8 – 12 pH). Εκτός όμως από τις τιμές του pH, αν και αποτελεί το βασικό στοιχείο της όξινης απορροής, συνοδά φαινόμενα είναι οι υψηλές τιμές σε βαρέα ή άλλα τοξικά μέταλλα. Επιπρόσθετα, τα νερά μπορεί να έχουν υψηλή αγωγιμότητα, φαινόμενο που δύναται να χρησιμοποιηθεί για την ανίχνευση όξινης απορροής στην ύπαιθρο ή ακόμα και να δώσουν μία προσεγγιστική συγκέντρωση για κάποια μέταλλα όπως για παράδειγμα ο σίδηρος, ο χαλκός και το κάδμιο στο νερό (Gray, 1996).

Για τη δημιουργία της όξινης απορροής, η διαδικασία σε γενικές γραμμές είναι απλή. Παρ' όλα αυτά, πρόκειται για ένα αρκετά σύνθετο φαινόμενο με πολλές προεκτάσεις, πολλές εκ των οποίων δεν έχουν αναλυθεί ακόμα σε βαθμό τέτοιο ώστε να έχουμε μία πλήρη και εις βάθος εικόνα του. Τα δύο βασικά στοιχεία που αντιδρούν για την παραγωγή όξινων νερών είναι τα στερεά προϊόντα ή παραπροϊόντα του μεταλλείου και το νερό σε συνδυασμό πάντα με ατμοσφαιρικούς ή βιολογικούς παράγοντες. Με την επαφή των δύο στοιχείων έχουμε την οξείδωση του σιδηροπυρίτη, αφού πρόκειται συνήθως για την κύρια ορυκτή φάση των συμπαγών θειούχων μεταλλευμάτων και ζωνών υδροθερμικής εξαλλοίωσης, από το οξυγόνο και το νερό

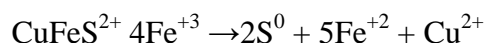
Διεργασίες υπεργενετικής αλλοίωσης συμπαγούς θειούχου μεταλλοφορίας Cu – FeS₂ και μεταλλευτικών αποβλήτων του ανενεργού μεταλλείου Μαθιάτη της Κύπρου και επιπτώσεις στο περιβάλλον: αναζήτηση μεθόδου αντιμετώπισης του προβλήματος της όξινης απορροής



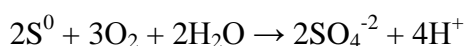
Ένα ποσοστό των υδροξειδίων του σιδήρου καθιζάνει, ενώ το υπόλοιπο παραμένει εν διαλύσει και προκαλεί την οξείδωση του δισθενούς σιδήρου με αρκετά μεγαλύτερες ταχύτητες από αυτές που συμβαίνουν στην πρώτη αντίδραση (McKibben & Barnes, 1986)



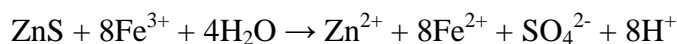
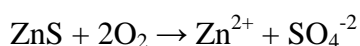
Τα ελεύθερα ιόντα του υδρογόνου προκαλούν την πτώση του pH του διαλύματος. Τα περισσότερα μέταλλα στο πλέγμα των θειούχων ορυκτών (συμπεριλαμβανομένων των ZnS, CuFeS₂, PbS) είναι ευάλωτα σε όξινη προσβολή και οξειδώνονται μέσω μίας διαδικασίας που λέγεται polysulfide mechanism (Sand et al., 2001). Για παράδειγμα η αντίδραση της οξείδωσης του χαλκοπυρίτη είναι ως εξής:



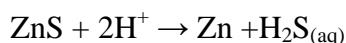
Το στοιχειακό θείο που παράγεται μπορεί να οξειδωθεί περαιτέρω σε θειικό οξύ



Η οξείδωση του σφαλερίτη μπορεί να συμβεί είτε με την παρουσία O₂ είτε με τρισθενή σίδηρο (Seal & Hammarstrom, 2003, Malmström & Collin, 2004):



Επιπλέον, ο σφαλερίτης μπορεί να διαλυθεί χωρίς την παρουσία οξυγόνου σε όξινες συνθήκες (Seal & Hammarstrom, 2003, Malmström & Collin, 2004):



Διεργασίες υπεργενετικής αλλοίωσης συμπαγούς θειούχου μεταλλοφορίας Cu – FeS₂ και μεταλλευτικών αποβλήτων του ανενεργού μεταλλείου Μαθιάτη της Κύπρου και επιπτώσεις στο περιβάλλον: αναζήτηση μεθόδου αντιμετώπισης του προβλήματος της όξινης απορροής

Οι κύριοι παράγοντες που καθορίζουν τον ρυθμό δημιουργίας όξινης απορροής όπως τους παραθέτουν οι Aksil & Koldas (2006) είναι:

- το pH
- η θερμοκρασία
- η περιεκτικότητα σε οξυγόνο στην αέρια και υγρή φάση
- ο βαθμός κορεσμού σε νερό
- η χημική ενεργότητα του Fe³⁺
- η ειδική επιφάνεια των θειούχων ορυκτών
- η ενέργεια ενεργοποίησης των αντιδράσεων της όξινης απορροής
- η μικροβιακή δράση
- και η διαπερατότητα του υλικού προέλευσης

Η δημιουργία περιβαλλοντικών προβλημάτων από την παρουσία θειούχων ορυκτών στη φύση που δεν συνδέονται με μεταλλευτική δραστηριότητα είναι συχνή. Όταν υπάρξει αλληλεπίδραση με το υγρό στοιχείο, ξεκινά η διαδικασία δημιουργίας όξινης απορροής με πιθανές επιπτώσεις στον υδροφόρο ορίζοντα. Η λειτουργία μεταλλείων χωρίς όρους προστασίας του περιβάλλοντος μπορεί να επιδεινώσει το φαινόμενο.

3.2 Μικροβιακή δραστηριότητα

Οι χαμηλές τιμές στο pH και οι υψηλές θερμοκρασίες που αναπτύσσονται κοντά στην επιφάνεια οξείδωσης του σιδηροπυρίτη, ευνοούν την ανάπτυξη μικροοργανισμών, οι οποίοι δρουν ως καταλύτες και επιταχύνουν τις αντιδράσεις. Τα γνωστότερα βακτήρια που δρουν είναι το *Acidithiobacillus Ferrooxidans* και *Leptospirillum Ferrooxidans* τα οποία επιταχύνουν την οξείδωση του δισθενούς σιδήρου σε τρισθενή (Nordstrom & Alpers, 1999) και διατηρούν την συγκέντρωση του τρισθενούς σιδήρου σε υψηλά επίπεδα. Στις βιοποικιλότητες του μικρόκοσμου που απαντώνται σε περιβάλλοντα όξινης απορροής, εκτός από τα προαναφερθέντα, έχουμε παρουσία και άλλων βακτηριδίων όπως είναι τα *Acidiphilium* sp., *Leptospirillum* sp., *Ferropasma acidamanus* *Sulfobacillus*, *Acidimicrobium*, *Acidiphilium* και *Acidithiobacillus* αν και σε μικρότερη συγκέντρωση. Μία έρευνα που πραγματοποιήθηκε από τους Sánchez - España et al. (2007) σε όξινες απορροές μεταλλείων, απέδειξε ότι ο ρυθμός οξείδωσης που προκαλούν τα μικρόβια αυτά, είναι της τάξης του 10⁻⁷ mol/L*s.

Διεργασίες υπεργενετικής αλλοίωσης συμπαγούς θειούχου μεταλλοφορίας Cu – FeS₂ και μεταλλευτικών αποβλήτων του ανενεργού μεταλλείου Μαθιάτη της Κύπρου και επιπτώσεις στο περιβάλλον: αναζήτηση μεθόδου αντιμετώπισης του προβλήματος της όξινης απορροής

Οι άλγες όπως προείπαμε, εμφανίζονται συχνά στην αφιλόξενη, για τους περισσότερους οργανισμούς όξινη απορροή. Σε αντίθεση όμως με τα βακτήρια, η παρουσία τους συντελεί στην απομάκρυνση μετάλλων και μεταλλοειδών από τα νερά βελτιώνοντας την ποιότητα τους. Χαρακτηριστική είναι η δράση του πρωτόζωου *Euglena mutabilis* που φωτοσυνθέτοντας απελευθερώνει οξυγόνο και ενισχύει την ανόργανη καθίζηση του σιδήρου απομακρύνοντας το από το διάλυμα (Brake et al., 2001).

4. ΜΕΤΑΛΛΕΙΟ ΜΑΘΙΑΤΗ

4.1 Μεταλλευτική δραστηριότητα στην Κύπρο

Παραγωγή χαλκού στην Κύπρο υπήρχε από το 4000 π.Χ. (Hadjistavrinou & Constantinou, 1982) και μάλιστα καθετοποιημένη. Η μέγιστη ανάκτηση των μετάλλων εκτός από την εξορυκτική επιδεξιότητα προαπαιτούσε και την κατάλληλη μεταλλουργία, τέχνη που οι αρχαίοι Κύπριοι κατείχαν επίσης. Τα περισσότερα κοιτάσματα που έτυχαν εκμετάλλευσης σε νεώτερους χρόνους είχαν βρεθεί από τους αρχαίους κάτοικους του νησιού, αν και η μεταλλευτική δραστηριότητα τότε επικεντρωνόταν κυρίως στην απόληψη χαλκού. Ο σφαλερίτης αν και ήταν γνωστός στην τότε κοινωνία δεν αποτελούσε χρήσιμο υλικό και το απέθεταν ως μεταλλευτικό απόβλητο. Τα κοιτάσματα εξορύσσονταν τόσο με επιφανειακές όσο και με υπόγειες μεθόδους εκμετάλλευσης και ακολούθως τίθεντο υπό επεξεργασία με τεχνικές μεταλλουργίας, η βάση των οποίων χρησιμοποιείται μέχρι και σήμερα. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός, ότι τα απόβλητα της μεταλλουργικής κατεργασίας, γνωστά και ως σκωρίες, έχουν μικρές περιεκτικότητες σε χαλκό.

Στα νεότερα χρόνια έχουμε την εκμετάλλευση του χαλκού να αρχίζει περίπου στο 1921 και να εντείνεται μέχρι το 1974 οπότε και τα πρώτα σημάδια ύφεσης άρχισαν να εμφανίζονται κυρίως λόγω της τουρκικής εισβολής και της αντικατάστασης του σιδηροπυρίτη στη βιομηχανία από στοιχειακό θείο. Τη περίοδο 1935 – 1946 έγινε μικρής κλίμακας εκμετάλλευση χρυσού.

Διεργασίες υπεργενετικής αλλοίωσης συμπαγούς θειούχου μεταλλοφορίας Cu – FeS₂ και μεταλλευτικών αποβλήτων του ανενεργού μεταλλείου Μαθιάτη της Κύπρου και επιπτώσεις στο περιβάλλον: αναζήτηση μεθόδου αντιμετώπισης του προβλήματος της όξινης απορροής

Η δραστηριότητα επικεντρώθηκε σε 5 περιοχές της Κύπρου:

1. Λίμνη – Κοιτάσματα Λίμνης, Ευλογημένης και Uncle Charles.
2. Καλαβασός – Κοιτάσματα Μαυριδιών, Μούσουλος, Πέτρα, Λαντάρια και Μαύρη Συκιά.
3. Σκουριώτισσα – Μαυροβούνι – Κοιτάσματα Φουκάσας, Φοίνικα, Μαυροβουνίου, Λεύκας και Απλικιού.
4. Μιτσερό - Κοιτάσματα Αγροκηπιάς, Κοκκινοπεζούλας και Κοκκινόγιας.
5. Ταμασσός - Κοιτάσματα Μαθιάτη, Σιάς, Καμπιών και Καπέδων.

Οι πιο πάνω μεταλλευτικές περιοχές είχαν έκταση μεταξύ 2 και 10 Km³. Οι κυριότερες υπόγειες μέθοδοι που εφαρμόστηκαν ήταν των οριζόντιων διαδοχικών πατωμάτων ή ορόφων με κατακρήμιση της οροφής ή πλήρωσης των κενών με λιθογόμωση ή υδραυλική γόμωση με χρήση τσιμεντοπολφού που περιείχε απορρίμματα των εργοστασίων εμπλουτισμού, ενώ από τις επιφανειακές κυρίως εφαρμοζόταν η μέθοδος της κλειστής εκσκαφής με ορθές βαθμίδες, λόγω του τοπογραφικού ανάγλυφου των περιοχών. Η μέθοδος εμπλουτισμού που εφαρμόζονταν ήταν η επίπλευση (flotation) και τα παραγόμενα προϊόντα ήταν συμπυκνώματα σιδηροπυρίτη, χαλκού -σιδηροπυρίτη (Cu ~2 %) και χαλκούχα συμπυκνώματα (Cu 17 – 22%). Όλα αυτά τα προϊόντα εξάγονταν.

Σήμερα η μοναδική μεταλλευτική δραστηριότητα που υπάρχει στη Κύπρο είναι στο μεταλλείο χαλκού της Σκουριώτισσας, που άρχισε ξανά τη λειτουργία του στα μέσα του 1996 με την παραγωγή καθόδων μεταλλικού χαλκού (99,999%), εφαρμόζοντας την μέθοδο της εκχύλισης σωρών με ελαφρά όξινο διάλυμα - εξαγωγής με οργανικό διαλύτη και ηλεκτράνακτηση.

4.2 Ιστορική αναδρομή

Κατά τη διάρκεια του Μεσοπολέμου καθώς και μετά τον Β' Παγκόσμιο Πόλεμο, ξεκινάει η εκμετάλλευση χρυσοφόρων κοιτασμάτων, σε όλο το νησί. Από την περίοδο εκείνη (Νοέμβριος 1935) χρονολογούνται και οι πρώτες εργασίες στην περιοχή του Μαθιάτη. Η αμερικάνικη εταιρία Cyprus Mines Corporation (CMC) αρχίζει πρώτα με μία σειρά ερευνητικών προγραμμάτων στην περιοχή του σημερινού μεταλλείου και στη συνέχεια προχωρά στην επιφανειακή εκμετάλλευση με μία μικρή εκσκαφή πάνω από τη σημερινή θέση του μεταλλείου. Η συνολική παραγωγή χρυσού σε όλη την Κύπρο ήταν περίπου 167.000 ουγγιές εκ των οποίων οι 11.280 (350 κιλά)

Διεργασίες υπεργενετικής αλλοίωσης συμπαγούς θειούχου μεταλλοφορίας Cu – FeS₂ και μεταλλευτικών αποβλήτων του ανενεργού μεταλλείου Μαθιάτη της Κύπρου και επιπτώσεις στο περιβάλλον: αναζήτηση μεθόδου αντιμετώπισης του προβλήματος της όξινης απορροής

προήλθαν από το μεταλλείο του Μαθιάτη καθώς επίσης και από ένα άλλο νότια του χωριού Μαθιάτη στους πρόποδες του λόφου Στρογγυλός, από το οποία λήφθηκαν 23.970 ουγγιές χρυσού (743 κιλά). Οι εργασίες της CMC δεν επεκτάθηκαν περαιτέρω, αν και οι γεωλογικές μελέτες που είχαν εκπονηθεί στην περιοχή είχαν ανακαλύψει και το θειούχο κοίτασμα των 4.000.000 τόννων σιδηροπυρίτη. Το μέγεθος και η ποιότητα του μεταλλεύματος, όπως επίσης και η απόσταση του από τη μονάδα εμπλουτισμού, κατέστησε την εμφάνιση οικονομικά ασύμφορη και η CMC παραχώρησε την εκμετάλλευση στην Ελληνική Μεταλλευτική Εταιρία (EME).

Η ανάληψη της μεταλλευτικής μίσθωσης πραγματοποιήθηκε το 1965 από την EME και έληξε τον Απρίλιο του 1990 οπότε και δεν ανανεώθηκε. Οι εργασίες της εκμεταλλεύτριας εταιρίας συνέχισαν τη μικρή εκσκαφή της CMC και τελείωσαν με τη δημιουργία ενός ανοιχτού μεταλλείου διαμέτρου περίπου 350 μέτρων και βάθους 85 μέτρων με τη μέθοδο ανοιχτών διαδοχικών βαθμίδων. Συνολικά έγινε εξόρυξη περίπου 2,176 Mtp μεταλλεύματος σιδηροπυρίτη, ενώ παρήχθησαν και 6,909 Mtp στείρα. Με το πέρας της άδειας, η EME δεν προχώρησε σε ανανέωση της και σε συνεννόηση με την Υπηρεσία Μεταλλείων της Κυπριακής Δημοκρατίας εκτέλεσε μία σειρά έργων προς αποκατάσταση του φυσικού περιβάλλοντος (κατεδάφιση παραπηγμάτων, δενδροφύτευση) καθώς και σε περίφραξη του χώρου για την ασφάλεια των κατοίκων.

4.3 Μορφολογία μεταλλείου

Η θέση του έργου ανήκει διοικητικά στην Κοινότητα Μαθιάτη, που υπάγεται στην Επαρχία Λευκωσίας. Η πρόσβαση είναι δυνατή από τον αυτοκινητόδρομο Λευκωσίας - Λεμεσού μέσω του δρόμου Αγίας Βαρβάρας – Μαθιάτη. Περιμετρικά το μεταλλείο έχει περιφραχτεί με συρματοπλέγμα προς αποφυγή παράνομης εισόδου στο χώρο. Στα βόρεια εκτείνεται ο δρόμος που οδηγεί στην Εγκατάσταση Μεταλλευτικών Αποβλήτων, ενώ προς τα νότια ξεκινάει ο εργοταξιακός δρόμος προς το μεταλλείο. Οι δρόμοι εντός του μεταλλείου ακολουθούν τα μέτωπα εκμετάλλευσης κατευθυνόμενα εν τέλει προς την λίμνη. Στα πρανή, η παρουσία των pillow λαβών είναι σχεδόν αποκλειστική με εξαίρεση το ΝΑ και ΒΔ τμήμα όπου στα υψηλότερα σημεία έχει αποκαλυφθεί το σιδηρούχο ίζημα. Διάσπαρτα μεταλλοφόρα σώματα δύνανται να αναγνωριστούν στα πρανή είτε ως τμήματα του σμήνους φλεβών είτε ως μικρές εμφανίσεις συμπαγούς μεταλλοφορίας.

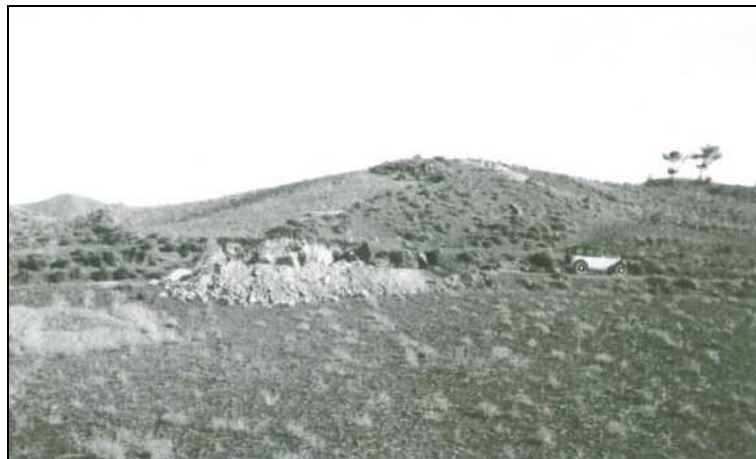
Διεργασίες υπεργενετικής αλλοίωσης συμπαγούς θειούχου μεταλλοφορίας Cu – FeS₂ και μεταλλευτικών αποβλήτων του ανενεργού μεταλλείου Μαθιάτη της Κύπρου και επιπτώσεις στο περιβάλλον: αναζήτηση μεθόδου αντιμετώπισης του προβλήματος της όξινης απορροής



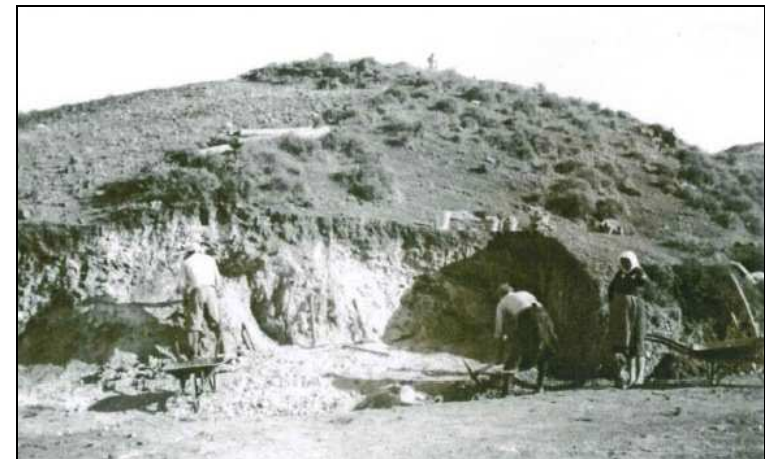
Γενική άποψη της περιοχής από το Νότο πριν την διάνοιξη του μεταλλείου του Μαθιάτη (Δεκ. 1935, Φωτογραφικό Αρχείο ΕΜΕ)



Φαιό μετάλλευμα από τα πρώτα ορύγματα του Μαθιάτη (Δεκ. 1935, Φωτογραφικό Αρχείο ΕΜΕ)



Η ανοιχτή εκσκαφή του Μαθιάτη (Δεκ. 1935, Φωτογραφικό Αρχείο ΕΜΕ)



Κοντινή φωτογραφία του πρώτου μετώπου εκμετάλλευσης (Δεκ. 1935, Φωτογραφικό Αρχείο ΕΜΕ)

Περιμετρικά της λίμνης, όπως επίσης και στον πυθμένα των ρηχών τμημάτων της, είναι ορατή η ύπαρξη ιζήματος χρώματος κίτρινου ως πορτοκαλί. Η προέλευση του ιζήματος πιθανόν να οφείλεται στην διάβρωση και χημική αποσάθρωση των λαβών καθώς επίσης και σε υπολείμματα μεταλλεύματος σε οξειδία σιδήρου. Εκτός από το ιζημα στα ανώτερα σημεία της λίμνης διακρίνεται και κλαστικό υλικό από τις λάβες.

Το υψόμετρο της εισόδου είναι περίπου 315 μέτρα ενώ το ανώτερο τμήμα της λίμνης έχει υψόμετρο 285 και φτάνει μέχρι τα 247 μέτρα βάθος. Έχει δηλαδή βάθος κοντά στα 40 μέτρα. Η μεγάλη διάμετρος είναι της τάξης των 212 μέτρων και η μικρή 142 μέτρα. Ο λόγος της μέσης διαμέτρου προς το βάθος της λίμνης είναι 4,66% , παρουσιάζει δηλαδή έναν σχετικά μεγάλο λόγο ως είθισται για τις λίμνες σε ανοιχτά μεταλλεία σε σχέση με τις φυσικές λίμνες που έχουν λόγο <2% (Doyle & Runnells, 1997). Το σχετικό βάθος της λίμνης όπως το όρισαν οι Anderson et al. (1985) είναι

$$Z_r = (50 * z_m * \sqrt{p}) / (\sqrt{A_o})$$

όπου Z_r είναι το σχετικό βάθος της λίμνης %, z_m είναι το βάθος της λίμνης σε μέτρα και A_o είναι η επιφάνεια της σε τετραγωνικά μέτρα, άρα για την περίπτωση του Μαθιάτη υπολογίζεται $Z_r = (50 * 38 * \sqrt{3,14}) / (\sqrt{22828}) = 22\%$. Το σχετικό βάθος συνάδει με τα αντίστοιχα που έχουν μετρηθεί σε περιοχές στην Ιβηρική χερσόνησο (Sánchez - España et al., 2008) και είναι 10 – 45%. Στην Αμερική και τον Καναδά οι Doyle & Runnells (1997) σε παρόμοια εργασία βρήκαν τιμές 10 – 40% σχετικού βάθους. Γενικά, οι φυσικά μερομικτικές λίμνες, λίμνες των οποίων τα νερά δεν αναμειγνύονται, με αποτέλεσμα να δημιουργείται ένα ανοξικό στρώμα στον πυθμένα-έχουν σχετικό βάθος <5% (Anderson et al., 1985). Οι Doyle & Runnells (1997) πρότειναν ότι συνήθως οι μερομικτικές λίμνες έχουν σχετικά βάθη 10 – 40%, ενώ οι ολομικτικές λίμνες, των οποίων τα νερά αναμειγνύονται τουλάχιστον μία φορά ετησίως, έχουν <10%. Αντίθετα οι Walker & Likens (1975) σύγκριναν 200 φυσικές μερομικτικές λίμνες χωρίς να εξάγουν κάποια συμπεράσματα σχετικά με τη σχέση του σχετικού βάθους. Ως εκ τούτου και στην περίπτωση του Μαθιάτη δεν είναι δυνατόν να καθοριστεί η φύση της λίμνης με τα δεδομένα που έχουμε συλλέξει.

Οι υπολογισμοί που πραγματοποιήθηκαν βάσει των μετρηθέντων τόνων μεταλλεύματος και στείρων που εξορύχθηκαν από την ΕΜΕ έδωσαν συνολικό όγκο απόληψης $\sim 1,2 \times 10^6 \text{ m}^3$. Ο όγκος της λίμνης υπολογίστηκε, βάσει των στοιχείων της

Διεργασίες υπεργενετικής αλλοίωσης συμπαγούς θειούχου μεταλλοφορίας Cu – FeS₂ και μεταλλευτικών αποβλήτων του ανενεργού μεταλλείου Μαθιάτη της Κύπρου και επιπτώσεις στο περιβάλλον: αναζήτηση μεθόδου αντιμετώπισης του προβλήματος της όξινης απορροής

ΕΜΕ, στα $\sim 519 \times 10^3 \text{ m}^3$. Η κλίση των πρανών που δεν είναι καλυμμένα με νερό, όπως μετρήθηκε με τη βοήθεια του Google Earth της Microsoft, κυμαίνεται από 20 - 25% στα δυτικά και νότια ενώ στα ανατολικά και βόρεια φτάνει το 30 – 35%.

Η χλωρίδα της περιοχής είναι αρκετά φτωχή με κύριο αντιπρόσωπο τα πεύκα στα πέριξ του μεταλλείου όπως και στα πρανή. Τα δέντρα δεν φαίνεται να ασθενούν εξαιτίας του όξινου νερού αφού ο κορμός και τα φύλλα δεν είχαν υποστεί κάποια αλλαγή χρώματος που θα υποδεικνυε κάτι τέτοιο. Κοντά και μέσα στη λίμνη έχουν φυτρώσει καλαμιές και κάποια αγριόχορτα εντός των ιζημάτων. Ενδείξεις για την ύπαρξη πανίδας, δεν υπήρξαν.

4.4 Γεωλογία

Το μετάλλευμα του Μαθιάτη αποτελείται κυρίως από σιδηροπυρίτη καθώς επίσης και άλλα θειούχα ορυκτά με μέση περιεκτικότητα σε S 33 wt% εν αντιθέσει με τον Cu που περιορίζεται στο 0,24% (Pantazis & Govett, 1973). Η γεωλογία της περιοχής είναι απλή, με τις κατώτερες pillow λάβες να δεσπόζουν, ενώ η μεταλλοφορία οριοθετείται εντός των λαβών από ένα σύστημα παράλληλων και κάθετων ρηγμάτων. Οι Pantazis & Govett (1973) οριοθετούν την μεταλλοφορία με τρία συνολικά ρήγματα, δύο υποπαράλληλα κανονικά στα ΒΑ και ΝΔ με διεύθυνση ΒΔ – ΝΑ και κλίση προς τα δυτικά και ένα στα ΝΑ με διεύθυνση Β350°Α και κλίση προς τα Α. Οι Lydon & Galley (1986) επίσης αναγνώρισαν την ύπαρξη των δύο υποπαράλληλων κανονικών ρηγμάτων με διεύθυνση ΒΔ που προγενέστερα είχαν ερμηνευθεί ως ένα τεκτονικό κέρασ (horst) και τα ερμήνευσαν σαν συνηφαιστειακές τεκτονικές αναβαθμίδες (Lydon, 1984).

Στο ΒΔ τμήμα έχουμε τη σύμφωνη απόθεση της ούμβρας και των λαβών πάνω στη μεταλλοφορία, γεγονός που αποδεικνύει την μετέπειτα δημιουργία και τοποθέτηση τους. Οι Constantinou & Govett (1973) υποστηρίζουν ότι στην περιοχή ενδιαφέροντος υπήρξε στρέψη της τάξης των 35° προς τα ΒΔ, με αποτέλεσμα την αποκάλυψη της ανώτερης ζώνης (Α) στα ΒΔ ενώ τα ανώτερα τμήματα να υποχωρήσουν προς τα ΝΑ. Η άποψη αυτή αμφισβητείται από τους Lydon & Galley (1986) αφού αποδίδουν την μορφή του κοιτάσματος στο γεγονός ότι η μεταλλογένεση έλαβε χώρα στην κλιτύ μίας παλαιοτάφρου. Η επιφανειακή ανάπτυξη του κοιτάσματος έχει ήπιο ανάγλυφο και η γενική του μορφή περιγράφεται ως

Διεργασίες υπεργενετικής αλλοίωσης συμπαγούς θειούχου μεταλλοφορίας Cu – FeS₂ και μεταλλευτικών αποβλήτων του ανενεργού μεταλλείου Μαθιάτη της Κύπρου και επιπτώσεις στο περιβάλλον: αναζήτηση μεθόδου αντιμετώπισης του προβλήματος της όξινης απορροής

φακοειδής με το μέγιστο πάχος να εντοπίζεται στο κέντρο του κοιτάσματος και να μειώνεται σταδιακά προς τα όρια του.

Πριν την εκμετάλλευση, η πλειονότητα των θειούχων ορυκτών ήταν συγκεντρωμένη σε έναν συμπαγή φακό σιδηροπυρίτη προερχόμενο από υδροθερμική δραστηριότητα σε υποθαλάσσιο χώρο (Lydon, 1984). Ο φακός σκέπαζε επιφανειακά το δίκτυο πυριτικών φλεβών με τα θειούχα ορυκτά να εντοπίζονται εντός των θραυσιγενών ρωγμών πάχους περί το 1 cm. Σε ομοαξονικές ζώνες που περικλείουν το δίκτυο φλεβών, έχουμε την ανάπτυξη ζωνών εξαλλοίωσης, οι οποίες με τη σειρά τους περιβάλλονται από τις κατώτερες λάβες. Στο ανώτερο τμήμα, η ζώνη Α αποτελείται από εύθρυπτο σακχαρώδη σιδηροπυρίτη με ελάχιστες εμφανίσεις συμπαγών μαζών από θειούχα πάχους από 1 – 5 m. Κάτω από την ζώνη Α έχουμε μετάβαση σε κροκαλοπαγοειδή σιδηροπυρίτη (Constantinou & Govett, 1973). Το κυρίαρχο ορυκτό σε όλη τη μεταλλοφορία είναι ο σιδηροπυρίτης, με δεύτερο τον μαρκασίτη ο οποίος καθώς βαίνουμε στην ζώνη Β μειώνεται σημαντικά μέχρι να εξαφανιστεί τελείως στο κατώτερο τμήμα της. Το συνηθέστερο θειούχο ορυκτό του χαλκού στη μεταλλοφορία είναι ο χαλκοπυρίτης, που εμφανίζεται κυρίως στην ζώνη Α και πιο συγκεκριμένα κοντά στην επαφή με την όχρα.

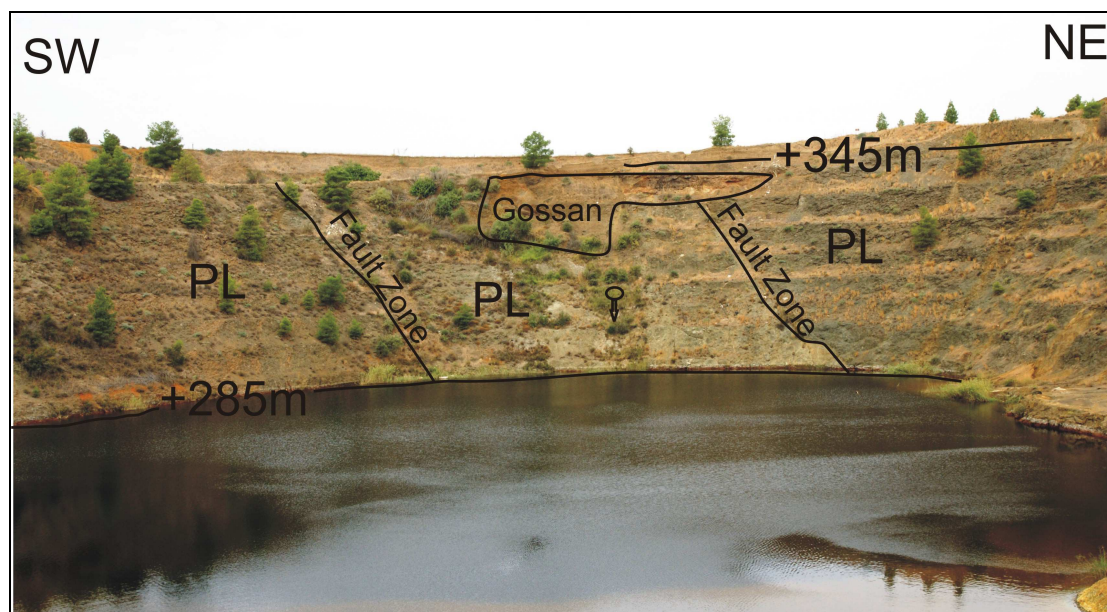


Εικ. 12: Σημερινή εικόνα του ΝΑ τμήματος του μεταλλείου (Οκτώβριος 2011)

Οι pillow λάβες έχουν χρώμα φαιό έως φαιοπράσινο με υαλοκλαστικό υλικό. Η ορυκτολογική σύσταση του βασάλτη περιγράφηκε από τους Hudson – Edwards & Edwards (2005) από λεπτές τομές δειγμάτων κοντά στο μεταλλείο όπου βρήκαν

Διεργασίες υπεργενετικής αλλοίωσης συμπαγούς θειούχου μεταλλοφορίας Cu – FeS₂ και μεταλλευτικών αποβλήτων του ανενεργού μεταλλείου Μαθιάτη της Κύπρου και επιπτώσεις στο περιβάλλον: αναζήτηση μεθόδου αντιμετώπισης του προβλήματος της όξινης απορροής

κυρίως αλβίτη, ενδιάμεσο πλαγιόκλαστο, αυγίτη, χλωρίτη, διοψίδιο, καολινίτη και χαλαζία ως κύρια ορυκτά, ενώ ο ασβεστίτης υπήρχε σε αμυγδαλοειδή μορφή καθώς επίσης και σε φλεβίδια, ως επουσιώδες ορυκτό. Οι βασάλτες των pillow λαβών έχουν υποστεί αργλική – ζεολιθική εξαλλοίωση.



Εικ. 13: Αποψη του ΒΔ μετώπου του μεταλλείου

Οι εξαλλοιωμένοι βασάλτες χωρίστηκαν από τους Lydon & Galley (1986) σε τρεις ζώνες: στο σμήνος φλεβών (stockwork), στην ενδιάμεση (intermediate) και στην περιφερειακή (peripheral). Τα βασικά ορυκτολογικά και γεωχημικά χαρακτηριστικά που παρατίθενται βασίστηκαν στην ως άνω εργασία.

Στην περιοχή που αναπτύσσεται το σμήνος φλεβών, δεν μπορεί να διακριθεί καμία δομή που προϋπήρχε στον βασάλτη, λόγω της έντονης πυριτίωσης και του πυκνού δικτύου φλεβών. Οι φλέβες ίασι αποτελούν το πρώτο επεισόδιο δημιουργίας φλεβών από υδροθερμική δραστηριότητα. Η πυριτίωση εκπροσωπείται από μία μονοορυκτολογική φάση αδρόκοκκου χαλαζία και αποτελεί μοναδικό χαρακτηριστικό του Μαθιάτη σε σχέση με τις υπόλοιπες θειούχες εμφανίσεις στην Κύπρο (Richards et al., 1989). Ως θειούχα ορυκτά απαντώνται ο σιδηροπυρίτης, ο χαλκοπυρίτης, ο σφαλερίτης και ο πυρροτίτης.

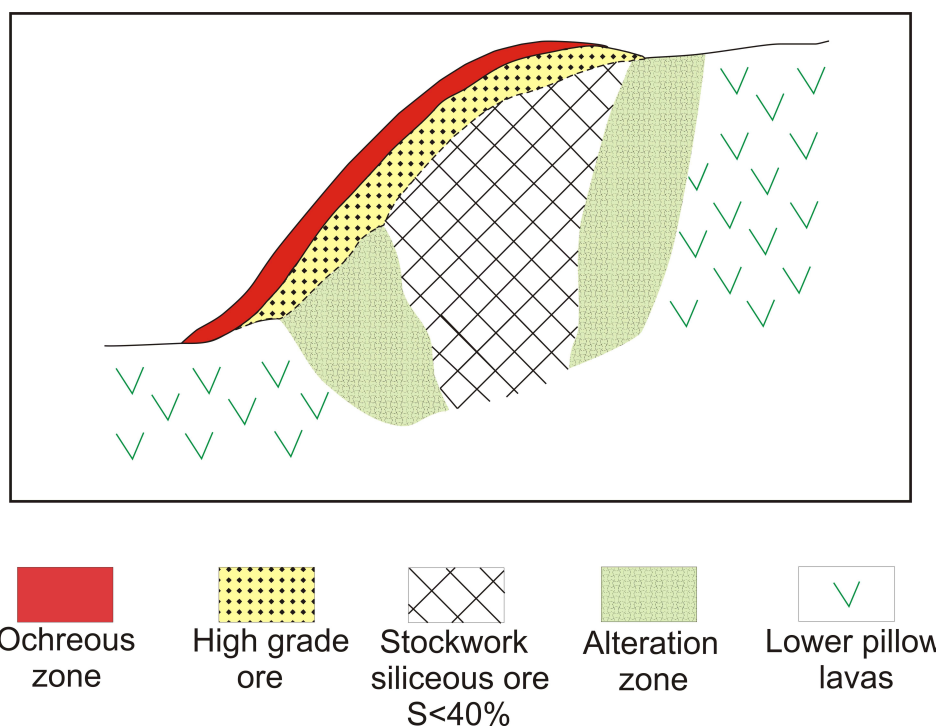
Η ανάλυση των Lydon & Galley (1986) προχωρώντας στην ενδιάμεση ζώνη εξαλλοίωσης εστιάζεται κυρίως στην εμφάνιση χαλαζία, χλωρίτη και θειούχων ορυκτών (σιδηροπυρίτη) ενώ σε μικρότερο βαθμό στα αργλικά ορυκτά και στη σφήνα. Τα πετρώματα της ενδιάμεσης ζώνης τέμνονται από τα ίδια συστήματα

φλεβών όπως στο σμήνος φλεβών. Κατά τα άλλα, η ζώνη αποτελεί μία μετάβαση από το σμήνος φλεβών προς την περιφερειακή ζώνη.

Η περιφερειακή ζώνη εξαλλοίωσης έχει πλάτος σχεδόν 60 μέτρα και περικλείει την ενδιάμεση ζώνη και ελάχιστα τη συμπαγή μεταλλοφορία. Το χαρακτηριστικό της περιφερειακής ζώνης, είναι ο εμπλουτισμός σε κάλιο ειδικά στην εσωτερική πλευρά της ζώνης, ενώ στην εξωτερική της πλευρά, το κάλιο εντοπίζεται στον μοσχοβίτη, σελαδονίτη και στα αργιλικά ορυκτά της σειράς ιλίτη – σμηκτίτη.

Οι θερμοκρασίες που επικρατούσαν κατά την μετασμάτωση στη ζώνη των φλεβών, υπολογίστηκαν από τον Spooner (1980) για τον χαλαζία από 212° έως 321°C με επικρατούσα τιμή τους 298°C. Οι Lydon & Galley (1986) διαφώνησαν με τις προηγούμενες τιμές και συνέδεσαν την πυριτίωση με θερμοκρασίες από 230° έως 250°C, αν και ο χαλαζίας δημιουργήθηκε μετά από την μεταλλοφορία.

Αξιοσημείωτη είναι και η απουσία απολιθωμένων μικροοργανισμών από κάθε βιβλιογραφική αναφορά για την περιοχή παρά την εκτεταμένη μελέτη της. Η πιθανότερη εξήγηση της έλλειψης πανίδας είναι επειδή τα υδροθερμικά ρευστά είχαν χαμηλό λόγο S/Fe και δεν περιείχαν αρκετό H₂S ώστε να στηρίξουν την ανάπτυξη χημειολιθότροφων βακτηρίων (Richards et al., 1989), σε αντίθεση με άλλες περιοχές όπως στο Oman (Haymon et al., 1984) και στην Κύπρο (Oudin & Constantinou, 1984)



Εικ. 12: Σχηματική τομή του κοιτάσματος βασισμένη σε στοιχεία της E.M.E.

Διεργασίες υπεργενετικής αλλοίωσης συμπαγούς θειούχου μεταλλοφορίας Cu – FeS₂ και μεταλλευτικών αποβλήτων του ανενεργού μεταλλείου Μαθιάτη της Κύπρου και επιπτώσεις στο περιβάλλον: αναζήτηση μεθόδου αντιμετώπισης του προβλήματος της όξινης απορροής

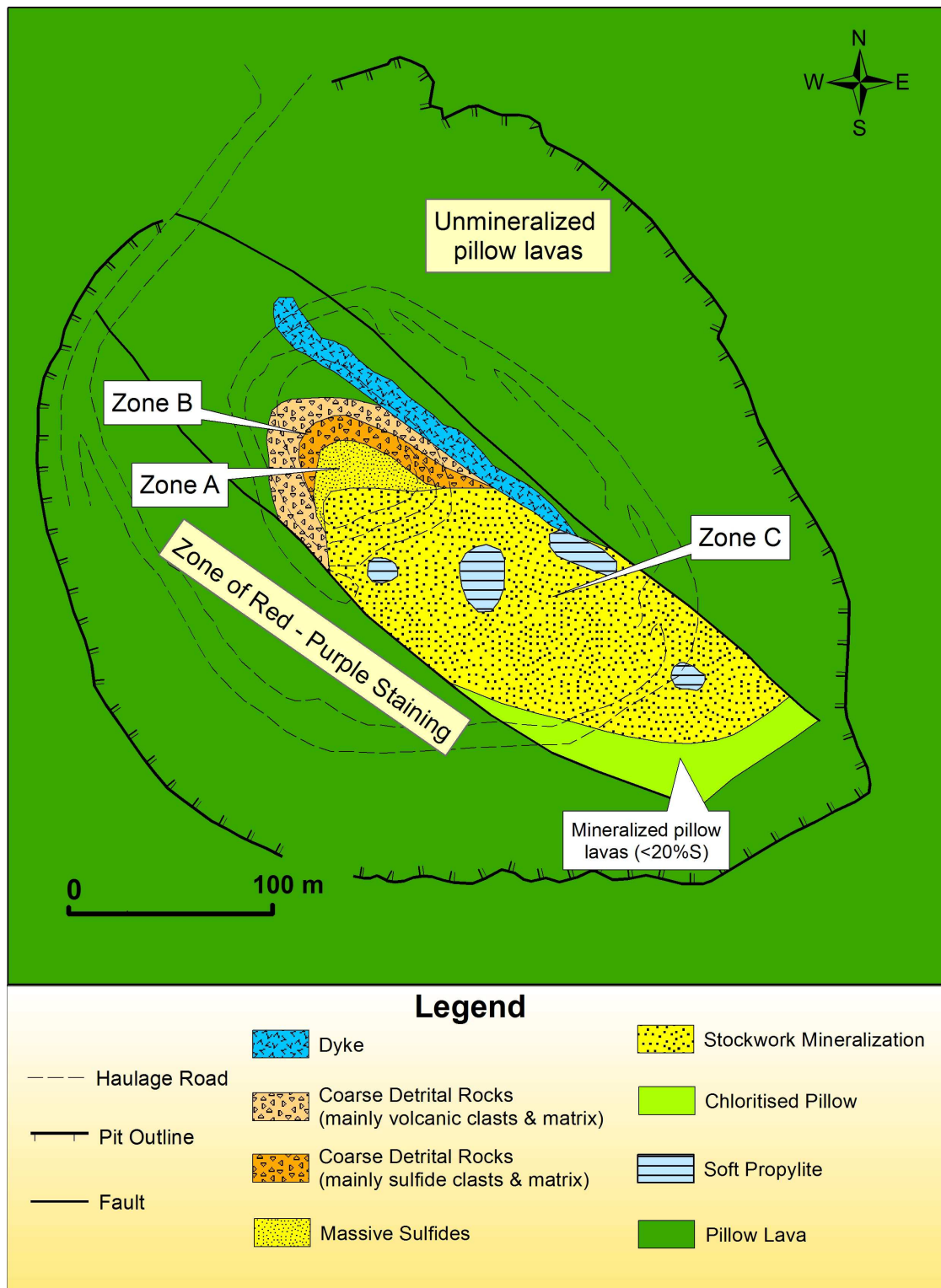
4.5 Γεωχημεία ευρύτερης περιοχής

Οι Pantazis & Govett (1973) ανέλυσαν 4 βασικά στοιχεία της μεταλλοφορίας και προσπάθησαν να μοντελοποιήσουν τις συγκεντρώσεις τους βάσει των αποτελεσμάτων τους. Όπως προέκυψε, η περιοχή του Μαθιάτη χαρακτηρίζεται από σχετικά χαμηλή περιεκτικότητα σε χαλκό και νικέλιο ενώ ο ψευδάργυρος και το κοβάλτιο είναι σε μεγαλύτερα επίπεδα σε σύγκριση με το γεωχημικό πλαίσιο που δεσπόζει στις λάβες. Το κοβάλτιο κυμαίνεται μεταξύ 20 – 40 ppm με υψηλότερη εμφάνιση τα 55 ppm. Περίπου το 90% των δειγμάτων έδωσε τιμές για το νικέλιο μεταξύ 10 και 30 ppm, ενώ για τον χαλκό οι τιμές είχαν μεγαλύτερη διακύμανση, αφού μόνο το 55% των δειγμάτων ήταν από 30 έως 50 ppm, ενώ η γεωχημική ανωμαλία ξεκινάει από τα 70 ppm και μπορεί να φτάσει ακόμη και τα 160. Όσον αφορά τον ψευδάργυρο έχουμε μεγάλη απόκλιση των τιμών στις pillow λάβες κοντά και μακριά από το μεταλλείο. Κοντά στην εκμετάλλευση οι τιμές κατωφλίου του ψευδαργύρου είναι από 80 έως 110 ppm, ενώ αυξάνοντας σε έκταση τον κάνναβο δειγματοληψίας οι τιμές πλαισίου κυμαίνονται από 60 έως 80 ppm.

Ξεχωριστή έρευνα σε μεγάλο τμήμα του Τροόδους έγινε από τους Friedrich et al (1984) για υδράργυρο, βάριο, χαλκό και ψευδάργυρο, με στόχο την εύρεση του βέλτιστου γεωχημικού δείκτη για την ανίχνευση τυφλών κοιτασμάτων. Οι τιμές που μετρήθηκαν στα δείγματα εδάφους στον Μαθιάτη για τον ψευδάργυρο, δεν ξεπερνούν τα 18 περίπου ppb με εξαίρεση τα 90 ppb που μετρήθηκαν πάνω από μία ρηξιγενή ζώνη συνοδευόμενη από μία ρηγή μεταλλοφορία. Τα άλλα τρία υπό εξέταση στοιχεία έχουν τιμές γεωχημικού πλαισίου από 200 έως 400 ppm για τον χαλκό, 100 έως 200 ppm για τον ψευδάργυρο και από 50 έως 150 ppm για το βάριο.

Η πλέον πρόσφατη έρευνα για το μεταλλείο του Μαθιάτη έγινε από τους Hudson – Edwards & Edwards (2005) και αφορούσε κυρίως την πορεία του As, Cu, Zn και Pb από τα πετρώματα και τα μεταλλευτικά απόβλητα στα νερά και τα ιζήματα των ρεμάτων. Για τον καλύτερο προσδιορισμό της πορείας αυτών των τεσσάρων στοιχείων μετρήθηκαν οι συγκεντρώσεις τους στα περιβάλλοντα πετρώματα και βρέθηκαν για τις λάβες, το As να είναι από 4 έως 9 ppm, για τον Cu από 56 έως 76 ppm, για τον Pb από 5 – 6 ppm και για τον Zn από 160 έως 200 ppm ενώ για το ασβεστούχο chert 8 – 10, 20 – 48, 3 – 5 και 39 – 81 ppm αντίστοιχα.

Διεργασίες υπεργενετικής αλλοίωσης συμπαγούς θειούχου μεταλλοφορίας Cu – FeS₂ και μεταλλευτικών αποβλήτων του ανενεργού μεταλλείου Μαθιάτη της Κύπρου και επιπτώσεις στο περιβάλλον: αναζήτηση μεθόδου αντιμετώπισης του προβλήματος της όξινης απορροής



Εικ. 13: Γεωλογικός χάρτης ανοιχτού μεταλλείου Μαθιάτη (Lydon & Galley, 1986, τροποποιημένος από Hannington et al., 1998).

Διεργασίες υπεργενετικής αλλοίωσης συμπαγούς θειούχου μεταλλοφορίας Cu – FeS₂ και μεταλλευτικών αποβλήτων του ανενεργού μεταλλείου Μαθιάτη της Κύπρου και επιπτώσεις στο περιβάλλον: αναζήτηση μεθόδου αντιμετώπισης του προβλήματος της όξινης απορροής

4.6 Υδρογεωλογικό καθεστώς

Το υδρογεωλογικό καθεστώς της λίμνης αποτελεί βασικό περιβαλλοντικό παράγοντα για τον χαρακτηρισμό της λίμνης καθώς επίσης και για τον κίνδυνο που εγκυμονεί για τον υπόγειο υδροφόρο της ευρύτερης περιοχής.

Όσον αφορά την υδρογεωλογία της περιοχής, ο τοπικός υδροφόρος ορίζοντας βρίσκεται περίπου στα ίδια βάθη με την λίμνη, όπως δείχνουν τα στοιχεία από τις γεωτρήσεις σε απόσταση από 100 έως 500 μέτρα και φιλοξενείται εντός των pillow λαβών. Το νερό είναι εγκλωβισμένο ανάμεσα στις ρωγμές των πετρωμάτων. Σε γενικές γραμμές, οι λάβες φιλοξενούν αλμυρό νερό το οποίο υποδηλώνει ότι υπάρχει περιορισμένη κυκλοφορία σε βαθύτερες ζώνες (Epsilon Consulting Ltd., 2009). Ο υπόγειος υδροφόρος αδυνατεί να καλύψει τις ανάγκες για άρδευση όπως επισημάνθηκε από τις μαρτυρίες των κατοίκων και το άγονο έδαφος που απαντάται στην περιοχή.

Η επικοινωνία του νερού της λίμνης με τον υπόγειο υδροφόρο αν και εμφανίζεται στα ίδια βάθη με την λίμνη δεν θεωρείται πιθανή ή εάν υπάρχει είναι περιορισμένη. Οι λόγοι που υποστηρίζουν αυτό το συμπέρασμα είναι ότι το pH που μετρήθηκε στις γειτονικές γεωτρήσεις είναι αρκετά πιο υψηλό από της λίμνης (Πίν. 1) καθώς επίσης και η ύπαρξη αργιλικών ορυκτών σε όλη την επιφάνεια του πυθμένα που καθιστούν τα τοιχώματα υδατοστεγή. Η άποψη αυτή έρχεται σε αντιδιαστολή με αυτή που πρότεινε γραφείο μελετών στην μελέτη περιβαλλοντικών επιπτώσεων για την κατασκευή και λειτουργία μονάδας επεξεργασίας, εναλλακτικής διαχείρισης και τελικής διάθεσης Αποβλήτων Εκσκαφών Κατασκευών & Κατεδαφίσεων. Το γραφείο αυτό υποστήριξε ότι υπάρχει υδραυλική επικοινωνία μεταξύ των δύο υδρολογικών σωμάτων λόγω των τιμών του pH (Epsilon Consulting Ltd., 2009) Σε γνωμάτευση που εξέδωσε το αρμόδιο υπουργείο σε απάντηση της μελέτης, κατέστησε σαφές ότι η υφιστάμενη ρύπανση των επιφανειακών και υπόγειων νερών από την ύπαρξη του μεταλλείου φθάνει σε μικρή απόσταση στη γύρω περιοχή, διότι οι υδραυλικές και άλλες ιδιότητες των πετρωμάτων δεν επιτρέπουν την αξιόλογη παρουσία υπόγειων νερών (ΥΓΦΠΠ Κύπρου, 2010).

Στο ΒΔ πρανές, ανάμεσα στα δύο κύρια ρήγματα, έχουμε την παρουσία πηγής, με μηδενική όμως παροχή κατά τους άνυδρους μήνες. Συνεπώς, οι υδρολογικοί μηχανισμοί που δρουν είναι της εξάτμισης ως μοναδικό φαινόμενο απώλειας νερού από την λίμνη ενώ η επιφανειακή απορροή και η πηγή τροφοδοτούν τη λίμνη με

Διεργασίες υπεργενετικής αλλοίωσης συμπαγούς θειούχου μεταλλοφορίας Cu – FeS₂ και μεταλλευτικών αποβλήτων του ανενεργού μεταλλείου Μαθιάτη της Κύπρου και επιπτώσεις στο περιβάλλον: αναζήτηση μεθόδου αντιμετώπισης του προβλήματος της όξινης απορροής

νερό. Η ενδεχόμενη αύξηση του pH της λίμνης κατά τους βροχερούς μήνες, λόγω ανάμειξης των όμβριων υδάτων με αυτά της λίμνης, δεν είναι πιθανή.

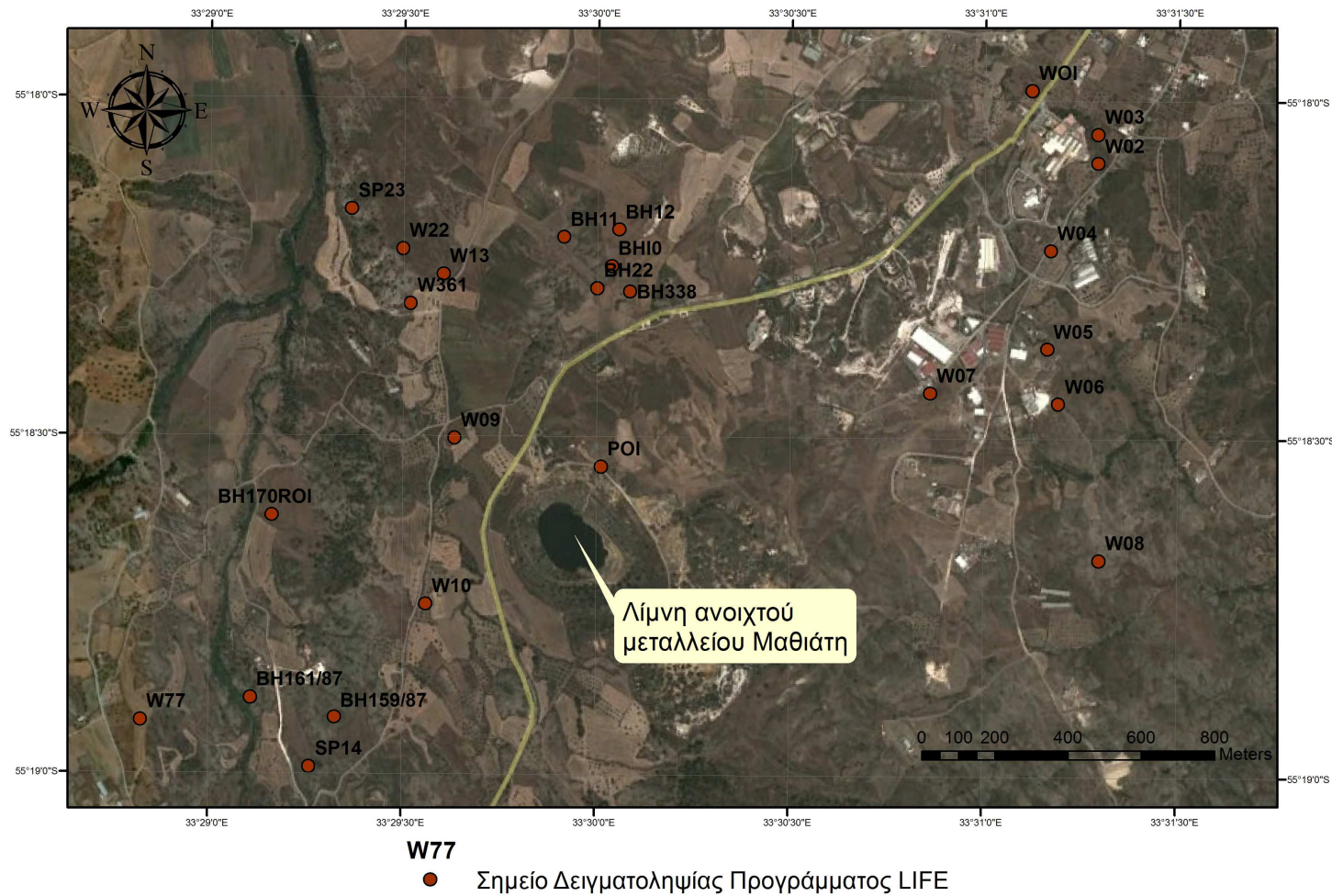
Γεώτρηση	Υψόμετρο Υπόγειου Υδροφορέα (m)	pH	Ολικά Διαλυμένα Άλατα
BH1	259	8,5	1370
BH2	285	6,9 - 7,0	4890
BH3	245	7,5	4100
BH4	285	6,9 - 7,0	4400

Πίν. 1: Ποιοτικά χαρακτηριστικά σε υπόγεια ύδατα σε απόσταση από 100 – 500 μέτρα (Epsilon Consulting Ltd., 2009)

Σε μία έρευνα ευρείας κλίμακας που πραγματοποιήθηκε από τους Charalabides et al. (1998) στα πλαίσια του προγράμματος LIFE πραγματοποιήθηκε μια εκτενής δειγματοληψία νερού στα πλαίσια δημιουργίας ενός σχεδίου διαχείρισης των μεταλλευτικών αποβλήτων. Στα δείγματα μετρήθηκαν οι φυσικοχημικές παράμετροι και μια σειρά στοιχείων. Φυσικά από την δειγματοληψία δεν έλειψαν δείγματα από την ευρύτερη περιοχή του Μαθιάτη όπως φαίνεται στην Εικόνα 14. Από τα αποτελέσματα των μετρήσεων στον Πίνακα 2 βλέπουμε ότι το pH κυμαίνεται σε λογικά πλαίσια με εξαίρεση την γεώτρηση BH338 που εντοπίζεται 600 m βόρεια του μεταλλείου και προφανώς το δείγμα από τη λίμνη του ανοιχτού μεταλλείου. Άλλος ένας δείκτης πιθανής εισροής του νερού του μεταλλείου στον υπόγειο υδροφόρο είναι οι θειικές ρίζες, όπως όμως μπορούμε να δούμε είναι επίσης σε σχετικά χαμηλά επίπεδα. Στα κύρια κατιόντα οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις φαίνεται να αντιστοιχούν στο ασβέστιο και το νάτριο πιθανόν προερχόμενες από την αντίδραση του νερού με τις λάβες. Τα ιχνοστοιχεία περιορίζονται σε μικρές συγκεντρώσεις με εξαίρεση το βόριο, στοιχείο που επίσης συνδέεται με τις λάβες.

Από τις υδρογεωλογικές παρατηρήσεις εξάγεται το συμπέρασμα ότι η λίμνη είναι τερματική (terminal). Οι τερματικές λίμνες τελμάτων δημιουργούνται σε ξηρά κλίματα όπου η εξατμισοδιαπνοή υπερσχύει της βροχόπτωσης και της αδυναμίας εξόδου του νερού από την λίμνη. Λόγω της εξάτμισης ως μόνης διεξόδου του νερού, τα ευδιάλυτα μέταλλα αυξάνονται σε συγκέντρωση εντός της λίμνης με την πάροδο του χρόνου

Διεργασίες υπεργενετικής αλλοίωσης συμπαγούς θειούχου μεταλλοφορίας Cu – FeS₂ και μεταλλευτικών αποβλήτων του ανενεργού μεταλλείου Μαθιάτη της Κύπρου και επιπτώσεις στο περιβάλλον: αναζήτηση μεθόδου αντιμετώπισης του προβλήματος της όξινης απορροής



Εικ. 14: Σημεία δειγματοληψίας προγράμματος LIFE σε σχέση με τη θέση του μεταλλείου Μαθιάτη.

Διεργασίες υπεργενετικής αλλοίωσης συμπαγούς θειούχου μεταλλοφορίας Cu – FeS₂ και μεταλλευτικών αποβλήτων του ανενεργού μεταλλείου Μαθιάτη της Κύπρου και επιπτώσεις στο περιβάλλον: αναζήτηση μεθόδου αντιμετώπισης του προβλήματος της όξινης απορροής

Σημείο δειγματοληψίας	pH		EC (μS/cm)		Cl (ppm)		SO ₄ (ppm)		HCO ₃ (ppm)		NO ₃ (ppm)		CaCO ₃ (ppm)	
	Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max
BH159/87	8.1	8.3	465	505	35	35	30	31	238	240	14	18	50	55
BH338	6.0	8.4	1130	3240	280	970	70	202	36	200	0	15	140	355
PO1	2.9	3.0	4750	5690	445	600	2538	3055	<1	<1	7	10	1985	2095
W07	7.3	8.9	1018	3760	70	1160	190	320	38	318	2	35	445	915
W08	7.2	7.6	1070	1620	65	105	270	555	205	264	15	95	460	750
W09	7.9	8.1	1360	1710	255	365	205	250	110	120	1	2	175	280
W10	7.5	7.5	690	695	35	45	17	20	428	448	2	15	310	330

Πίν. 2: Φυσικοχημικές παράμετροι και κύρια ανιόντα σε θέσεις πλησίον μεταλλείου Μαθιάτη (Charalambides et al., 1998)

Σημείο δειγματοληψίας	Al (ppm)		Ca (ppm)		Cu (ppb)		Fe (ppm)		K (ppm)		Mg (ppm)		Mn (ppm)		Na (ppm)	
	Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max
BH159/87	<0.1	<0.1	10	15	<0.1	<0.1	0.1	0.1	0.4	0.5	3	7	<0.1	<0.1	110	113
BH338	<0.1	<0.1	30	127	<0.1	<0.19	0.2	0.8	0.6	1.4	<0.1	25	<0.1	<0.1	180	576
PO1	46.5	46.5	350	410	3.3	5.4	22	24	3.6	5.6	260	270	6.8	6.8	600	915
W07	<0.1	<0.1	115	247	<0.1	<0.1	0.6	3.5	0.5	1.5	10	90	<0.1	1.3	50	705
W08	<0.1	<0.1	135	210	<0.1	<0.1	0.8	4.8	0.3	1.2	30	55	<0.1	<0.1	63	100
W09	<0.1	<0.1	50	80	<0.1	<0.1	0.4	6.6	0.5	0.8	6	25	<0.1	<0.1	220	280
W10	<0.1	<0.1	75	80	<0.1	<0.1	0.7	0.8	1.9	2.1	27	35	0.3	0.5	52	54

Πίν. 3: Κύρια κατιόντα σε θέσεις πλησίον μεταλλείου Μαθιάτη (Charalambides et al., 1998)

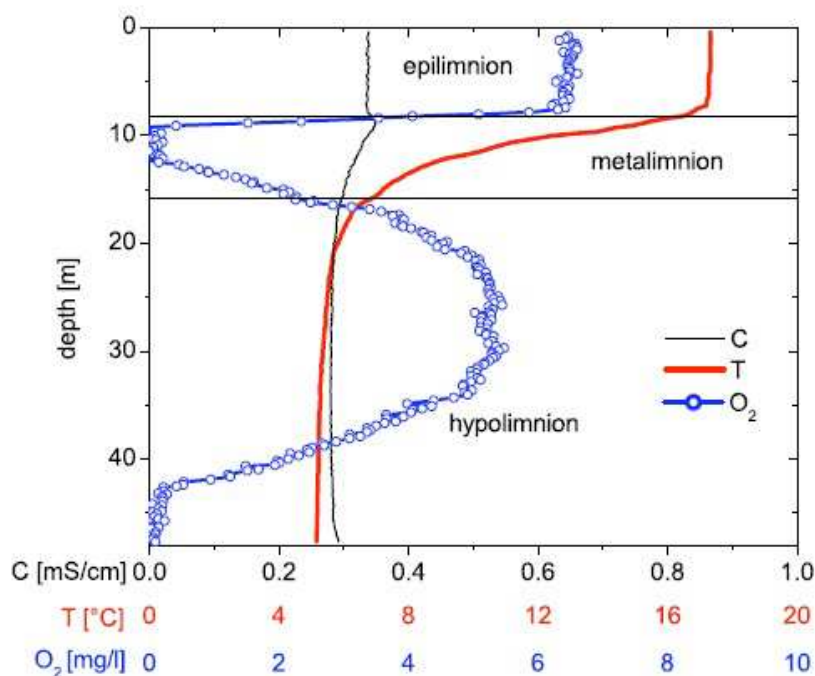
Διεργασίες υπεργενετικής αλλοίωσης συμπαγούς θειούχου μεταλλοφορίας Cu – FeS₂ και μεταλλευτικών αποβλήτων του ανενεργού μεταλλείου Μαθιάτη της Κύπρου και επιπτώσεις στο περιβάλλον: αναζήτηση μεθόδου αντιμετώπισης του προβλήματος της όξινης απορροής

Σημείο δειγματοληψίας	As (ppb)		B (ppm)		Cd (ppb)		Co (ppb)		Ni (ppb)		Pb (ppb)		Zn (ppb)	
	Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max
BH159/87	2	2	0.3	0.5	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	1	<0.1	<0.1	1	10
BH338	2	28	1.4	4.2	<0.1	<0.1	<0.1	2	<0.1	4	<0.1	2	68	308
PO1	5	5	1.5	3.1	<0.1	23	231	396	72	91	3	58	19622	23064
W07	<0.1	10	0.1	3.4	<0.1	<0.1	<0.1	2	2	7	<0.1	<0.1	8	203
W08	1	5	<0.1	0.4	<0.1	<0.1	<0.1	2	<0.1	6	<0.1	<0.1	53	208
W09	<0.1	4	2.5	3.1	<0.1	<0.1	<0.1	3	1	9	<0.1	<0.1	6	54
W10	<0.1	1	0.2	0.3	<0.1	<0.1	<0.1	1	2	2	<0.1	<0.1	1	8

Πίν. 4: Αναλύσεις ιχνοστοιχείων δειγμάτων νερού σε θέσεις πλησίον μεταλλείου Μαθιάτη (Charalambides et al., 1998)

4.7 Στρωμάτωση λίμνης ανοιχτού μεταλλείου

Για την καλύτερη κατανόηση των διεργασιών που συντελούνται εντός των λιμνών σε ανοιχτά μεταλλεία, πρέπει να γίνει αναφορά στα υδατικά στρώματα που τις απαρτίζουν και στα αίτια δημιουργίας τους. Τα επιφανειακά ύδατα δεσμεύουν οξυγόνο λόγω αλληλεπίδρασης με την ατμόσφαιρα και επικρατούν οξειδωτικές συνθήκες. Στα βαθύτερα τμήματα όμως της λίμνης, το οξυγόνο καταναλώνεται κατά την οξείδωση των νεκρών μικροοργανισμών. Συνεπώς στα βαθύτερα τμήματα της λίμνης έχουμε αναγωγικές συνθήκες. Η αναπλήρωση του οξυγόνου στα κατώτερα στρώματα γίνεται κυρίως μέσω της ανάμιξης των επιφανειακών στρωμάτων με τα κατώτερα, εξαιτίας της διαφορετικής θερμοκρασίας που παρουσιάζουν. Το επιφανειακό ή επιλίμνιο στρώμα έρχεται σε άμεση επαφή με την ηλιακή ακτινοβολία με αποτέλεσμα την θέρμανση του και την δημιουργία στρωμάτωσης στην λίμνη. Το κατώτερο ή υπολίμνιο στρώμα περιλαμβάνει το τμήμα της στήλης του νερού που δεν θερμαίνεται από την ηλιακή ακτινοβολία άρα είναι σχετικά ψυχρότερο του επιλίμιου. Τέλος έχουμε το ενδιάμεσο στρώμα ή μεταλίμνιο που αποτελεί τη μετάβαση από το επιλίμνιο στο υπολίμνιο (Εικ. 15).



Εικ. 15: Προφίλ θερμοκρασίας (T), αγωγιμότητας (C) και διαλυμένου οξυγόνου στην λίμνη Arendsee, Γερμανίας (Boehrer & Schultze, 2008, με τιμές των Boehrer & Schultze, 2005)

Διεργασίες υπεργενετικής αλλοίωσης συμπαγούς θειούχου μεταλλοφορίας Cu – FeS₂ και μεταλλευτικών αποβλήτων του ανενεργού μεταλλείου Μαθιάτη της Κύπρου και επιπτώσεις στο περιβάλλον: αναζήτηση μεθόδου αντιμετώπισης του προβλήματος της όξινης απορροής

5. Δειγματοληψία - προπαρασκευή δειγμάτων – μέθοδοι ανάλυσης

5.1 Διαδικασία δειγματοληψίας

Το πρώτο και σημαντικότερο βήμα των πειραματικών και αναλυτικών διαδικασιών είναι η δειγματοληψία. Τα δείγματα συλλέχθηκαν την περίοδο από 10/10/2011 έως 13/10/2011. Ο καιρός κατά την διάρκεια της δειγματοληψίας ήταν αίθριος με αραιές βροχοπτώσεις χαμηλού έως πολύ χαμηλού ύψους βροχής (Πίνακας 5), στη αρχή περίπου της μεταβατικής εποχής του φθινοπώρου μεταξύ ξηρής και υγρής περιόδου.

Ημερ.	Πάφος Αεροδρόμιο			Πρόδρομος Δασ. Κολ.			Λεμεσός			Λάρνακα Αεροδρόμιο		
	Μεγ. Θ.	Ελαχ. Θ.	Βροχ.	Μεγ. Θ.	Ελαχ. Θ.	Βροχ.	Μεγ. Θ.	Ελαχ. Θ.	Βροχ.	Μεγ. Θ.	Ελαχ. Θ.	Βροχ.
9/10/11	28,7	18,4	0,0	24,1	12,9	0,0	30,5	19,3	0,0	28,7	17,6	0,0
10/10/11	30,8	22,5	TR	24,2	14,1	0,0	32,7	23,0	0,0	31,9	19,9	0,0
11/10/11	28,4	22,2	TR	19,5	11,5	TR	29,5	22,8	0,0	31,4	21,1	0,4
12/10/11	25,3	19,8	1,0	14,0	8,4	1,0	27,5	20,8	TR	27,5	17,7	TR
13/10/11	25,7	19,7	0,0	18,1	8,6	TR	28,6	18,7	0,0	27,2	14,9	0,0

Πίν. 5: Οι μέγιστες και ελάχιστες θερμοκρασίες και το ύψος βροχής κατά την περίοδο δειγματοληψίας σε τέσσερις περιοχές της Κύπρου. TR=ίχνη (πηγή Μετεωρολογική Υπηρεσία Κύπρου)

Η πρώτη κατηγορία δειγμάτων προέρχεται από τα λιμνάζοντα ύδατα του ανοιχτού μεταλλείου του Μαθιάτη και προορίζονται είτε για δοκιμές εξουδετέρωσης είτε για φυσικοχημικές αναλύσεις. Η συλλογή του νερού έγινε από συνολικά έξι θέσεις περιμετρικά της λίμνης- και σε ακόμη μια- σε λιμνάζοντα ύδατα κοντά στα μεταλλευτικά απόβλητα. Τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν για τα πειράματα εξουδετέρωσης, προέρχονται από την πρώτη θέση και συλλέχθηκαν την τελευταία μέρα της δειγματοληψίας (13/10/2011) με τη χρήση πλαστικών φιαλών ενός λίτρου. Τα δείγματα αυτά προέρχονται από τα επιφανειακά και παράκτια νερά της λίμνης. Η πλαστική φιάλη αφού ξεπλύθηκε πρώτα με το νερό της λίμνης, έπειτα γέμισε ολόκληρη με δείγμα και αφαιρέθηκε όσον το δυνατόν περισσότερο οξυγόνο προς αποφυγήν αλλοίωσής του. Τα δείγματα για χημικές αναλύσεις χωρίστηκαν σε δύο ομάδες. Η πρώτη ομάδα ήταν αυτή για ανάλυση με τη μέθοδο ICP-MS και η δεύτερη για τη μέτρηση των ανιόντων με τη χρήση φασματοφωτομετρίας. Τα δείγματα της πρώτης ομάδας συλλέχθηκαν σε πλαστικές φιάλες των 50ml την 9/10/2011, αφού πρώτα έγινε η διήθηση τους με τη χρήση σύριγγας και φίλτρου Whatman οπής

Διεργασίες υπεργενετικής αλλοίωσης συμπαγούς θειούχου μεταλλοφορίας Cu – FeS₂ και μεταλλευτικών αποβλήτων του ανενεργού μεταλλείου Μαθιάτη της Κύπρου και επιπτώσεις στο περιβάλλον: αναζήτηση μεθόδου αντιμετώπισης του προβλήματος της όξινης απορροής

0.45mm και ύστερα η οξίνιση τους με τη χρήση πυκνού νιτρικού οξέος. Οι φιάλες σφραγίστηκαν και συσκευάστηκαν σε πλαστικές σακούλες. Ακολούθως απεστάλησαν στην εταιρεία Acme Analytical Laboratories Ltd. με έδρα τον Καναδά για χημική ανάλυση με τη μέθοδο ICP-MS. Για την δεύτερη ομάδα συλλογής δειγμάτων, χρησιμοποιήθηκαν πλαστικές φιάλες του ενός λίτρου και η διαδικασία έλαβε χώρα την 9/10/2011. Η διήθηση των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε στο Χημείο του Τμήματος Γεωλογικής Επισκόπησης Κύπρου την 10/10/2011, πρώτα με τη χρήση διηθητικού χαρτιού οπής 8 μm και ύστερα με τη χρήση συσκευής δημιουργίας κενού αέρος και φίλτρου οπής 0.45 μm. Η μεταφορά και φύλαξη των δειγμάτων ήταν εντός ισοθερμικής τσάντας μαζί με πάγο, ενώ κατά την άφιξη τους στην Αθήνα τοποθετήθηκαν σε ψυγείο με σταθερή θερμοκρασία 5°C.

Η δεύτερη κατηγορία δειγμάτων είναι από το μετάλλευμα της περιοχής του Μαθιάτη. Συνολικά συλλέχθηκαν 8 δείγματα, κυρίως συμπαγούς μεταλλοφορίας και stockwork, καθώς επίσης και δείγματα από τις ζώνες εξαλλοίωσης. Τα δείγματα συσκευάστηκαν σε πλαστικές σακούλες και μεταφέρθηκαν στο Πανεπιστήμιο Αθηνών όπου και δημιουργήθηκαν εξ αυτών λεπτές στιλπνές τομές και μεταλλογραφικά παρασκευάσματα στο παρασκευαστήριο του Τμήματος Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος.

Η διαλογή των επανθημάτων έγινε κυρίως με το χέρι ή με μεταλλική σπάτουλα ώστε να υπάρξει σαφής διαχωρισμός τους βάσει χρώματος. Η αποθήκευση των επανθημάτων έγινε σε πλαστικές αεροστεγείς σακούλες σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Τα επανθήματα μετά τη μεταφορά τους στο Εργαστήριο Οικονομικής Γεωλογίας - Γεωχημείας, τοποθετήθηκαν στον ήλιο για περίπου 7 ημέρες ώστε να αφυγρανθούν. Η κονιοποίηση τους έγινε με τη χρήση αχάτινου γουδιού ώστε να επιτευχθεί μέγεθος κόκκου ιλύος προκειμένου να γίνει ο προσδιορισμός των ορυκτολογικών τους φάσεων με τη χρήση περιθλασιμετρίας ακτινών Χ.

Στην παράκτια περιοχή της λίμνης του ανοιχτού μεταλλείου έγινε δειγματοληψία του επιφανειακού ιζήματος με τη χρήση μεταλλικής σπάτουλας. Η συλλογή του ιζήματος έγινε με γνώμονα την αποφυγή λήψης κλαστικού υλικού αλλά την λήψη κυρίως χημικού ιζήματος. Η συσκευασία του ιζήματος έγινε σε πλαστική αεροστεγή σακούλα για την μεταφορά του στην Αθήνα όπου και τοποθετήθηκε στον ήλιο προκειμένου να αφυγρανθεί. Επίσης πραγματοποιήθηκε λήψη ημιδιαταραγμένου πυρήνα ιζήματος από την περιοχή της λίμνης με τη χρήση μεταλλικού πυρηνολήπτη

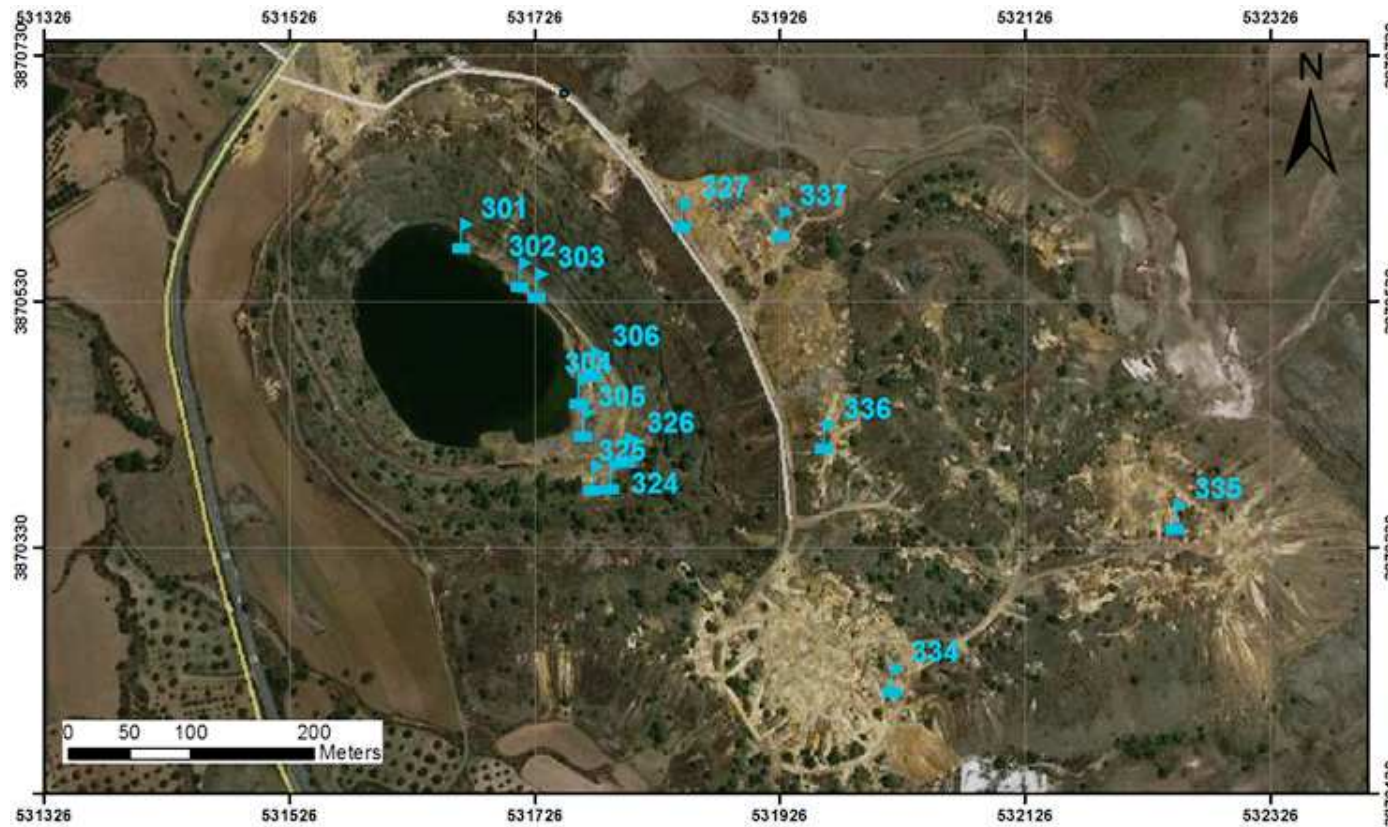
Διεργασίες υπεργενετικής αλλοίωσης συμπαγούς θειούχου μεταλλοφορίας Cu – FeS₂ και μεταλλευτικών αποβλήτων του ανενεργού μεταλλείου Μαθιάτη της Κύπρου και επιπτώσεις στο περιβάλλον: αναζήτηση μεθόδου αντιμετώπισης του προβλήματος της όξινης απορροής

χειρός. Ο πυρήνας είχε μήκος 34,5 cm και διάμετρο 5 cm. Η φύλαξη του έγινε εντός πλαστικού σωλήνα PVC με τα δύο άκρα του σφραγισμένα με πλαστική ταινία συσκευασίας. Στην Αθήνα ο πυρήνας συντηρήθηκε στα ψυγεία του Εργαστηρίου Οικονομικής Γεωλογίας – Γεωχημείας σε θερμοκρασία 5°C. Πριν την επεξεργασία τους, τα δείγματα του πυρήνα θερμάνθηκαν στους 40°C για μία μέρα με σκοπό την ξήρανση τους. Για την κονιοποίηση και ανάλυση του ιζήματος και των δειγμάτων του πυρήνα ακολουθήθηκε η ίδια διαδικασία με τα επανθήματα.

Τέλος, για την ολοκληρωμένη έρευνα του μεταλλείου, συλλέχθηκε υλικό από τα απόβλητα του μεταλλείου σε τέσσερις περιοχές γύρω από αυτό. Με τη χρήση μικρού μεταλλικού φτυαριού συλλέχθηκαν περίπου 300 γραμμάρια υλικού από τυχαίες θέσεις του σωρού. Επόμενο βήμα ήταν να αναμοχλεύσουμε το υλικό προκειμένου να επιτευχθεί η ομογενοποίησή του. Ακολουθώντας με τη μέθοδο του τετραμερισμού συλλέχθηκαν τα δύο αντιδιαμετρικά τμήματα ως δείγμα. Στο παρασκευαστήριο του Εργαστηρίου Οικονομικής Γεωλογίας – Γεωχημείας έγινε για δεύτερη φορά τετραμερισμός ώστε να καταλήξουμε σε ποσότητα περίπου 100 γραμμαρίων από κάθε δείγμα. Η μικροποσότητα του δείγματος θερμάνθηκε στους 40°C για μία μέρα και έπειτα με τη χρήση του κονιοποιητή έφτασε σε κοκκομετρία <80μm.

Οι θέσεις δειγματοληψίας έχουν προβληθεί στον χάρτη της Εικ. 16 και στον Πίν. 5 το είδος του δείγματος και η ακριβής του θέση.

Διεργασίες υπεργενετικής αλλοίωσης συμπαγούς θειούχου μεταλλοφορίας Cu – FeS₂ και μεταλλευτικών αποβλήτων του ανενεργού μεταλλείου Μαθιάτη της Κύπρου και επιπτώσεις στο περιβάλλον: αναζήτηση μεθόδου αντιμετώπισης του προβλήματος της όξινης απορροής



Εικ. 16: Θέσεις δειγματοληψίας ανοιχτού μεταλλείου Μαθιάτη

Διεργασίες υπεργενετικής αλλοίωσης συμπαγούς θειούχου μεταλλοφορίας Cu – FeS₂ και μεταλλευτικών αποβλήτων του ανενεργού μεταλλείου Μαθιάτη της Κύπρου και επιπτώσεις στο περιβάλλον: αναζήτηση μεθόδου αντιμετώπισης του προβλήματος της όξινης απορροής

Όνομα Δείγματος	Είδος Δείγματος	Κωδικός Θέσης	Θέση N	Θέση E	Υψόμετρο
MTW1	νερό λίμνης	301	531668	3870584	285
MTW2	νερό λίμνης	302	531716	3870553	285
MTW3	νερό λίμνης	303	531730	3870544	285
MTW4	νερό λίμνης	304	531764	3870458	285
MTW5	νερό λίμνης	305	531768	3870431	285
MTW6	νερό λίμνης	306	531775	3870480	285
RBLK	νερό λίμνης	-	-	-	-
MTW7	νερό λίμνης	327	531848	3870601	285
MTWTR	νερό λίμνης	301	531668	3870584	285
MTE1	επάνθημα	302	531716	3870553	293
MTE2	επάνθημα	302	531716	3870553	293
MTE3	επάνθημα	302	531716	3870553	293
MTE4	επάνθημα	302	531716	3870553	293
MTE5	επάνθημα	302	531716	3870553	293
MTE6	επάνθημα	302	531716	3870553	293
MTE7	επάνθημα	305	531768	3870431	285
MTE8	επάνθημα	304	531764	3870458	288
MTE9	επάνθημα	304	531764	3870458	288
MTE10	επάνθημα	305	531768	3870431	285
MTE11	επάνθημα	306	531775	3870480	285
MTE12	επάνθημα	306	531775	3870480	285
MTE13	επάνθημα	306	531775	3870480	285
MTE14	επάνθημα	306	531775	3870480	285
MTO1	μετάλλευμα	305	531768	3870431	285
MTO2	μετάλλευμα	306	531775	3870480	285
MTO3	μετάλλευμα	324	531790	3870388	318
MTO4	μετάλλευμα	325	531775	3870387	304
MTO5	μετάλλευμα	326	531803	3870410	297
MTO6	μετάλλευμα	326	531803	3870410	297
MTO7	μετάλλευμα	326	531803	3870410	297
MTO8	μετάλλευμα	326	531803	3870410	297
MTS1s	ιζήμα	301	531668	3870584	285
MTS1	Πυρήνας ιζήματος	306	531775	3870480	285
MTS2		306	531775	3870480	285
MTS3		306	531775	3870480	285
MTS4		306	531775	3870480	285
MTS5		306	531775	3870480	285
MTMW4	εξορυκτικά απόβλητα	334	532019	3870223	397
MTMW5	εξορυκτικά απόβλητα	335	532250	3870356	410
MTMW6	εξορυκτικά απόβλητα	336	531964	3870421	383
MTMW7	εξορυκτικά απόβλητα	337	531928	3870594	367

Πίν. 6: Κατάλογος δειγμάτων από το ανοιχτό μεταλλείο Μαθιάτη

Διεργασίες υπεργενετικής αλλοίωσης συμπαγούς θειούχου μεταλλοφορίας Cu – FeS₂ και μεταλλευτικών αποβλήτων του ανενεργού μεταλλείου Μαθιάτη της Κύπρου και επιπτώσεις στο περιβάλλον: αναζήτηση μεθόδου αντιμετώπισης του προβλήματος της όξινης απορροής

5.2 Μέθοδοι ανάλυσης

5.2.1 SEM - EDS

Παράλληλα, τα δείγματα εξετάστηκαν στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (Scanning Electron Microscopy) τύπου JEOL JSM-5600 του Εργαστηρίου Οικονομικής Γεωλογίας - Γεωχημείας, με σύστημα μικροανάλυσης EDS. Η αρχή λειτουργίας της παραπάνω υψηλής ανάλυσης αναλυτικής τεχνικής βασίζεται στην ανίχνευση εκπεμπόμενων δευτερογενών ηλεκτρονίων ή ηλεκτρονίων οπισθοσκέδασης από μία επιφάνεια ως αποτέλεσμα μίας καλά εστιασμένη σημειακά προσπίπτουσα δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας. Η πρόσπτωση δέσμης ηλεκτρονίων σημειακά επί του δείγματος επιφέρει επίσης την εκπομπή ακτίνων X και ακτινοβολίας καθοδοφωταύγειας.

5.2.2 AAS

Η φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης (AAS) θεωρείται μια από τις πλέον διαδεδομένες τεχνικές για την μέτρηση μετάλλων σε υγρά διαλύματα και χωρίζεται σε ΦΑΑ με φλόγα και ΦΑΑ με φούρνο γραφίτη.

Η εν λόγω αναλυτική τεχνική «ανιχνεύει» ένα συγκεκριμένο μέταλλο σε ένα συγκεκριμένο μήκος κύματος μέσω μιας φλόγας και ενός ανιχνευτή. Το υπό εξέταση δείγμα εκτίθεται στη φλόγα και απορροφά μέρος της ακτινοβολίας, μειώνοντας κατά συνέπεια την έντασή της. Το όργανο μετρά την διαφορά της έντασης, δηλαδή την απορροφητικότητα του στοιχείου- που υπακούει στον νόμο των Lambert – Beer- και προκύπτει η συγκέντρωση του μετάλλου στο διάλυμα.

Η μετρηθείσα απορρόφηση της ακτινοβολίας συγκρίνεται με την απορρόφηση που προκύπτει από την πρότυπη βαθμονόμηση γνωστής συγκέντρωσης και προκύπτει η συγκέντρωση του μετάλλου στο δείγμα. Προς επίτευξη βέλτιστων αποτελεσμάτων, στόχος είναι οι μετρούμενες συγκεντρώσεις να προβάλλονται εντός του γραμμικού τμήματος της βαθμονόμησης. Να προκύπτουν δηλαδή τιμές από 1 – 10 ppm μέσω της κατάλληλης αραιώσης.

Το όργανο που έγιναν οι μετρήσεις ήταν Perken – Elmer 1100B του Εργαστηρίου Οικονομικής Γεωλογίας - Γεωχημείας του Παν/μίου Αθηνών.

5.2.3 X - RD

Η ορυκτολογική ανάλυση των δειγμάτων της περιοχής μελέτης διενεργήθηκε στο Εργαστήριο Οικονομικής Γεωλογίας - Γεωχημείας του Πανεπιστημίου Αθηνών με

Διεργασίες υπεργενετικής αλλοίωσης συμπαγούς θειούχου μεταλλοφορίας Cu – FeS₂ και μεταλλευτικών αποβλήτων του ανενεργού μεταλλείου Μαθιάτη της Κύπρου και επιπτώσεις στο περιβάλλον: αναζήτηση μεθόδου αντιμετώπισης του προβλήματος της όξινης απορροής

την μέθοδο της περιθλασιμετρίας ακτίνων X (X - RD). Η ανάλυση με τη μέθοδο της περιθλασιμετρίας ακτίνων X βασίζεται στην περίθλαση μονοχρωματικής ακτινοβολίας ακτίνων - X γνωστού μήκους κύματος λ , επάνω στα επίπεδα του κρυσταλλικού πλέγματος του εξεταζόμενου δείγματος και στη συνέχεια τον προσδιορισμό των εσωτερικών διαστημάτων d των επιπέδων του πλέγματος τα οποία είναι χαρακτηριστικά της κάθε φάσης. Στα κρυσταλλικά στερεά η διαπλεγματική απόσταση d είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με το μήκος κύματος λ της προσπίπτουσας ακτινοβολίας X. Για τον υπολογισμό του d , καταγράφεται η ένταση της περιθλώμενης ακτινοβολίας σε συνάρτηση με τη γωνία 2θ (όπου θ η γωνία πρόσπτωσης). Από την εξίσωση του νόμου του Bragg υπολογίζεται το d για τα διάφορα επίπεδα (hkl). Στη συνέχεια με τη βοήθεια κατάλληλης βάσης δεδομένων, προσδιορίζεται η ταυτότητα των φάσεων του υπό εξέταση υλικού. Οι δοκιμές πραγματοποιήθηκαν με τη χρήση της συσκευής SIEMENS D-5005 και τα δείγματα υπέστησαν σάρωση γωνίας 2θ από 3° έως 65° με ταχύτητα 1°/min και ακτινοβολία CuK α , τάσης 40 kV και συχνότητας 40 mHz. Για την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων χρησιμοποιήθηκε το λογισμικό EVA 2.2 .

5.2.4 ICP-MS/AES

Η φασματοφωτομετρία μάζας με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer, ICP-MS) χρησιμοποιεί πλάσμα αργού ως μέσο διέγερσης του δείγματος. Ως πλάσμα ορίζεται η κατάσταση ενός αερίου, στην οποία ορισμένος αριθμός ατόμων του (2-3%) βρίσκονται σε ιονισμένη μορφή, κάνοντας το αέριο ηλεκτρικά αγωγίμο. Με την τεχνική αυτή είναι δυνατός ο σύγχρονος προσδιορισμός μέχρι και 70 στοιχείων, με υψηλή ευαισθησία και ασυνήθιστα μεγάλη γραμμική αναλυτική περιοχή. Όλες οι αναλύσεις με τη τεχνική ICP – MS πραγματοποιήθηκαν στην Acme Analytical Laboratories στο Βανκούβερ του Καναδά εκτός από τις αναλύσεις του μεταλλεύματος που πραγματοποιήθηκαν από την εταιρία Omac Laboratories Ltd. στην Ιρλανδία μετά από διαλυτοποίηση με βασιλικό νερό.

6. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

6.1 Ορυκτολογία – Πετρολογία

Ο πετρολογικός τύπος που δεσπόζει στην περιοχή είναι οι pillow λάβες. Παρόλα αυτά, στη παρούσα εργασία δεν θα ακολουθήσει εκτενής αναφορά στο πέτρωμα ξενιστή του κοιτάσματος, αφού οι βιβλιογραφικές αναφορές υπερκαλύπτουν τα ορυκτολογικά και πετρολογικά χαρακτηριστικά του.

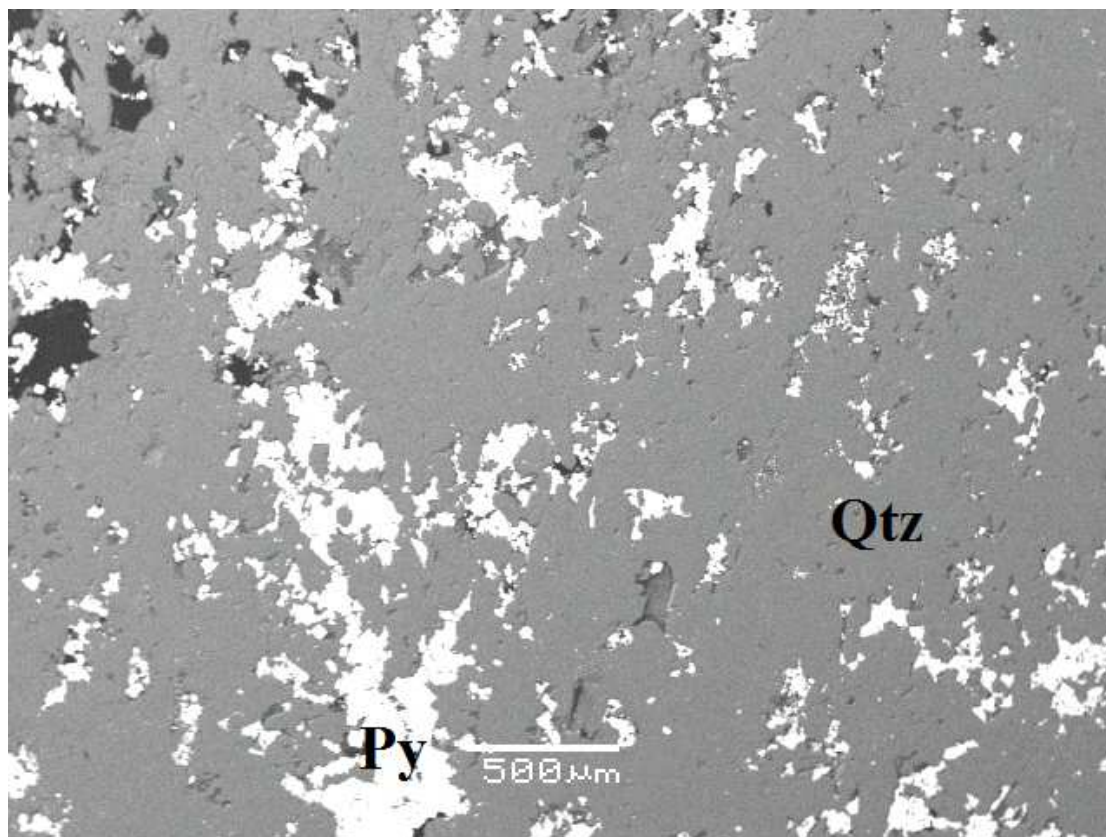
Εκ πρώτης όψεως οι λάβες έχουν υποστεί μικρής κλίμακας προφυλική εξαλλοίωση και η αναγνώριση ορυκτών με γυμνό οφθαλμό είναι σχεδόν αδύνατη. Σε λεπτή τομή που παρασκευάστηκε και εξετάστηκε στο μικροσκόπιο, τα κύρια ορυκτά που δομούν τις λάβες είναι ιδιόμορφοι άστριοι (ανδρσίνης και αλβίτης) και χλωρίτες από εξαλλοιωμένο πυρόξενο. Η κύρια μάζα του πετρώματος είναι κρυπτοκρυσταλλική, ενώ ο ιστός του πετρώματος είναι οφειτικός έως υποφειτικός.

Η παρουσία της μεταλλοφορίας μετά το πέρας της εκμετάλλευσης είναι περιορισμένη με κάποια υπολείμματα στο ανατολικό πρηνές της εκσκαφής εντός του stockwork από όπου έγινε και η συλλογή των δειγμάτων. Η επιμέρους περιγραφή των δειγμάτων δεν καθίσταται απαραίτητη αφού όλα μοιράζονται τα ίδια χαρακτηριστικά με ελάχιστες διαφορές μεταξύ τους. Μακροσκοπικά το μετάλλευμα είναι συμπαγές έως ημισυμπαγές και αποτελείται από ιδιόμορφους κρυστάλλους σιδηροπυρίτη και λιγότερο χαλκοπυρίτη. Το μέγεθος των κρυστάλλων του σιδηροπυρίτη είναι <0,5 mm. Σε εξέταση των μεταλλογραφικών παρασκευασμάτων που έγιναν κάτω από το οπτικό μικροσκόπιο ανάκλασης φάνηκε ξεκάθαρα η ύπαρξη εγκλεισμάτων χαλκοπυρίτη εντός της συμπαγούς μάζας του σιδηροπυρίτη μεγέθους περίπου 0,02mm όπως επίσης και εντός του σφαιερίτη. Στην συμπαγή μάζα του σιδηροπυρίτη έχουν αναπτυχθεί υπιδιόμορφοι κρύσταλλοι μαρκασίτη μεγέθους 0,05mm, πιθανόν τελευταίου σταδίου απόθεσης (late stage) μαζί με χαλαζία.

Ως μεταγενέστερο επεισόδιο από την δημιουργία των θειούχων ορυκτών έχουμε την κρυστάλλωση του χαλαζία εντός των εγκοίλων (voids) και ανοιχτών χώρων (open spaces) από υδροθερμικά ρευστά, γεγονός εύκολα παρατηρούμενο με γυμνό μάτι αλλά και κάτω από το οπτικό μικροσκόπιο (Εικ. 17, 18, 19). Οι κρύσταλλοι του χαλαζία είναι ιδιόμορφοι με μέγεθος έως και 5 mm. Στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης και κατ' επέκταση σε μικρότερη κλίμακα διακρίνονται δύο γενιές χαλαζία, μία που αποτελεί τη θεμελιώδη μάζα και μία άλλη που δημιούργησε τους

Διεργασίες υπεργενετικής αλλοίωσης συμπαγούς θειούχου μεταλλοφορίας Cu – FeS₂ και μεταλλευτικών αποβλήτων του ανενεργού μεταλλείου Μαθιάτη της Κύπρου και επιπτώσεις στο περιβάλλον: αναζήτηση μεθόδου αντιμετώπισης του προβλήματος της όξινης απορροής

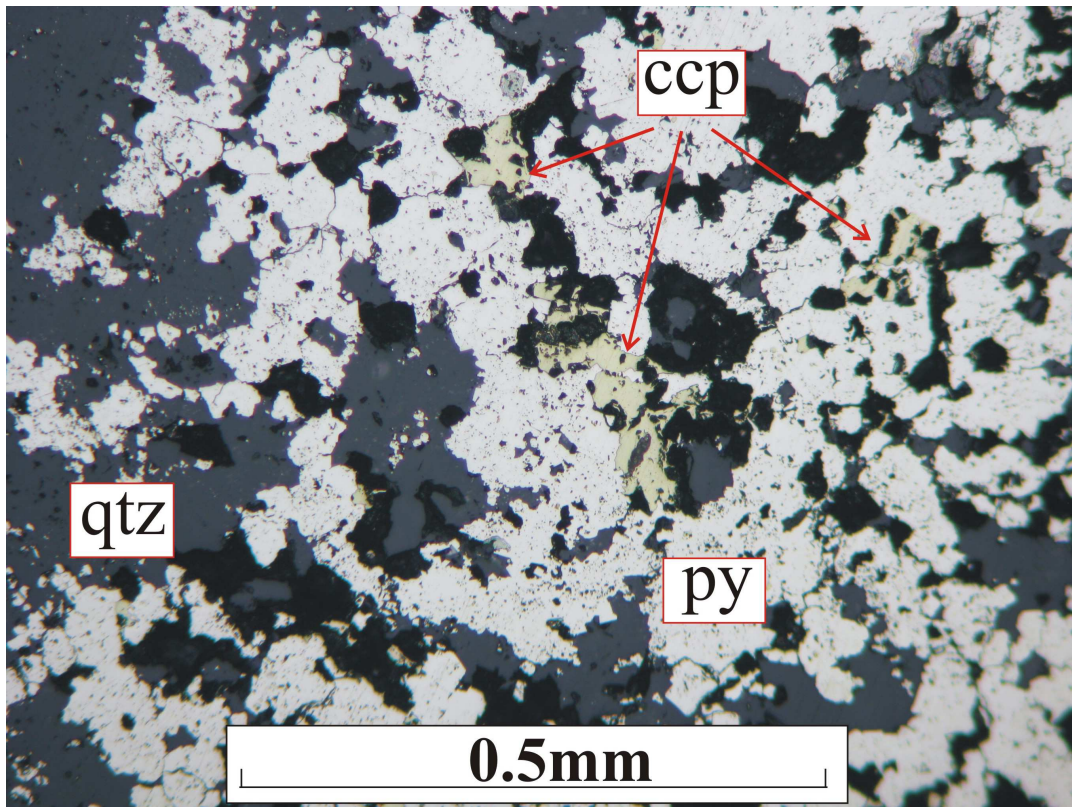
χαρακτηριστικά μεγαλύτερους κρυστάλλους. Εντός του χαλαζία μπορούμε να διακρίνουμε κρυστάλλους βαρίτη.



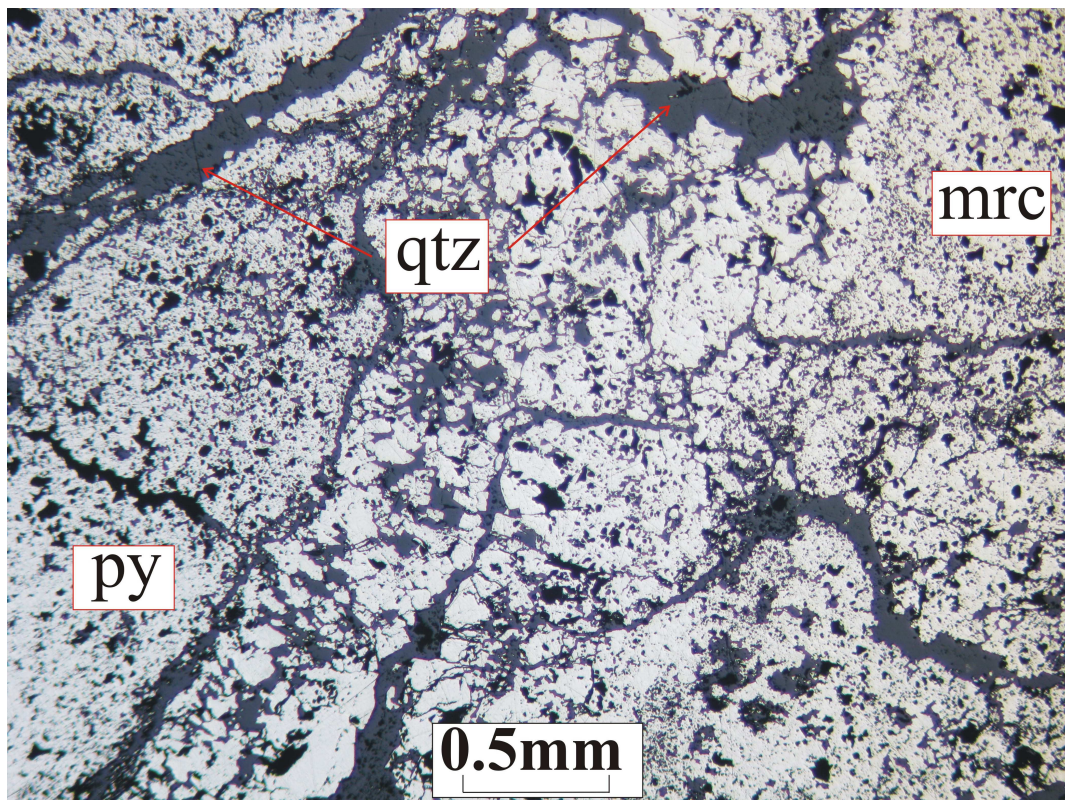
Εικ. 17: Μικροφωτογραφία BSE μεταλλεύματος (δείγμα MTE8) με κρυστάλλους σιδηροπυρίτη (Py) εντός χαλαζιακού υλικού (Qtz)

Στα επουσιώδη ορυκτά που παρατηρήθηκαν, στην αρχή στερεοσκοπικά και ύστερα στο μικροσκόπιο, ήταν ο βαρίτης ως υπιδιόμορφο late stage πρισματικό ορυκτό και ο αιματίτης ως φυλλώδη συσσωματώματα. Σε αντίθεση, ο μαγνητοπυρίτης και ο σφαλερίτης εντοπίστηκαν μόνο με τη χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης.

Διεργασίες υπεργενετικής αλλοίωσης συμπαγούς θειούχου μεταλλοφορίας Cu – FeS₂ και μεταλλευτικών αποβλήτων του ανενεργού μεταλλείου Μαθιάτη της Κύπρου και επιπτώσεις στο περιβάλλον: αναζήτηση μεθόδου αντιμετώπισης του προβλήματος της όξινης απορροής



Εικ. 18. Εγκλείσματα χαλκοκυρίτη (ccp) σε συμπαγή μάζα σιδηροπυρίτη (py) και χαλαζία (qtz)



Εικ. 19. Φλεβίδια μαρκασίτη (mrc) και χαλαζία (qtz) που τέμνουν μάζα συμπαγούς σιδηροπυρίτη (py)

Διεργασίες υπεργενετικής αλλοίωσης συμπαγούς θειούχου μεταλλοφορίας Cu – FeS₂ και μεταλλευτικών αποβλήτων του ανενεργού μεταλλείου Μαθιάτη της Κύπρου και επιπτώσεις στο περιβάλλον: αναζήτηση μεθόδου αντιμετώπισης του προβλήματος της όξινης απορροής

Οι χημικές αναλύσεις του μεταλλεύματος έγιναν με την χρήση της αναλυτική τεχνική ICP – AES στην εταιρία Omac Labs, Ireland. Εξαίρεση αποτελεί ο χρυσός του οποίου η μέτρηση έγινε στο Εργαστήριο Οικονομικής Γεωλογίας - Γεωχημείας με τη χρήση της αναλυτικής μεθόδου της ατομικής απορρόφησης (Παράρτημα 1, πείραμα 4).

	Ag (ppm)	As (%)	Au (ppb)	Cd (%)	Co (%)	Cu (%)	Fe (%)	Hg (ppm)	Ni (%)	Pb (%)	S (%)	Sb (ppm)	Zn (%)
MTO 1	<5	0.015	760	<.01	0.01	0.05	37.0	<15	<.001	<.01	42.1	<50	0.06
MTO 2	<5	0.015	450	<.01	0.02	0.16	42.5	<15	<.001	<.01	49.4	<50	0.06
MTO 3	<5	<.005	160	<.01	0.10	0.09	31.1	<15	<.001	<.01	35.4	<50	<.01
MTO 5	<5	0.007	225	<.01	0.02	0.07	25.7	<15	<.001	<.01	29.2	<50	0.01
M.O	<5	0.012	394	<.01	0.04	0.09	34.1	<15	<.001	<.01	39.1	<50	0.04

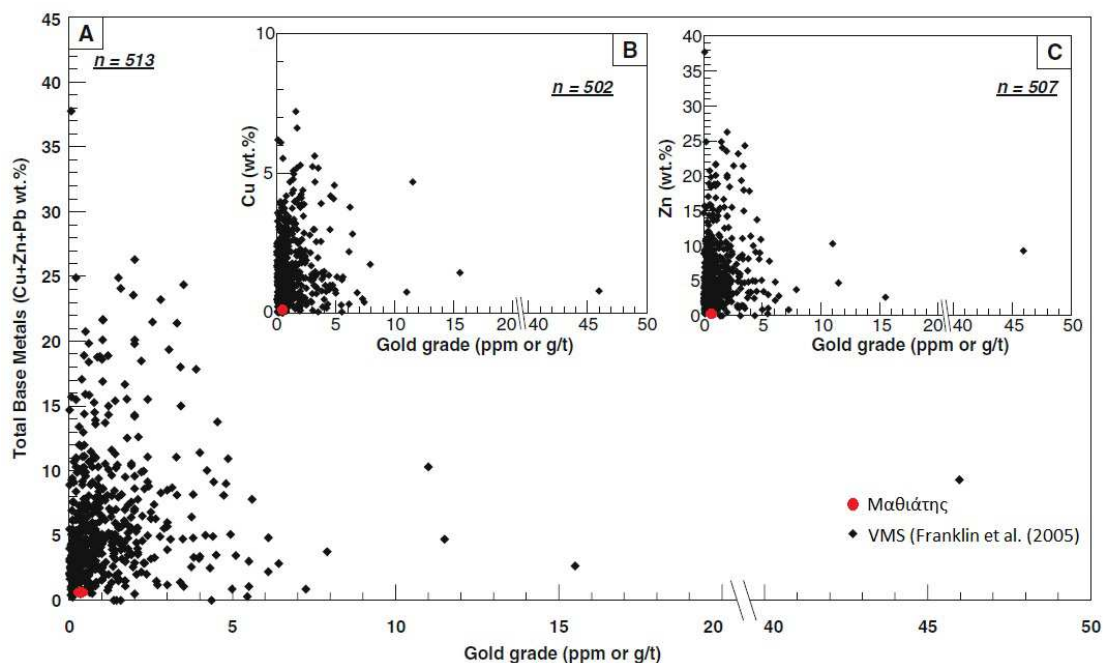
Πίν. 7: Χημική ανάλυση μεταλλεύματος

Τα αποτελέσματα παρουσιάζουν μία μεταλλοφορία στην οποία κυριαρχεί ο σιδηροπυρίτης, με πολύ μικρά ποσοστά χαλκού και κάτω από το όριο ανιχνευσιμότητας στοιχεία όπως το Cd, Hg, Ni, Pb και Sb (Πίν. 7). Οι χαμηλές συγκεντρώσεις άλλων μετάλλων δικαιολογούν την αποκλειστική εκμετάλλευση του κοιτάσματος για ανάκτηση σιδηροπυρίτη. Αθροίζοντας τα ποσοστά, έχουμε μια ανάλυση που καλύπτει το 73% του συνόλου και με ασφάλεια μπορούμε να υποθέσουμε ότι, αν όχι όλο το 27%, τότε ένα πολύ μεγάλο τμήμα του είναι πυρίτιο. Η αξιολόγηση του κοιτάσματος όσον αφορά την περιεκτικότητά του σε χρυσό έγινε βάσει του πίνακα των Mercier – Langevin et al. (2011) σε σύγκριση με τιμές των Franklin et al. (2005) από άλλα κοιτάσματα τύπου VMS (Εικ. 20). Στο διάγραμμα αποδεικνύεται ότι η περιεκτικότητα σε χρυσό σε σχέση με τα άλλα κύρια μέταλλα συγκαταλέγεται στις μικρότερες παρατηρούμενες τιμές παγκοσμίως και είναι αρκετά πιο κάτω από το όριο του 3,46 g/t που έθεσαν οι Mercier – Langevin et al. (2011) για να θεωρηθεί ένα κοιτάσμα VMS χρυσοφόρο.

Από περιβαλλοντική σκοπιά, το σημαντικότερο στοιχείο όπως φαίνεται είναι το θείο δεσμευμένο κυρίως στον σιδηροπυρίτη με συγκέντρωση 39%wt. Η περιβαλλοντική του σημασία είναι κυρίως η δυνατότητά του να δώσει σημαντικά ποσά θειικού οξέος στο περιβάλλον μέσω του νερού με αποτέλεσμα να αλλοιώσει τις φυσικοχημικές παραμέτρους του υδροφόρου ορίζοντα. Δευτερεύοντα στοιχεία με περιβαλλοντικό ενδιαφέρον είναι το As και το Co που εμφανίζονται σε

Διεργασίες υπεργενετικής αλλοίωσης συμπαγούς θειούχου μεταλλοφορίας Cu – FeS₂ και μεταλλευτικών αποβλήτων του ανενεργού μεταλλείου Μαθιάτη της Κύπρου και επιπτώσεις στο περιβάλλον: αναζήτηση μεθόδου αντιμετώπισης του προβλήματος της όξινης απορροής

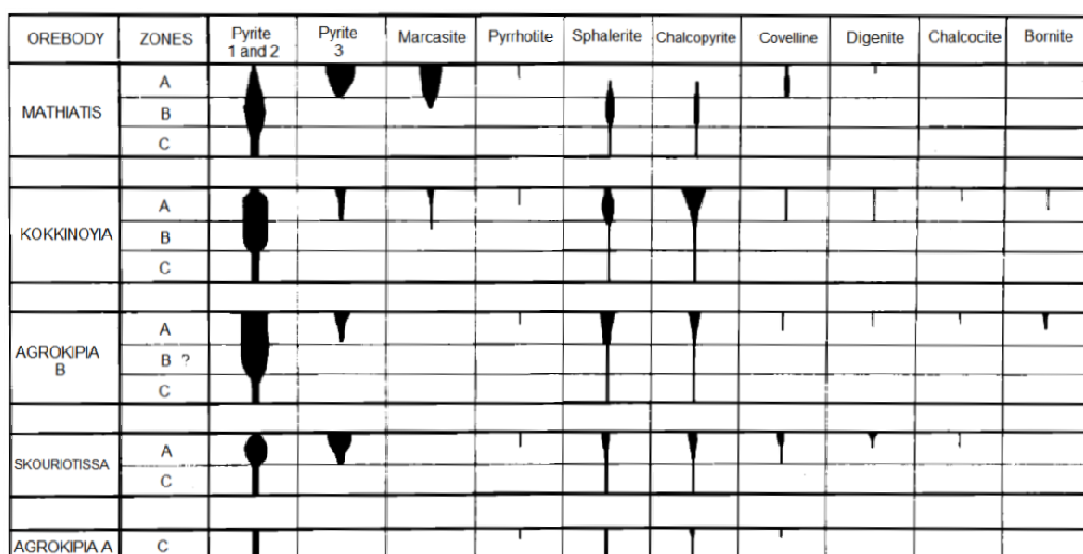
μικροποσότητες, 0,012% και 0,037% αντίστοιχα. Ο περιβαλλοντικός κίνδυνος που εγκυμονούν αυτά τα στοιχεία είναι η εν δυνάμει ρύπανση του υπόγειου και επιφανειακού υδροφόρου ορίζοντα της περιοχής ώστε να το καταστήσουν επιβλαβές σε περίπτωση χρήσης για άρδευση ή ύδρευση.



Εικ. 20: Περιεκτικότητα σε χρυσό σε σχέση με Α) Cu+Zn+Pb, Β) Cu και C) Zn για κοιτάσματα τύπου VMS ανά τον κόσμο. (Mercier – Langevin et al. (2011), με τροποποιημένες τιμές από Franklin et al. (2005))

Σε μία πρώτη σύγκριση με τα δεδομένα των Constantinou & Govett ,(1973) τα δείγματα μας αντιπροσωπεύουν την ζώνη B (stockwork) βάσει της περιεκτικότητας σε θείο και συνοδών ορυκτών. Σαν ορυκτολογικά αθροίσματα, αναφέρουν οι ίδιοι ερευνητές, τον σιδηροπυρίτη ως κυρίαρχο ορυκτό με πολύ μικρή παρουσία σφαλερίτη, μαρκασίτη και χαλκοπυρίτη (Εικ. 21). Υπάρχει δηλαδή πολύ καλή ταύτιση μεταξύ των παρατηρήσεων που προαναφέραμε και των δικών τους. Σε άλλες εμφανίσεις αντίστοιχων θειούχων κοιτασμάτων όπως της Κοκκινόγιας, Αγριοκηπιάς και Σκουριώτισσας, ο Β ορίζοντας είναι παρόμοιος, επικρατεί δηλαδή ο σιδηροπυρίτης και συμπληρώνουν ο σφαλερίτης και ο χαλκοπυρίτης. Η μόνη εξαίρεση στο Μαθιάτη και στην Κοκκινόγια είναι η παρουσία μαρκασίτη σε πολύ μικρά ποσοστά.

Διεργασίες υπεργενετικής αλλοίωσης συμπαγούς θειούχου μεταλλοφορίας Cu – FeS₂ και μεταλλευτικών αποβλήτων του ανενεργού μεταλλείου Μαθιάτη της Κύπρου και επιπτώσεις στο περιβάλλον: αναζήτηση μεθόδου αντιμετώπισης του προβλήματος της όξινης απορροής



Εικ. 21: Διαγραμματική απεικόνιση της κατανομής των κύριων ορυκτών της εμφάνισης σε θέσεις θειούχου μεταλλοφορίας (Constantinou & Govett, 1973)

Όσον αφορά τον χημισμό του μεταλλεύματος, οι αναλύσεις των Constantinou & Govett (1973) είχαν δώσει για την ζώνη B χαλκό και ψευδάργυρο 0,09% & 0,010% αντίστοιχα, με το νικέλιο και κοβάλτιο να ανέρχονται στα 36 και 33 ppm αντίστοιχα.. Οι Hudson – Edwards & Edwards (2005) ανέλυσαν δείγματα από σωρούς αποβλήτων της μεταλλευτικής δραστηριότητας, αλλά και ένα δείγμα συμπαγούς θειούχου μεταλλοφορίας. Στο συγκεκριμένο δείγμα οι μετρήσεις τους για αρσενικό, χαλκό, μόλυβδο, ψευδάργυρο και θείο έδωσαν περιεκτικότητες 220 ppm, 110 ppm, 150 ppm, 500 ppm και 17,8% αντίστοιχα.

Τέλος, θέλοντας να συγκρίνουμε τον χημισμό του μεταλλεύματος του Μαθιάτη με παγκόσμια δεδομένα, χρησιμοποιήσαμε αναλύσεις από αντίστοιχα κοιτάσματα στο TAG Mound, το Ομάν (Lescuyer et al., 1988) και την Κύπρο. Κατά γενική ομολογία, σχεδόν όλα τα χημικά στοιχεία στον Μαθιάτη έχουν αρκετά μικρότερες συγκεντρώσεις από τα αντίστοιχα σε άλλες μεταλλοφόρες ζώνες (Πίν. 8). Εξαιρέση αποτελεί ο σίδηρος και το θείο που έχουν ενδιάμεσες συγκεντρώσεις.

Διεργασίες υπεργενετικής αλλοίωσης συμπαγούς θειούχου μεταλλοφορίας Cu – FeS₂ και μεταλλευτικών αποβλήτων του ανενεργού μεταλλείου Μαθιάτη της Κύπρου και επιπτώσεις στο περιβάλλον: αναζήτηση μεθόδου αντιμετώπισης του προβλήματος της όξινης απορροής

	Ag (ppm)	As (ppm)	Au (ppb)	Cd (ppm)	Co (ppm)	Cu (%)	Fe (%)	Ni (ppm)	Pb (ppm)	S (%)	Sb (ppm)	Zn (%)	Reference
Μαθιάτης, Κύπρος	<5	125	394	<10	37	0.09	34.11	<10	<100	39.0	<50	0.04	Παρούσα μελέτη
Μαθιάτης, Κύπρος	4	160	800	29	54	0.17	39.50	33	97	48.0	11	0.26	Constantinou & Govett (1973), Hannington et al. (1998)
Σκουριώτισσα, Κύπρος	5	74	500	-	359	2.78	45.40	20	<100	-	3	0.02	Kortan (1970), Hannington et al. (1998)
Σιά, Κύπρος	10	657	1000	27	20	1.90	29.40	<10	94	36.7	20	1.20	Hannington et al. (1998)
TAG Mound	37	99	1430	70	258	4.61	32.70	29	480	40.7	9	3.34	Hannington et al. (1991)
Rakah, Oman	25	5100	-	199	256	7.70	43.70	80	423	-	-	1.19	Lescuyer et al. (1988)

Πίν. 8: Συγκενρωτικός πίνακας αναλύσεων από συμπαγή μεικτά θειούχα κοιτάσματα στην Μεσωκεάνια ράχη του Ατλαντικού Ωκεανού (TAG Mound), στο οφιολιθικό σύμπλεγμα του Semail στο Oman και στο οφιολιθικό σύμπλεγμα του Τροόδους στην Κύπρο

..

Διεργασίες υπεργενετικής αλλοίωσης συμπαγούς θειούχου μεταλλοφορίας Cu – FeS₂ και μεταλλευτικών αποβλήτων του ανενεργού μεταλλείου Μαθιάτη της Κύπρου και επιπτώσεις στο περιβάλλον: αναζήτηση μεθόδου αντιμετώπισης του προβλήματος της όξινης απορροής

6.2 Υπεργενετικές αλλοιώσεις (Επανθήματα)

Ο όρος επάνθημα (*efflorescence*) έχει προέλθει, όπως και στην αγγλική ορολογία, από τη ρίζα άνθος επειδή τα συσσωματώματα που δημιουργούνται μοιάζουν με άνθη. Γεωλογικά υποδηλώνει θειικά άλατα συνήθως με βοτρυοειδή, βελονοειδή ή πλακοειδή μορφή διαφόρων χρωμάτων όπως λευκό, κόκκινο, κίτρινο, πράσινο ή γαλάζιο. Η ζωνώδης ανάπτυξη που παρουσιάζουν γύρω από περιοχές προσβεβλημένες από όξινη απορροή, υποδεικνύει μία παραγενετική ακολουθία με διακριτές διαλυτότητες και βαθμούς ξήρανσης (Sánchez – Esraña, 2008). Με κύριο στοιχείο λοιπόν την ύπαρξη όξινης απορροής, τα επανθήματα εντοπίζονται κυρίως κοντά σε σωρούς μεταλλευτικών αποβλήτων ή κοντά σε εμφανίσεις θειούχων ορυκτών. Η οξείδωση του σιδηροπυρίτη, εκτός από την απελευθέρωση στοιχείων στο περιβάλλον, είναι εξώθερμη άρα αυξάνει τον ρυθμό εξάτμισης και κατά συνέπεια συμβάλλει στην δημιουργία αλάτων. Η διάρκεια ζωής των επανθημάτων είναι συνήθως περιορισμένη, επειδή ο ευδιάλυτος χαρακτήρας τους τα καθιστά τρωτά σε μετέπειτα επαφή με το νερό. Η διαδικασία της δημιουργίας και διάλυσης τους είναι που τα καθιστά επικίνδυνα για το περιβάλλον διότι με τη δημιουργία τους δεσμεύουν μεγάλα ποσά τοξικών μετάλλων και οξύτητας μέσω των θειικών ριζών (Jambor et al., 2000), που απελευθερώνονται με τη διάλυση τους επιβαρύνοντας έτσι την ποιότητα του νερού. Ενδεικτικά, χημικές αναλύσεις που δημοσίευσαν οι Sánchez - Esraña et al. (2005) από πολύμεικτες εμφανίσεις επανθημάτων στην Ιβηρική Ζώνη σιδηροπυρίτη (Iberian Pyrite Belt), αποκάλυψαν πολύ μεγάλες συγκεντρώσεις μετάλλων. Για παράδειγμα οι ανωτέρω ερευνητές μέτρησαν συγκεντρώσεις 2800 ppm Cu και 9000 ppm Zn κατά μέσο όρο, αλλά και σχετικά μικρότερες συγκεντρώσεις αρσενικού, κοβαλτίου, νικελίου και καδμίου (195, 240, 155, και 30 ppm κατά μέσο όρο αντίστοιχα). Η ύπαρξη των επανθημάτων στο περιβάλλον συνήθως δεν περιορίζεται σε μονοκρυσταλλικές φάσεις αλλά αναπτύσσονται ως πολύμεικτες συγκεντρώσεις ορυκτών που διακρίνονται εύκολα με γυμνό οφθαλμό. Η συνηθέστερη παραγένεση σε μεταλλεύματα Cu – FeS₂ συνίσταται από ένυδρα θειικά άλατα των Fe – Mg - Al (Sánchez - Esraña et al., 2005) με κυρίαρχα αυτά του σιδήρου.

6.2.1 Επανθήματα στην ανοιχτή εκσκαφή

Η πρώτη περιοχή καλύπτει το ΒΔ τμήμα περιμετρικά της λίμνης, κοντά δηλαδή στο μέτωπο του βόρειου ρήγματος (Εικ. 22). Τα δείγματα που συλλέχθηκαν είναι από το ΜΤΕ1 έως το ΜΤΕ6. Τα επανθήματα είχαν τη μορφή λευκών έως κίτρινων ορυκτολογικών αθροισμάτων. Εξέταση με τη χρήση του X – RD έδωσε ως κύριες ορυκτές φάσεις γύψο (CaSO₄·2H₂O), εξαυδρίτη (MgSO₄·6H₂O) και σταρκαΐτη (MgSO₄·4H₂O), ενώ κοπιαπίτης [Fe²⁺Fe³⁺₄(SO₄)₆(OH)₂·20(H₂O)], μπλοντίτης [Na₂Mg(SO₄)₂·4H₂O] και πικερινγκίτης [MgAl₂(SO₄)₄·22H₂O] είναι πιθανές φάσεις. Υπάρχει δηλαδή μια υπεροχή των μαγνησιούχων – ασβεστούχων ορυκτών έναντι των σιδηρούχων στα επανθήματα κοντά στην ακτή της λίμνη. Η ανάπτυξη τους ήταν

Διεργασίες υπεργενετικής αλλοίωσης συμπαγούς θειούχου μεταλλοφορίας Cu – FeS₂ και μεταλλευτικών αποβλήτων του ανενεργού μεταλλείου Μαθιάτη της Κύπρου και επιπτώσεις στο περιβάλλον: αναζήτηση μεθόδου αντιμετώπισης του προβλήματος της όξινης απορροής

περιορισμένη, μόνο σε θέσεις όπου υπήρχαν σημάδια επιφανειακής απορροής με μικρή κλίση. Συνθήκες δηλαδή που ευνοούσαν το νερό να λιμνάσει.



Εικ. 22: Εμφάνιση επανθημάτων στη λίμνη του ανοιχτού μεταλλείου

6.2.2 Επανθήματα στους σωρούς μεταλλευτικών αποβλήτων

Η δεύτερη περιοχή δειγματοληψίας ήταν στην περιοχή της εγκατάστασης των μεταλλευτικών αποβλήτων. Τα επανθήματα καταλαμβάνουν μεγάλη έκταση και διακρίνονται για την χρωματική τους ποικιλία (Εικ. 23). Οι κύριοι λόγοι που συνετέλεσαν σε αυτής της τάξης μεγέθους ανάπτυξη ήταν το ήπιο ανάγλυφο και η εγγύς παρουσία των αποβλήτων, ως πηγής τροφοδοσίας υλικού για τη δημιουργία τους. Το λιμνάζον νερό δεν είχε εξατμιστεί τελείως με αποτέλεσμα την *in situ* δημιουργία επανθημάτων με χαρακτηριστική ανάπτυξη σε στοιβάδες πάχους δεκάδων εκατοστών. Στην κορεσμένη σε νερό ζώνη, το χρώμα των επανθημάτων ήταν γαλαζόλευκο μεταβαίνον σε ένα έντονο κίτρινο μετά σε πορτοκαλί και τέλος σε ένα υπόλευκο και κατά τόπους υποπράσινο χρώμα. Τα δείγματα που καλύπτουν τη δεύτερη περιοχή μελέτης είναι από το MTE7 έως το MTE21 και συλλέχθηκαν από όλες τις στοιβάδες. Επειδή ο μακροσκοπικός προσδιορισμός μόνον από το χρώμα του ορυκτού δεν ήταν εφικτός, βασιστήκαμε στα αποτελέσματα με X - RD. Η ερμηνεία των ακτινοδιαγραμμάτων έδωσε ως κύριες ορυκτές φάσεις γύψο, εξαυδρίτη, κοκουιμίτη $[\text{Fe}^{3+}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9(\text{H}_2\text{O})]$, πικερινγκίτη, σταρκαίτη, ενώ ως πιθανές ταμαρουγκίτη $[\text{NaAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})]$, αλοτριχίτη $[\text{FeAl}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22(\text{H}_2\text{O})]$, μετασιδερονατρίτη $[\text{Na}_2\text{Fe}^{3+}(\text{SO}_4)_2(\text{OH}) \cdot (\text{H}_2\text{O})]$, πενταυδρίτη $(\text{MgSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$,

Διεργασίες υπεργενετικής αλλοίωσης συμπαγούς θειούχου μεταλλοφορίας Cu – FeS₂ και μεταλλευτικών αποβλήτων του ανενεργού μεταλλείου Μαθιάτη της Κύπρου και επιπτώσεις στο περιβάλλον: αναζήτηση μεθόδου αντιμετώπισης του προβλήματος της όξινης απορροής

ροεμερίτη $[\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 14(\text{H}_2\text{O})]$, σζομολνοκίτη $[\text{Fe}^{2+}(\text{SO}_4) \cdot (\text{H}_2\text{O})]$ και αλουνογενή $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 17(\text{H}_2\text{O})]$ (Πίνακας 9). Υφίσταται δηλαδή μια συνύπαρξη σιδηρούχων και ασβεστομαγνησιούχων ορυκτών σε αντίθεση με την πρώτη θέση. Επίσης είχαμε μικρή συμμετοχή ορυκτών της μεταλλοφορίας, αργιλικά ορυκτά και αστρίους.



Εικ. 23: Εμφάνιση επανθημάτων περίξ των σωρών μεταλλευτικών αποβλήτων

Σε έρευνα που πραγματοποιήθηκε από τους Hudson – Edwards & Edwards (2005) στο ΒΑ τμήμα των σωρών μεταλλευτικών αποβλήτων προσδιορίστηκαν στα άλατα του Μαθιάτη ως ορυκτές φάσεις κυρίως αιματίτης, κοπιαπίτης, μελαντερίτης, Na – γιαροσίτης, ροζενίτης, γύψος, παραγονίτης και χαλαζίας. Με τη χρήση αναλυτικού μικροσκοπίου και χαρτογράφησης με ακτίνες X αναγνωρίστηκαν Al – (Mg – Fe) – S – O και Mg – (Al – Fe) – S – O άμορφες φάσεις. Αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν στα επανθήματα, έδωσαν μεγάλες συγκεντρώσεις σε χαλκό και ψευδάργυρο (315 ppm και 1300 ppm αντίστοιχα κατά μέσο όρο), ενώ μόλυβδος και αρσενικό ήταν σε γενικά χαμηλά επίπεδα (39,5 ppm και 15 ppm κατά μέσο όρο αντίστοιχα).

Διεργασίες υπεργενετικής αλλοίωσης συμπαγούς θειούχου μεταλλοφορίας Cu – FeS₂ και μεταλλευτικών αποβλήτων του ανενεργού μεταλλείου Μαθιάτη της Κύπρου και επιπτώσεις στο περιβάλλον: αναζήτηση μεθόδου αντιμετώπισης του προβλήματος της όξινης απορροής

Δείγμα (ΜΤΕ)	Ανοικτή εκσκαφή						Σωροί μεταλλευτικών αποβλήτων														
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
Αλίτης	x	x																			
Αλοτριχίτης							x														
Αλουνογενής															x						
Γύψος	x	x	x		x				x		x		x	x						x	
Εξαϋδρίτης				x	x	x				x	x	x							x		
Κοκουμπίτης							x			x				x							
Κοπιαπίτης	x							x		x			x	x		x	x			x	x
Μετασιδηρονατρίτης										x											
Μπλοντίτης				x																	
Πενταϋδρίτης															x						
Πικερινγκίτης						x		x					x				x	x			
Ροεμερίτης										x											
Σζομολνοκίτης							x														
Σταρκαίτης			x		x											x	x	x			
Ταμαρουγκίτης										x	x										
Χαλκοαλουνίτης							x														

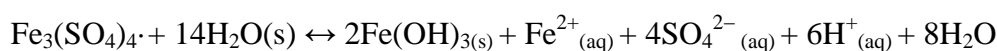
Πίν 9: Ορυκτές φάσεις δειγμάτων επανθημάτων στην περιοχή της ανοιχτής εκσκαφής και στους μεταλλευτικούς σωρούς

(x: ορυκτές φάσεις, x: πιθανές ορυκτές φάσεις)

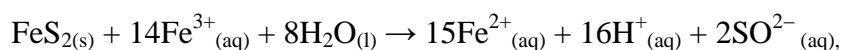
6.2.3 Ομάδες υπεργενετικών ορυκτών

Ο γενικός χημικός τύπος που ακολουθούν τα δευτερογενή **θειικά ορυκτά του δισθενούς σιδήρου** είναι $Fe^{2+}SO_4 \cdot nH_2O$, όπου το n κυμαίνεται από 1 έως 7 (Blowes et al., 2003) και είναι κυρίως ο μελαντερίτης (n=7), ο ροζενίτης (n=4) και ο σζομολνοκίτης (n=1). Ο μελαντερίτης σχηματίζεται στα αρχικά στάδια της οξείδωσης του θειούχων ορυκτών σε μικροκρυσταλλική κλίμακα κοντά σε εστίες όξινης απορροής με πολύ χαμηλό pH. Στην συνέχεια μπορεί σταδιακά να αφυδατωθεί και να δώσει ροζενίτη ή σζομολνοκίτη ή σε άλλη περίπτωση ο σίδηρος μπορεί κοντά σε ποτάμια με όξινη απορροή να οξειδωθεί και να μεταβεί στην τρισθενή του κατάσταση, δίνοντας ορυκτά με δισθενή και τρισθενή σίδηρο όπως ο κοπιαπίτης ($Fe^{2+}Fe^{3+}_4(SO_4)_6(OH)_2 \cdot 20H_2O$), ο κοκουιμίτης ($Fe^{3+}_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$) και ο αλοτριχίτης ($Fe^{2+}Al_2(SO_4)_4 \cdot 22(H_2O)$) (Εικ. 24) (Sánchez – España et al., 2005). Στην περίπτωση που έχουμε οξείδωση όλου του σιδήρου, τότε έχουμε ανάπτυξη ορυκτών με σίδηρο μόνο στην τρισθενή κατάσταση.

Όταν τα θειικά ορυκτά του σιδήρου διαλυθούν, μειώνουν το pH στο νερό και αποδεσμεύουν Fe^{2+} στο περιβάλλον προκαλώντας την περαιτέρω οξείδωση θειούχων ορυκτών (Lottermoser, 2010). Για παράδειγμα η αντίδραση διάλυσης του ρομερίτη ($Fe_3(SO_4)_4$) (Cravotta, 1994):



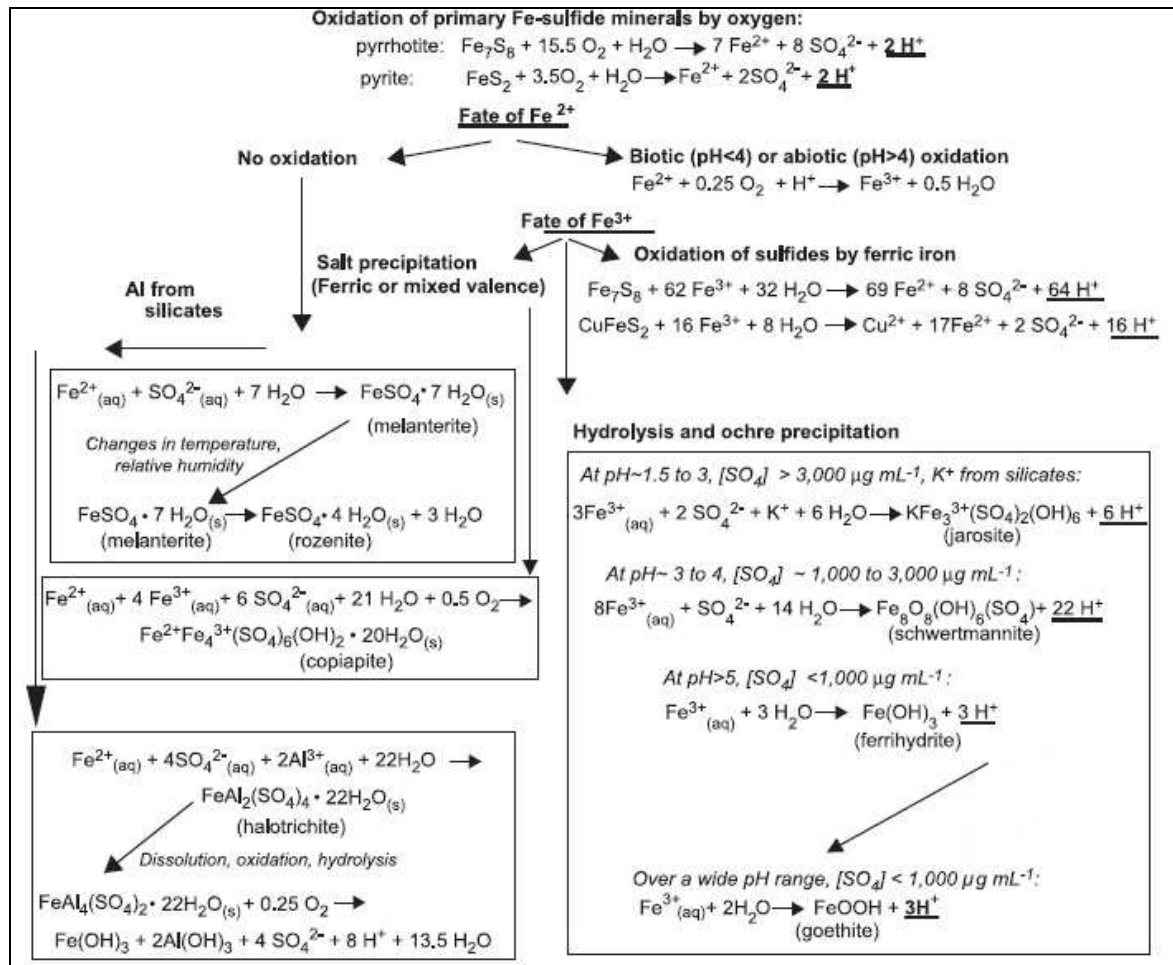
Φαίνεται ότι η διάλυση αυτή απελευθερώνει Fe^{2+} που με τη σειρά του οξειδώνεται σε τρισθενή και συμμετέχει στην αντίδραση οξείδωσης του σιδηροπυρίτη



Αντιθέτως τα θειικά άλατα του αργιλίου, του μαγνησίου και του ασβεστίου δεν επιδεινώνουν το φαινόμενο της όξινης απορροής (Keith et al., 1999).

Οι επικρατέστερες ορυκτές φάσεις που προσδιορίστηκαν στα επανθήματα από τα μεταλλευτικά απόβλητα του Μαθιάτη ήταν ο κοπιαπίτης και ο κοκουιμίτης. Ο κοπιαπίτης εντοπίζεται ως άμορφες κίτρινες έως πορτοκαλί μάζες σε άμεση σχέση με μελαντερίτη και άλλα θειικά ορυκτά του σιδήρου. Ειδικά ο μελαντερίτης όταν εκτεθεί στην ατμόσφαιρα κάτω από όξινες συνθήκες, οξειδώνεται σε κοπιαπίτη (Frau, 2000).

Διεργασίες υπεργενετικής αλλοίωσης συμπαγούς θειούχου μεταλλοφορίας Cu – FeS₂ και μεταλλευτικών αποβλήτων του ανενεργού μεταλλείου Μαθιάτης της Κύπρου και επιπτώσεις στο περιβάλλον: αναζήτηση μεθόδου αντιμετώπισης του προβλήματος της όξινης απορροής



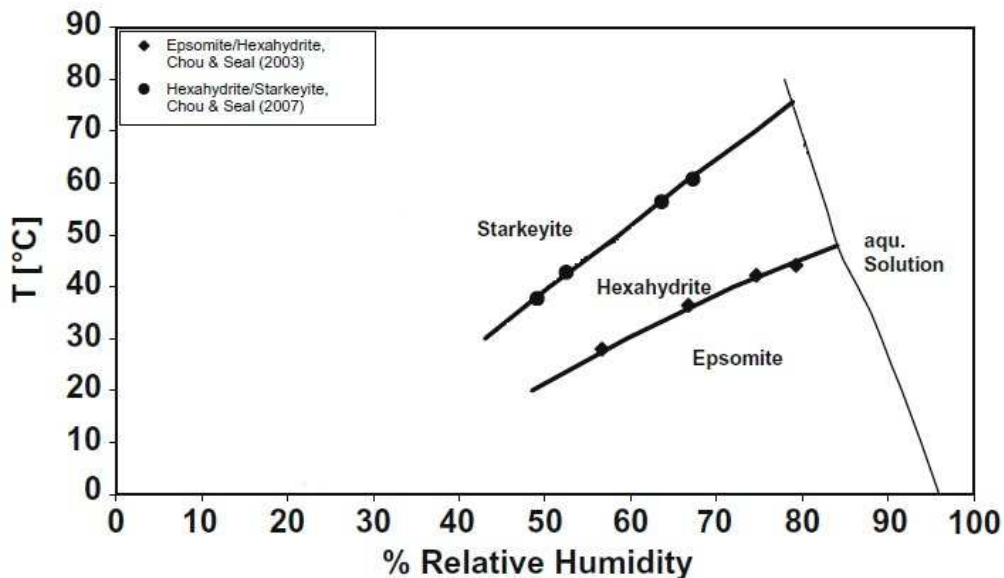
Εικ. 24: Διαδικασίες που οδηγούν στη δημιουργία θειικών ορυκτών από την οξείδωση των αρχικών θειούχων ορυκτών του σιδήρου. Με υπογράμμιση είναι οι αντιδράσεις που παράγουν H⁺ και κατά συνέπεια μειώνουν το pH (Hammarstrom et al., 2005 με βάση αντιδράσεις των Scharer et al., 1994, Bigham, 1994, Plumlee, 1999, Rose & Cravotta, 1998, Bigham & Nordstrom, 2000, και Jambor, 2003).

Οι Jerz & Rimstidt (2003) βρήκαν ότι ο κοπιαπίτης είναι σταθερός σε περιβάλλον με υγρασία της τάξης του 65%, ενώ από 80% και άνω αρχίζει να διαλύεται, δίνοντας μέχρι και αρνητικό pH στο διάλυμα (Nordstrom & Alpers, 1999a). Στα δείγματα μας η ύπαρξη κοπιαπίτη συνοδεύεται συνήθως από πικερινγκίτη και σε μικρότερο βαθμό από κοκουιμίτη (Πίν. 9). Η παρουσία του δεύτερου ορυκτού της ομάδας του σιδήρου, περιορίζεται σε τρία δείγματα μόνο, εκ των οποίων στα δύο έχουμε και κοπιαπίτη. Το σθένος του σιδήρου στον κοκουιμίτη καθώς επίσης και τα μόρια νερού που περιέχει, οδηγούν στο συμπέρασμα ότι πρόκειται για ορυκτό που έχει προέλθει από την περαιτέρω οξείδωση και αφυδάτωση του κοπιαπίτη, γεγονός που έρχεται σε συμφωνία με την σειρά δημιουργίας των σιδηρούχων αλάτων που πρότεινε ο Nordstrom (1999). Ως πιθανές

Διεργασίες υπεργενετικής αλλοίωσης συμπαγούς θειούχου μεταλλοφορίας Cu – FeS₂ και μεταλλευτικών αποβλήτων του ανενεργού μεταλλείου Μαθιάτη της Κύπρου και επιπτώσεις στο περιβάλλον: αναζήτηση μεθόδου αντιμετώπισης του προβλήματος της όξινης απορροής

ορυκτές φάσεις θεικών αλάτων του σιδήρου έχουν αναγνωριστεί ρομερίτης και σζομολνοκίτης.

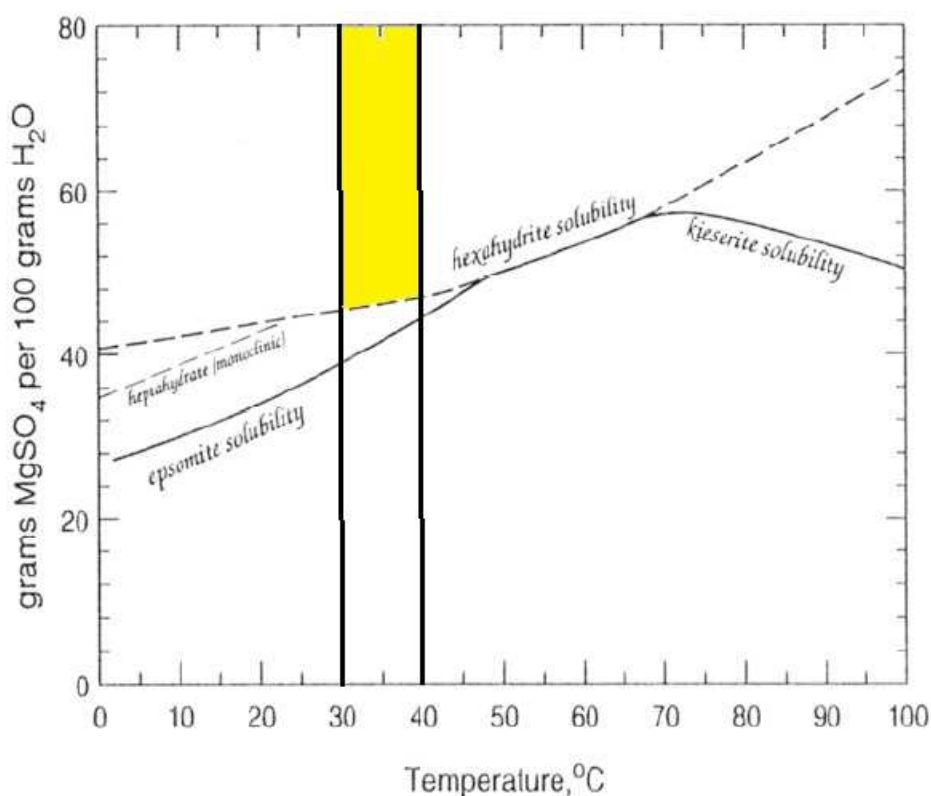
Η έντονη παρουσία των **ορυκτών του μαγνησίου** και στις δύο περιοχές, οφείλεται στην άφθονη παροχή μαγνησίου από τις λάβες, μέσω της αντίδρασης με όμβρια ύδατα. Η ικανότητα των αλάτων του μαγνησίου να αντιστέκονται περισσότερο στην διάλυση από το νερό, σε σχέση με τα αντίστοιχα του σιδήρου, συντελεί στην περεταίρω ανάπτυξη τους. Γενικά σχετίζονται περισσότερο με χαμηλές θερμοκρασίες και υψηλές σχετικές υγρασίες που ευνοούν τον σχηματισμό τους (Chiperă & Vaniman, 2007). Τα χαρακτηριστικά που την διέπουν σαν ορυκτολογική ομάδα είναι περιορισμένα, με κύριο την απώλεια μοριακού νερού με την πτώση της υγρασίας και την αύξηση της θερμοκρασίας, ενώ ο χημικός τους τύπος είναι $Mg^{2+}SO_4 \cdot nH_2O$. Οι Jambor et al. (2000) περιγράφοντας την εξέλιξη των θεικών αλάτων του μαγνησίου, ξεκινούν την πορεία από τον εψομίτη (ή επταϋδρίτη, n=7), που έχει το μεγαλύτερο πεδίο σταθερότητας, μετά ακολουθεί ο εξαϋδρίτης (n=6) και τελειώνει με τον κιζερίτη (ή μονοϋδρίτη, n=1) καθώς μειώνονται τα μόρια του νερού (Εικ. 25). Τα ενδιάμεσα στάδια, δηλαδή ο πενταϋδρίτης (n=5), ο σταρκαΐτης (n=4) και ο σανδερίτης (διυδρίτης, n=2), όπως αναφέρουν οι ερευνητές, δεν έχουν καθορισμένα πεδία σταθερότητας. Πιθανές υποκαταστάσεις που μπορεί να υποστεί ο εξαϋδρίτης είναι από νικέλιο (Janjic et al., 1980) και από το κοβάλτιο (μουρχαουσίτης) (Jambor et al., 2000).



Εικ. 25: Διάγραμμα σταθερότητας αντιδράσεων εψομίτη = εξαϋδρίτης + H₂O (Chou & Seal, 2003) και εξαϋδρίτης = σταρκαΐτης + H₂O (Chou & Seal, 2007) βάσει θερμοκρασίας και σχετικής υγρασίας. (απλουστευμένο διάγραμμα από Grevel & Majzlan, 2009)

Διεργασίες υπεργενετικής αλλοίωσης συμπαγούς θειούχου μεταλλοφορίας Cu – FeS₂ και μεταλλευτικών αποβλήτων του ανενεργού μεταλλείου Μαθιάτη της Κύπρου και επιπτώσεις στο περιβάλλον: αναζήτηση μεθόδου αντιμετώπισης του προβλήματος της όξινης απορροής

Οι κύριοι αντιπρόσωποι αυτής της ομάδας στα δείγματα του Μαθιάτη είναι ο σταρκαΐτης, ο εξαϋδρίτης και ο πικερινγκίτης. Η ύπαρξη μίας σταθερής φάσης όπως είναι ο εξαϋδρίτης και μίας μετασταθούς όπως ο σταρκαΐτης ίσως να αποτελεί μία ένδειξη ότι δεν είχαμε ουσιαστικές μεταβολές στα μόρια του νερού κατά την μεταφορά των δειγμάτων, αφού ο σταρκαΐτης θα είχε μεταπέσει σε σταθερότερη φάση όπως ο κιζερίτης. Στο δείγμα MTE5 με την συνύπαρξη του εξαϋδρίτη και του σταρκαΐτη μπορούμε βάσει του διαγράμματος σταθερότητας των Grevel & Majzlan, (2009) να υποθέσουμε τις συνθήκες θερμοκρασίας και σχετικής υγρασίας στην εγγύς περιοχή σχηματισμού τους. Έχοντας δηλαδή ως δεδομένο το θερμοκρασιακό εύρος της περιοχής κατά τη διάρκεια της δειγματοληψίας και το οποίο κυμαίνεται από 30°C έως 40°C, έχουμε μια σχετική υγρασία της τάξης του 40%. Επιπρόσθετα, οι Jambor et al. (2000) κατασκεύασαν ένα διάγραμμα, που απεικονίζει την διαλυτότητα των ένυδρων θεικών του μαγνησίου βάσει του οποίου μπορούμε να θέσουμε ως κατώτερο όριο της περιεκτικότητας του θεικού μαγνησίου τα 42 %wt. στο διάλυμα (Εικ. 26).



Εικ. 26: Η διαλυτότητα των θεικών ορυκτών του μαγνησίου σε σχέση με τη θερμοκρασία (Jambor et al., 2000, με δεδομένα από Gmelins Handbuch (1939). Με κίτρινο χρώμα σκιαγραφείται η περιοχή με τις πιθανές συγκεντρώσεις MgSO₄.

Διεργασίες υπεργενετικής αλλοίωσης συμπαγούς θειούχου μεταλλοφορίας Cu – FeS₂ και μεταλλευτικών αποβλήτων του ανενεργού μεταλλείου Μαθιάτη της Κύπρου και επιπτώσεις στο περιβάλλον: αναζήτηση μεθόδου αντιμετώπισης του προβλήματος της όξινης απορροής

Η τρίτη μεγάλη ομάδα είναι τα **θειικά ορυκτά του αργιλίου** που αναπτύσσονται σε χρονικά μετέπειτα στάδια από τα αντίστοιχα του μαγνησίου ή του ασβεστίου. Ο λόγος της καθυστέρησης στην δημιουργία τους είναι ότι το αργίλιο προέρχεται κυρίως από τα αργιλοπυριτικά ορυκτά που χρειάζονται χαμηλό pH για να διαλυθούν (Blowes et al., 2003). Ο πικερινγκίτης, αν και περιέχει μαγνήσιο, συνήθως συγκαταλέγεται στην ομάδα του αλοτριχίτη με ακραία μέλη τον αλοτριχίτη (FeAl₂(SO₄)₄·22H₂O) και τον πικερινγκίτη (MgAl₂(SO₄)₄·22H₂O) ενώ οι ενδιάμεσες συστάσεις που αναφέρονται στην βιβλιογραφία είναι Fe:Mg = 51:49, (Martin et al. 1999) και Fe:Mg = 63:37 (Cody & Grammer 1979). Στην υπό εξέταση περιοχή, η υπεροχή του πικερινγκίτη έναντι του αλοτριχίτη είναι ξεκάθαρη, βάσει των αναλύσεων, όμως ήταν αδύνατον να προσδιοριστεί εάν είχαμε το ακραίο μέλος ή κάποια ορυκτό της ισόμορφης σειράς του πικερινγκίτη. Στην περίπτωση της ομάδας του αλοτριχίτη δεν είναι γνωστή κάποιου είδους μεταβολή στη σύσταση βάσει των περιβαλλοντικών συνθηκών, συνεπώς είναι ασφαλές να υποθέσουμε ότι δεν υπήρξε ουσιαστική αλλοίωση των αλάτων κατά τη μεταφορά τους, άρα επιβεβαιώνεται η ύπαρξη τους στην περιοχή του Μαθιάτη.

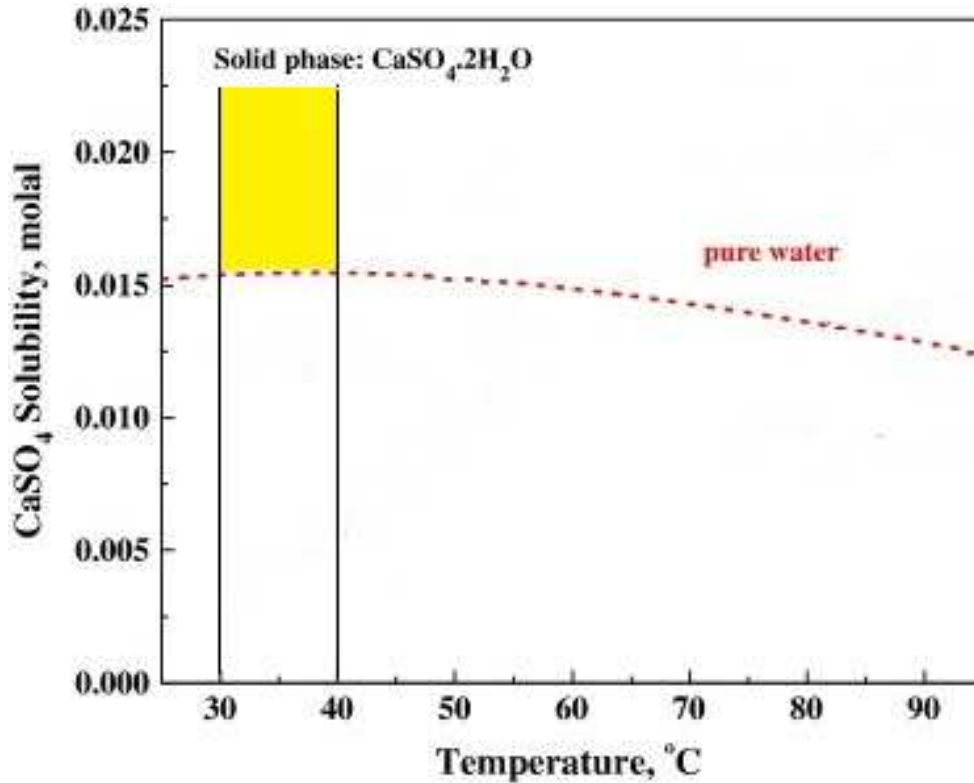
Τέλος, την ομάδα αυτή συμπληρώνει η εμφάνιση του ταμαρουγκίτη (ή λαπαρεντίτη (NaAl(SO₄)₂·6H₂O), ενός άλατος που έχει βρεθεί σε περιοχές με ξηρό κλίμα αλλά και σε παράκτιες θέσεις με συνεχή παροχή θαλασσινού νερού (Segnit, 1976). Ο King (1998) αναφέρει την δημιουργία ταμαρουγκίτη στην περιοχή της Anglesea από σιδηροπυρίτη εντός του ιλιόλιθου. Το πέτρωμα κάτω από συνεχή ατμοσφαιρική οξείδωση σε συνδυασμό με την παρουσία H₂SO₄ από το σιδηροπυρίτη, απελευθερώνει ιόντα αργιλίου από το αργιλικό κλάσμα του και σε συνδυασμό με το νάτριο από τον θαλάσσιο ψεκάσμό δημιουργεί τον ταμαρουγκίτη. Στην περίπτωση του Μαθιάτη η πηγή του νατρίου είναι τα νατρούχα πλαγιόκλαστα και του αργιλίου τα αργιλοπυριτικά ορυκτά. Ως σειρά κρυστάλλωσης συνήθως καθυστερεί αρκετά να συσταθεί και ενδεχομένως να κρυσταλλώνεται αργότερα και από τα άλλα αργιλικά άλατα (Bandy, 1938).

Η παρουσία της **γύψου** σε εννέα από τα δείγματα του Μαθιάτη και στις δύο θέσεις την καθιστά το συνηθέστερο υπεργενετικό ορυκτό της περιοχής. Η γύψος αποτελεί εξαίρεση στο γενικό κανόνα που θέλει τα θειικά άλατα να είναι πολύμεικτα και αναπτύσσεται κυρίως μόνη της σε πλακώδεις ή πρισματικούς κρυστάλλους σχηματίζοντας ροζέτες.

Στα δείγματα του Μαθιάτη παρατηρούμε την γύψο να συνοδεύεται κυρίως από εξαυδρίτη και κοπιαπίτη ενώ όσον αφορά τις συνθήκες σχηματισμού της, οι Valente & Gomes (2009) την έχουν παρατηρήσει σε όλο το εύρος θερμοκρασίας και σχετικής

Διεργασίες υπεργενετικής αλλοίωσης συμπαγούς θειούχου μεταλλοφορίας Cu – FeS₂ και μεταλλευτικών αποβλήτων του ανενεργού μεταλλείου Μαθιάτη της Κύπρου και επιπτώσεις στο περιβάλλον: αναζήτηση μεθόδου αντιμετώπισης του προβλήματος της όξινης απορροής

υγρασίας. Παρόλα αυτά οι Freyer & Voigt (2003) τοποθετούν το όριο μετασχηματισμού της γύψου σε ανυδρίτη να κυμαίνεται μεταξύ 42°C και 60°C, ενώ η διαλυτότητα της έχει προσδιοριστεί από τους Innorta et al. (1980) μεταξύ των θερμοκρασιών 35 °C και 40 °C να είναι 0,21 %wt. CaSO₄ και οι Azimi & Papangelakis (2010) στο καθαρό νερό την υπολόγισαν λίγο πάνω από 0,015 molal (Εικ. 27).



Εικ. 27: Η διαλυτότητα της γύψου (moles/1000gr H₂O) σε σχέση με τη θερμοκρασία (Azimi & Papangelakis, 2010)

Οι δύο θέσεις, στις οποίες συλλέχθηκαν τα υπεργενετικά ορυκτά, εμφανίζουν κάποιες διαφοροποιήσεις στις ορυκτές τους φάσεις. Η σημαντικότερη διαφορά είναι η κυριαρχία των ασβεστο – μαγνησιούχων φάσεων στην περιοχή κοντά στη λίμνη, εν αντιθέσει με την περιοχή κοντά στα απόβλητα που είχαμε την μικρότερη παρουσία σιδηρούχων, μαγνησιούχων και αργιλικών φάσεων. Μία πρώτη ερμηνεία μπορεί να βασισθεί στον ευδιάλυτο χαρακτήρα των σιδηρούχων φάσεων. Άρα, ευρισκόμενα τα σιδηρούχα άλατα πολύ κοντά στην λίμνη έρχονται σε επαφή με το νερό και διαλύονται. Αντίθετα, τα υπόλοιπα θειικά άλατα που παρουσιάζουν μεγαλύτερη ανθεκτικότητα δεν διαλύονται τόσο εύκολα στην επαφή τους με το νερό. Εκτός όμως από τη διαλυτότητα έχουμε και την ύπαρξη των μεταλλευτικών αποβλήτων στη δεύτερη θέση, άρα και μία σχεδόν αέναη τροφοδοσία υλικού προς δημιουργία επανθημάτων. Το υλικό είναι πολύ περιορισμένο στην

Διεργασίες υπεργενετικής αλλοίωσης συμπαγούς θειούχου μεταλλοφορίας Cu – FeS₂ και μεταλλευτικών αποβλήτων του ανενεργού μεταλλείου Μαθιάτη της Κύπρου και επιπτώσεις στο περιβάλλον: αναζήτηση μεθόδου αντιμετώπισης του προβλήματος της όξινης απορροής

πρώτη θέση και με ελάχιστη έως ανύπαρκτη παρουσία θειούχων ορυκτών. Άλλο ένα χαρακτηριστικό του χώρου απόθεσης των μεταλλευτικών αποβλήτων που ίσως να έπαιξε ρόλο στην εκτεταμένη ανάπτυξη των θειικών αλάτων, είναι η μορφολογία του χώρου. Το ανάγλυφο πέριξ του μεταλλείου είναι κατά πολύ ηπιότερο από τον χώρο εντός του μεταλλείου, που λόγω των πρυνών εκμετάλλευσης παρουσιάζει μεγάλες κλίσεις. Το ομαλό ανάγλυφο ενισχύει τη δημιουργία επανθημάτων, αφού επιτρέπει σε μεγαλύτερο βαθμό τη συγκέντρωση λιμνάζοντος νερού και την επακόλουθη εξάτμιση του.

Αντίστοιχη έρευνα πάνω σε θειικά άλατα που αναπτύχθηκαν σε ορυχείο εξόρυξης σιδηροπυρίτη πτωχού σε χαλκό και άλλα μέταλλα, εκπόνησε ο Bandy (1938). Η μελέτη του αμερικανού ερευνητή επικεντρώθηκε σε τρία μεταλλεία της Χιλής, εκ των οποίων το ένα, της Alcaragossa, έχει παρόμοια ορυκτολογική παραγένεση με αυτή του Μαθιάτη. Λόγω της παλαιότητας της εργασίας υπάρχουν επιφυλάξεις για τα αποτελέσματα, αν και ο ορυκτολογικός προσδιορισμός έγινε με ακτίνες X. Ο Bandy (1938) παρατήρησε την εξής ορυκτολογική ακολουθία:

*‘σιδηροπυρίτης → σζομολνοκίτης → ροεμερίτης → κουενστεντίτης → κοκουμπίτης
→ πικερινγκίτης → κοπιαπίτης → παραμπουτλερίτης → γιαροσίτης’*

δίνοντας παράλληλα και ένα γενετικό μοντέλο βάσει των φυσικοχημικών συνθηκών δημιουργίας των πρώτων σιδηρούχων ορυκτών.

6.3 Νερό επανθημάτων

Κάτω από τα θειικά άλατα που είχαν αναπτυχθεί στην δεύτερη περιοχή δειγματοληψίας, συλλέχθηκε δείγμα νερού από τα λιμνάζοντα ύδατα (δείγμα MTW7). Πρώτα μετρήθηκαν οι φυσικοχημικές του παράμετροι και ύστερα ακολουθήθηκε η ίδια διαδικασία με τα άλλα δείγματα νερού που συλλέχθηκαν προς χημική ανάλυση με τη μέθοδο ICP - MS. Η προοδευτική εξάτμιση και κατ’ επέκταση ο κορεσμός του ύδατος σε χημικά στοιχεία, οδήγησε στη δημιουργία των επανθημάτων. Το λιμνάζον νερό είναι ουσιαστικά ο συνδετικός κρίκος μεταξύ των μεταλλευτικών αποβλήτων ως πηγή των στοιχείων και του επανθήματος ως ξενιστή των στοιχείων που απελευθερώνονται κατά την οξείδωση του θειούχων ορυκτών.

Στην πλειονότητα των στοιχείων το νερό φαίνεται κατά πολύ περισσότερο εμπλουτισμένο από το μέσο όρο των συγκεντρώσεων του νερού της λίμνης. Με εξαίρεση το Ca, K, Na, από τα κύρια στοιχεία και Sr, B από τα ιχνοστοιχεία, όλα τα υπόλοιπα στοιχεία συμμετέχουν τουλάχιστον κατά δέκα φορές περισσότερο σε σχέση με το νερό του

Διεργασίες υπεργενετικής αλλοίωσης συμπαγούς θειούχου μεταλλοφορίας Cu – FeS₂ και μεταλλευτικών αποβλήτων του ανενεργού μεταλλείου Μαθιάτη της Κύπρου και επιπτώσεις στο περιβάλλον: αναζήτηση μεθόδου αντιμετώπισης του προβλήματος της όξινης απορροής

ανοιχτού μεταλλείου (Πίν 10). Τα μεταλλευτικά απόβλητα αποτελούν την πηγή τροφοδοσίας του νερού σε στοιχεία ενώ το μέσο μετακίνησης τους είναι τα όμβρια ύδατα. Τέλος, η είσοδος του εμπλουτισμένου νερού στην λίμνη του μεταλλείου αποτελεί την κατάληξη του. Από τις αναλύσεις όμως προκύπτει, ότι έχουμε ουσιαστική μείωση της συγκέντρωσης των στοιχείων που φτάνουν στην λίμνη, προφανώς από ανεπηρέαστα ή ελαφρώς επηρεασμένα νερά μέσω αραιώσης. Φυσικά ένα μεγάλο μέρος των στοιχείων που θα εντοπιζόνταν στο νερό έχουν προσροφηθεί στο πλέγμα των θεικών αλάτων που αναπτύσσονται επί του νερού. Οι Hudson – Edwards & Edwards (2005) απέδειξαν ότι τα επανθήματα που αναπτύσσονται στο μεταλλείο του Μαθιάτη προσροφούν ένα μεγάλο ποσοστό As, Cu και Zn, που βρίσκεται στο νερό, αλλά και ότι μπορούν να τα αποβάλλουν με την ίδια ευκολία. Η κυριότερη ορυκτολογική φάση που συνδέεται με την προσρόφηση αυτών των βαρέων μετάλλων, είναι η σιδηρούχος ενώ η αργίλο – μαγνησιούχος δεν είναι τόσο δεκτική. Η προσρόφηση των στοιχείων λαμβάνει χώρα εντός ενδιαστρώσεων στους κρυστάλλους της γύψου.

	Al (ppm)	Ca (ppm)	Cu (ppm)	Fe (ppm)	K (ppm)	Mg (ppm)	Mn (ppm)	Na (ppm)	S (ppm)
Δείγμα MTW7	18617	380	482	37049	<1	15275	575	<1	71340
M.O. νερού λίμνης	90	599	4	57	3	299	15	1022	1502

	Ag (ppb)	As (ppb)	B (ppb)	Bi (ppb)	Cd (ppb)	Co (ppb)	Cr (ppb)	La (ppb)	Li (ppb)
Δείγμα MTW7	118	<3000	<400	3339	7014	40721	1152	424	1664
M.O. νερού λίμνης	<100	<3000	4522	<3000	<700	425	<300	<200	<1000

	Mo (ppb)	Ni (ppb)	P (ppb)	Pb (ppb)	Sr (ppb)	U (ppb)	V (ppb)	Zn (ppm)
Δείγμα MTW7	383	12414	4167	<4000	108	3280	12292	2059
M.O. νερού λίμνης	<300	<300	<4000	<4000	1221	<3000	<200	35

Πίν. 10: Χημική σύσταση ρέοντος ύδατος στον χώρο δημιουργίας επανθημάτων του σωρού μεταλλευτικών αποβλήτων

Διεργασίες υπεργενετικής αλλοίωσης συμπαγούς θειούχου μεταλλοφορίας Cu – FeS₂ και μεταλλευτικών αποβλήτων του ανενεργού μεταλλείου Μαθιάτη της Κύπρου και επιπτώσεις στο περιβάλλον: αναζήτηση μεθόδου αντιμετώπισης του προβλήματος της όξινης απορροής

6.4 Ίζημα της λίμνης

Η έρευνα του παράκτιου ιζήματος της λίμνης έγινε από τη μελέτη του πυρήνα που λήφθηκε στο ΒΑ περιθώριο της. Ο επιλογή των δειγμάτων για εργαστηριακή εξέταση βασίστηκε κυρίως στον μακροσκοπικό χαρακτηρισμό του πυρήνα. Σε όλο του το μήκος ο πυρήνας συνίσταται από λεπτόκοκκο ίζημα με την παρουσία κλαστικών κόκκων σε μέγεθος άμμου από εξαλλοιωμένες λάβες ή από σιδηροπυρίτη.

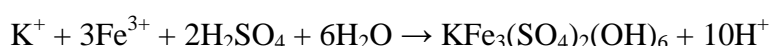
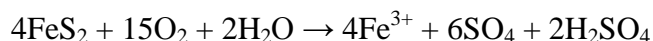
Ίζηματα Πυρήνα Μαθιάτη									
Όνομα δείγματος	Βάθος (cm)		Περιγραφή	Γιαροσίτης	Γύψος	Κοπιαίτης	Σμηκτίτης	Σιδηροπυρίτης	Γκαϊτίτης
	από	έως							
MTS5	0	9.50	καφέ πολύμεικτο ίζημα με κροκάλη	x	x	x			
MTS4	9.5	15.50	ανοιχτή κίτρινη ιλύς με λίγη άμμο	x	x	x			
MTS3	15.5	21.00	ανοιχτή κίτρινη ιλύς με λίγη άμμο	x	x	x	x		
MTS2	21	26.00	κίτρινη αμμώδης ιλύς με λίγη άργιλο	x	x		x		
MTS1	28	34.50	αμμώδης ιλύς στο χρώμα της ώχρας	x	x			x	x

Διεργασίες υπεργενετικής αλλοίωσης συμπαγούς θειούχου μεταλλοφορίας Cu – FeS₂ και μεταλλευτικών αποβλήτων του ανενεργού μεταλλείου Μαθιάτη της Κύπρου και επιπτώσεις στο περιβάλλον: αναζήτηση μεθόδου αντιμετώπισης του προβλήματος της όξινης απορροής

Το πρώτο δείγμα είναι από **2 έως 9,5 cm** βάθος. Το δείγμα είναι ένα καφέ πολύμεικτο ίζημα με μία κροκάλη μεγέθους μερικών εκατοστών εξαλλοιωμένης λάβας. Προσδιορίστηκαν τα ακόλουθα δευτερογενή ορυκτά: γύψος, γιαροσίτης, κοπιαπίτης και ένα αργλικό ορυκτό (πιθανόν νοντρονίτης). Από τα **9,5 έως τα 21 cm**, το υλικό είναι ανοιχτή κίτρινη ιλύς με λίγη άμμο προερχόμενη από τις παρακείμενες λάβες. Το ποσοστό του αργλικού κλάσματος όπως επίσης και της άμμου φαίνεται να μεγαλώνει στα βάρη από **21 έως 26 cm** χωρίς όμως να παρατηρούμε διαφοροποίηση στην ορυκτολογία και στο χρώμα του. Το τελευταίο δείγμα καλύπτει από τα **28 έως τα 34,5 cm** και πρόκειται επίσης για μία αμμώδη ιλύ στο χρώμα της ώχρας. Τα ορυκτά στο κλάσμα κοκκομετρίας άμμου προέρχονται από την συμπαγή θειούχο μεταλλοφορία και μαζί με γιαροσίτη, γύψο και γκαιίτη σε πολύ πιο λεπτόκοκκη μορφή συνιστούν τα ορυκτολογικά συστατικά του δείγματος. Η εξέταση στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο πιστοποίησε κυρίως την ύπαρξη ένυδρων θειικών ορυκτών του σιδήρου, πιθανόν γιαροσίτη και κοπιαπίτη (Εικ. 28). Η ανίχνευση αυξημένων συγκεντρώσεων Na σε γιαροσίτη ενισχύει την πιθανότητα ύπαρξης της ποικιλίας του νατρογιαροσίτη (NaFe₃(SO₄)₂·(OH)₆)

Το ένυδρο οξείδιο του σιδήρου με το γενικό χημικό τύπο (H₃O, K, Na) Fe₃(SO₄)₂(OH)₆ που ονομάζεται γιαροσίτης εμφανίζεται κυρίως σε όξινα περιβάλλοντα με έντονη την παρουσία σιδήρου και θείου, όπως τα μεταλλευτικά απόβλητα θειούχων κοιτασμάτων. Οι συνθήκες δημιουργίας του γιαροσίτη, όπως τις περιέγραψαν οι King & McSween (2005), είναι υγρά, αναγωγικά και όξινα περιβάλλοντα εν αντιθέσει με ένα ξηρό περιβάλλον κατάλληλο για την διατήρησή του (Dutrizac & Jambor, 2000). Οι εμφανίσεις του γιαροσίτη, οι οποίες αναφέρονται στη βιβλιογραφία, είναι σε επιφάνειες πετρωμάτων καλυμμένες από νερό (Kawano & Tomita, 2001) ή σε θέσεις με μικροβιακή δραστηριότητα (Haack & Warren, 2003).

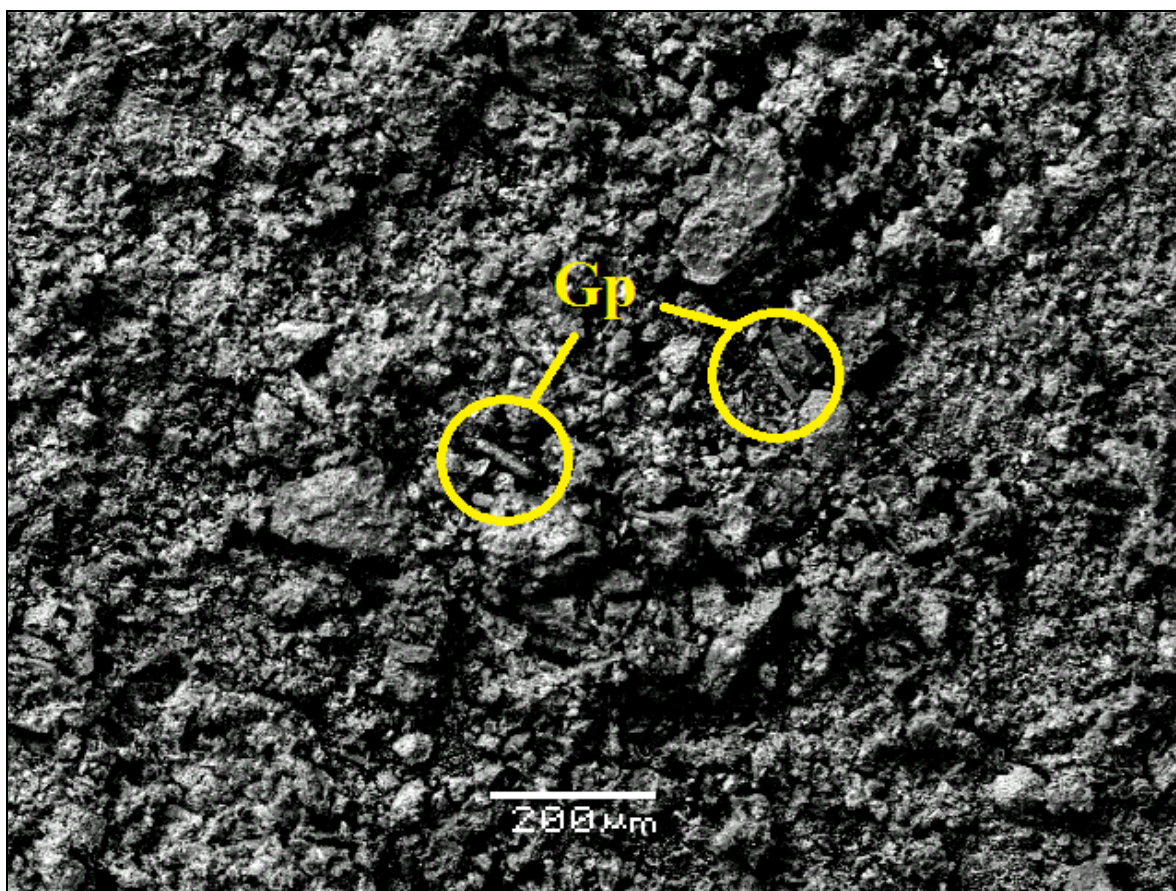
Οι αντιδράσεις που δίνουν γένεση στο γιαροσίτη από την οξείδωση του σιδηροπυρίτη (Larsson et al., 1990) είναι οι εξής:



Με την παρουσία νερού, ο γιαροσίτης είτε διαλύεται στις περιπτώσεις όπου το pH < 2 (Dutrizac & Jambor, 2000) είτε μεταπίπτει ο σίδηρος του σε τρισθενή κατάσταση και δίνει

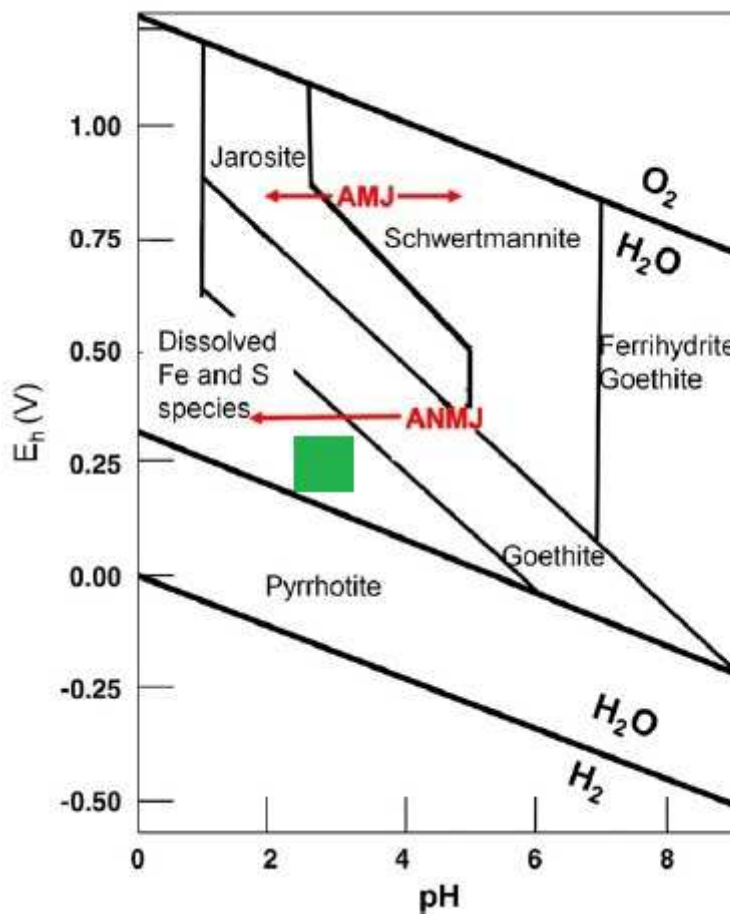
Διεργασίες υπεργενετικής αλλοίωσης συμπαγούς θειούχου μεταλλοφορίας Cu – FeS₂ και μεταλλευτικών αποβλήτων του ανενεργού μεταλλείου Μαθιάτη της Κύπρου και επιπτώσεις στο περιβάλλον: αναζήτηση μεθόδου αντιμετώπισης του προβλήματος της όξινης απορροής

σβερτμαννίτη, αιματίτη ή γκαιτίτη ανάλογα με τις συνθήκες που επικρατούν (Dutrizac & Jambor, 2000; Acero et al, 2006; Barrón et al., 2006). Παρόλα αυτά η παρουσία γιαιοσίτη στα δείγματα του πυθμένα υποδηλώνει ότι έχει σχηματιστεί σε υδατικό περιβάλλον και αποτελεί ένα μετασταθές ορυκτό. Οι Norlund et al. (2010) απέδειξαν πειραματικά ότι το πεδίο σταθερότητας του γιαιοσίτη διευρύνεται με την παρουσία μικροοργανισμών στο περιβάλλον, είτε οι συνθήκες είναι αερόβιες είτε αναερόβιες (Εικ. 29). Συνεπώς μπορούμε να υποθέσουμε ότι η δημιουργία του ίσως οφείλεται σε μικροβιακή δραστηριότητα.



Εικ. 28: Φωτογραφία ελεύθερης επιφάνειας ιζήματος (δείγμα MTS3) από το SEM. Σημειώνεται η αυξημένη συμμετοχή γύψου μέσα σε συσσωματώματα ένυδρων θειικών ορυκτών και οξειδίων του σιδήρου

Διεργασίες υπεργενετικής αλλοίωσης συμπαγούς θειούχου μεταλλοφορίας Cu – FeS₂ και μεταλλευτικών αποβλήτων του ανενεργού μεταλλείου Μαθιάτη της Κύπρου και επιπτώσεις στο περιβάλλον: αναζήτηση μεθόδου αντιμετώπισης του προβλήματος της όξινης απορροής



Εικ. 29: Προβλεπόμενα θερμοδυναμικά πεδία σταθερότητας του γιαροσίτη, γκαιτίτη, πυρροτίτη και οξειδίων – υδροξειδίων του σιδήρου βάσει των τιμών από Bigham et al. (1996), Dutrizac & Jambor (2000) & King & McSween (2005). Με κόκκινα βέλη είναι οι μεταβολές των πεδίων για αερόβιες (AMJ) και αναερόβιες (ANMJ) συνθήκες (Norlund et al. 2010). Με πράσινο τετράγωνο είναι οι τιμές της λίμνης στο ανοιχτό μεταλλείο

6.5 Νερά λίμνης ανοιχτού μεταλλείου (pit lake)

Οι φυσικοχημικές παράμετροι του νερού μετρήθηκαν επί τόπου από τις έξι συνολικά θέσεις που αναφέραμε (Κεφ. 5). Οι φυσικοχημικές μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με τη χρήση του Eutech PCD 650 του Εργαστηρίου Οικονομικής Γεωλογίας - Γεωχημείας με βαθμονόμηση δύο σημείων, pH 4 και 7. Τα θειικά και τα χλωριόντα προσδιορίστηκαν με τη χρήση του φασματοφωτόμετρου Hach DR4000 του ιδίου Εργαστηρίου με τη μέθοδο 8051 και 8113 αντίστοιχα, όπως αυτές περιγράφονται στο εγχειρίδιο χρήσης του. Η ανάλυση των νιτρικών έγινε με ιοντική χρωματογραφία σε ένα δείγμα ενδεικτικά στο Χημείο του Τμήματος Γεωλογικής Επισκόπησης Κύπρου στη Λευκωσία.

Ο Πίνακας 11 με τις αναλύσεις δείχνει ότι το νερό της λίμνης είναι όξινο, ενώ το Eh κυμαίνεται στο +230mV, υποδεικνύοντας οξειδωτικές συνθήκες. Η ηλεκτρική αγωγιμότητα αποτελεί ένδειξη για την ύπαρξη όξινης απορροής και έχει προταθεί ως ένα εύκολο μέσο για την εύρεση θέσεων που πιθανόν να υφίσταται αυτό το φαινόμενο (Gray, 1996, Zhao, 2012). Το διαλυμένο οξυγόνο απαντάται και αυτό σε υψηλό ποσοστό, με αποτέλεσμα την ταχύτερη οξείδωση των μετάλλων και πιο συγκεκριμένα για την περιοχή του Μαθιάτη, του σιδήρου. Η υψηλή περιεκτικότητα σε οξυγόνο συνδέεται με το θετικό δυναμικό οξειδοαναγωγής προς επίτευξη αντιδράσεων οξείδωσης εντός της λίμνης. Τα θειικά ιόντα είναι επίσης πολύ υψηλά και η παρουσία τους οφείλεται στη διάλυση του σιδηροπυρίτη και των υπολοίπων θειούχων ορυκτών της μεταλλοφορίας. Η μεγάλη περιεκτικότητα σε θειικά ιόντα πιθανόν να περιορίζεται στο επιλίμνιο στρώμα όπου έχουμε και την ελεύθερη κυκλοφορία οξυγόνου. Οι περιεκτικότητες σε χλωριόντα και νιτρικά δεν έχουν κάποια ιδιαιτερότητα, όπως φαίνεται και από τις μετρήσεις των Charalambides et al. (1998), αφού κυμαίνονται σε λογικά επίπεδα μη αποτελώντας περιβαλλοντικό πρόβλημα. Ειδικά τα χλωριόντα αποδεικνύουν ότι δεν έχουμε καμία εισροή θαλασσινού νερού μέσα στο υδατικό σύστημα.

Η περιεκτικότητα του νερού σε **άργυρο** είναι κατά προσέγγιση 0,1 ppm, σαν αποτέλεσμα του γεωχημικού-πετρολογικού περιβάλλοντος. Στο περιβάλλον η οξειδωτική κατάσταση στην οποία εμφανίζεται συνήθως ο άργυρος είναι Ag¹⁺ και ενώνεται κυρίως με άτομα χλωρίου ή θείου σχηματίζοντας ενώσεις όπως AgCl₂⁻, AgCl₃²⁻, AgCl₄³⁻, Ag(HS)₂⁻, Ag₂S₃H₂²⁻, Ag(S₂O₃)₂³⁻ και Ag(SO₄)₂³⁻ (Blais et al., 2008).

Το **αργίλιο** έχει συγκεντρώσεις από 80 έως 100 ppm στο νερό και η παρουσία του οφείλεται συνήθως στα πετρογενετικά ορυκτά των λαβών ενώ δεν σχετίζεται καθόλου με τα ορυκτά του κοιτάσματος. Τα πιθανότερα ορυκτά που με την εξαλλοίωση τους δίνουν αργίλιο είναι οι άστριοι, οι πυρόξενοι και τα αργιλικά ορυκτά. Στην περίπτωση του Μαθιάτη οι προπυλιτωμένες λάβες περιέχουν σημαντικά ποσοστά πλαγιοκλάστων, χλωρίτη και σερικίτη. Η μορφή του αργιλίου που παρουσιάζεται στο νερό, βάσει του διαγράμματος σταθερότητα pH – Eh του, είναι Al³⁺ μόνο του ή σε ένωση με οργανικές και ανόργανες ενώσεις όπως είναι Al(OH)²⁺, Al₂(OH)²⁺, Al(SO₄)⁺ (Nordstrom & Alpers 1999b).

Διεργασίες υπεργενετικής αλλοίωσης συμπαγούς θειούχου μεταλλοφορίας Cu – FeS₂ και μεταλλευτικών αποβλήτων του ανενεργού μεταλλείου Μαθιάτη της Κύπρου και επιπτώσεις στο περιβάλλον: αναζήτηση μεθόδου αντιμετώπισης του προβλήματος της όξινης απορροής

Θέση	pH	Αγωγιμότητα (mS)	T. (°C)	Eh (mV)	TDS (ppt)	Διαλυμένο O%	SO ₄ (mg/l)	Cl (mg/l)	NO ₃ (mg/l)
MTW1	2,84	7.8	24.8	232.4	7.5	85	4770	677	n.d.
MTW2	2,82	8.1	24.0	238.3	7.6	85	4600	642	n.d.
MTW3	2,81	8.1	23.8	237.9	7.6	88,9	4850	637	5.84
MTW4	2,88	8.1	24.4	236.7	7.6	89.8	4790	645	n.d.
MTW5	2,80	8.0	24.7	238.4	7.6	88.7	4780	730	n.d.
MTW6	2,83	8.0	25.4	238.2	7.5	88.7	4795	810	n.d.
M.O.	2,83	8.0	24.6	237.1	7.5	87.8	4768	707	-
LIFE	2,9	5.2					2796	522	9

Πίν. 11: Φυσικοχημικές παράμετροι νερού λίμνης ανοιχτού μεταλλείου και σύγκριση με τις αντίστοιχες από το πρόγραμμα LIFE (Charalambides et al., 1998), (n.d.: δεν μετρήθηκε)

Δείγμα	Ag (ppb)	As (ppb)	Al (ppb)	B (ppb)	Ca (ppm)	Cd (ppm)	Co (ppb)	Cu (ppb)	Fe (ppb)	K (ppm)	Mg (ppm)	Mn (ppb)	Na (ppm)	Pb (ppm)	S (ppm)	Sr (ppb)	Zn (ppm)
MTW1	119	n.d.	81323	4124	545	0.05	437	4875	51076	2	275	14329	937	0.04	1351	1110	32
MTW2	<100	n.d.	89825	4546	591	0.05	411	4026	56399	2	295	15190	1013	0.14	1485	1206	35
MTW3	<100	n.d.	100608	5025	673	0.04	467	4577	64539	3	334	17033	1131	0.06	1681	1371	39
MTW4	<100	<6	90191	4470	597	0.04	416	4105	54753	3	298	15347	1021	0.04	1508	1217	35
MTW5	<100	n.d.	90025	4468	596	0.04	378	4097	56119	3	297	15336	1018	0.05	1492	1213	35
MTW6	<100	n.d.	89243	4500	592	0.03	440	4054	59286	2	296	15258	1013	0.06	1494	1211	35
M.O.	<100	<6	90203	4522	599	0.04	425	4289	57029	3	299	15416	1022	0.07	1502	1221	35
LIFE	<1	5	46524	2300	380	0.02	313	4306	23077	3.6	265	6803	757	0.03		738	21

Πίν. 12: Συγκεντρώσεις στοιχείων στο νερό της λίμνης του ανοιχτού μεταλλείου και σύγκριση με τις αντίστοιχες από το πρόγραμμα LIFE (Charalambides et al., 1998), (n.d.: δεν μετρήθηκε, b.d.l.: κάτω από το όριο ανιχνευσιμότητας)

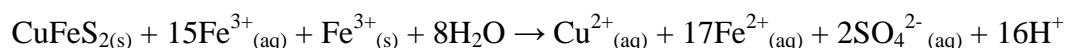
Διεργασίες υπεργενετικής αλλοίωσης συμπαγούς θειούχου μεταλλοφορίας Cu – FeS₂ και μεταλλευτικών αποβλήτων του ανενεργού μεταλλείου Μαθιάτη της Κύπρου και επιπτώσεις στο περιβάλλον: αναζήτηση μεθόδου αντιμετώπισης του προβλήματος της όξινης απορροής

Ένα στοιχείο που δεν σχετίζεται με τα ανοιχτά μεταλλεία και τα όξινα νερά αλλά υπάρχει σε σημαντικές ποσότητες είναι το **βόριο**. Η συγκέντρωση του στο νερό του μεταλλείου είναι από 4 έως 5 ppm, φτάνει δηλαδή συγκεντρώσεις αντίστοιχες με του θαλασσινού (~5) (Cyril, 2007) ενώ για παράδειγμα, οι συνηθισμένες τιμές για το επιφανειακό νερό στις Η.Π.Α. είναι 0,1 ppm (Butterwick et al. 1989). Μετρήσεις βορίου στις pillow λάβες του Τροόδους έδωσαν μέση συγκέντρωση 63 ppm (Yamaoka et al., 2011) και έχουν προέλθει από την επαφή των βασαλτών εν τη γενέσει τους, με το θαλασσινό νερό. Η χημική μορφή στη λίμνη πρέπει να είναι B(OH)₃ ή B(OH)⁴⁻ σύμφωνα με το διάγραμμα φάσεων του και το Eh – pH της λίμνης.

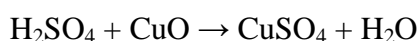
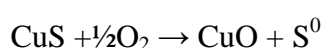
Άλλο ένα στοιχείο που ανήκει στα βαρέα μέταλλα και συμμετέχει στο σύστημα είναι το **κοβαλτίο**. Η παρουσία του στο νερό είναι της τάξης του 380 – 470 ppb αρκετά πιο ψηλά δηλαδή από θαλάσσια η άλλα λιμναία υδατικά συστήματα. Η πηγή του κοβαλτίου σε αυτές τις περιπτώσεις είναι ο σιδηροπυρίτης ή χαλκοπυρίτης κυρίως στο πλέγμα φλεβών (Hannington et al., 1998) όπου μέσω της οξειδωσης απελευθερώνεται στο νερό, δεδομένου ότι ορυκτά του κοβαλτίου δεν έχουν προσδιοριστεί στο μετάλλευμα.

Ο **χαλκός** αποτελεί το τρίτο μεγαλύτερο σε συγκέντρωση μέταλλο στο νερό μετά το σίδηρο και το μαγγάνιο. Η συγκέντρωση του είναι από 4 έως 5 ppm και η προέλευση του οφείλεται εξ' ολοκλήρου στα θειούχα ορυκτά εντός του κοιτάσματος όπως είναι ο χαλκοπυρίτης, ο κοβελλίνης και ο χαλκοσίνης. Η διάλυση των ορυκτών του χαλκού αρχίζει με την αντίδραση των θειούχων ορυκτών με το ελεύθερο οξυγόνο ή Fe³⁺ στο νερό διοχετεύοντας έτσι στο περιβάλλον τον χαλκό. Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα για την διάλυση και οξείδωση είναι:

Χαλκοπυρίτη (Kimball et al., 2009):

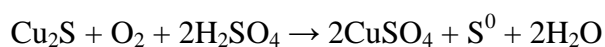


Κοβελλίνη (Gorgievski et al., 2009):



Διεργασίες υπεργενετικής αλλοίωσης συμπαγούς θειούχου μεταλλοφορίας Cu – FeS₂ και μεταλλευτικών αποβλήτων του ανενεργού μεταλλείου Μαθιάτη της Κύπρου και επιπτώσεις στο περιβάλλον: αναζήτηση μεθόδου αντιμετώπισης του προβλήματος της όξινης απορροής

Χαλκοσίνη (Gorgievski et al., 2009):



Οι αντιδράσεις συμβάλλουν στον εμπλουτισμό του νερού σε χαλκό και σίδηρο με περεταίρω μείωση του pH.

Το στοιχείο με τη μεγαλύτερη συγκέντρωση σε λίμνες μεταλλείων εκμετάλλευσης θειούχων κοιτασμάτων είναι ο **σίδηρος**. Έτσι και στην περίπτωση του Μαθιάτη ο σίδηρος κυμαίνεται από 50 ppm έως 64,5 ppm. Οι υψηλές συγκεντρώσεις σιδήρου στα νερά μεταλλείων είναι αποτέλεσμα της οξειδωσης του σιδηροπυρίτη, πυρροτίτη και άλλων θειούχων ορυκτών του σιδήρου. Ο διαλυμένος σίδηρος στο νερό αντιπροσωπεύεται από τα δύο συνηθισμένα σθένη που παρουσιάζει και στην φύση. Η πιθανότητα να ενωθεί με οργανικά ή ανόργανα ιόντα δεν αποκλείεται, έτσι μπορεί να πάρει και άλλες μορφές όπως είναι Fe(OH)²⁺, Fe(OH)₂⁺², Fe(SO₄)⁺ και Fe(SO₄)²⁻. Ο διαλυμένος σίδηρος είναι αρχικά στην δισθενή του κατάσταση με εύκολη την οξείδωση του σε τρισθενή κάτω από κατάλληλες συνθήκες (pH, ελεύθερο οξυγόνο, μικροοργανισμοί). Στην περίπτωση αβιοτικού περιβάλλοντος ο ρυθμός οξείδωσης είναι πολύ μικρός (Ficklin & Mosier, 1999), ενώ με την συμβολή βακτηριδίων η ταχύτητα μπορεί να αυξηθεί κατά 5 ή ακόμα και 6 τάξεις μεγέθους (Singer & Stumm, 1970). Η μεταβολή στο σθένος του σιδήρου οδηγεί και στην αλλαγή της διαλυτότητάς του, μεταβαίνει δηλαδή σε πιο δυσδιάλυτη κατάσταση με επακόλουθο την καθίζηση του ως υδροξείδιο.

Τα αλκάλια και οι αλκαλικές γαίες, που έχουν σαφή παρουσία στην λίμνη, είναι το **κάλιο**, **νάτριο** και **μαγνήσιο**, **ασβέστιο** αντίστοιχα. Οι συγκεντρώσεις τους κυμαίνονται από 2 – 3 ppm για το κάλιο, από 937 – 1130 ppm για το νάτριο, από 275 – 334 ppm για το μαγνήσιο και από 550 έως 670 ppm για το ασβέστιο. Στις αλκαλικές γαίες εντάσσεται και το **στρόντιο** με συγκέντρωση ~1 ppm και πιθανόν οφείλεται στα υδροθερμικά διαλύματα που διαπέρασαν τις λάβες. Η προέλευση των αλκαλίων περιορίζεται στους αλκαλικούς αστρίους, ενώ οι αλκαλικές γαίες έχουν ως πηγή τα ανθρακικά ορυκτά ή το Ca – πλαγιόκλαστο όσον αφορά το ασβέστιο. Η περιεκτικότητα του ασβεστίου ξεπερνά την μέση συγκέντρωση που παρουσιάζει το στοιχείο στο θαλασινό νερό (411 ppm, Turekian, 1968). Ουσιαστικές επιπτώσεις στην ποιότητα του νερού από τα αλκάλια και το κάλιο δεν υπάρχουν παρά μόνο

Διεργασίες υπεργενετικής αλλοίωσης συμπαγούς θειούχου μεταλλοφορίας Cu – FeS₂ και μεταλλευτικών αποβλήτων του ανενεργού μεταλλείου Μαθιάτη της Κύπρου και επιπτώσεις στο περιβάλλον: αναζήτηση μεθόδου αντιμετώπισης του προβλήματος της όξινης απορροής

αυξάνουν τον βαθμό σκληρότητας του νερού και κατ' επέκταση μπορεί να περιορίσουν την χρήση του. Η αμερικανική E.P.A. έχει μεταβλητά όρια τοξικότητας των στοιχείων Ag, Cd, Cr, Cu, Pb, Ni και Zn σε σχέση με την συγκέντρωση του μαγνησίου. Όσο αυξάνεται η σκληρότητα του νερού, τόσο αυξάνονται και τα όρια στις συγκεντρώσεις των στοιχείων αυτών (U.S. Environmental Protection Agency, 2006). Από την άλλη πλευρά οι αλκαλικές γαίες μέσω της διάλυσης των ανθρακικών ορυκτών δρουν ως φυσικό μέσο εξουδετέρωσης της όξινης απορροής αφού δεσμεύουν τις θεικές ρίζες, ανεβάζουν το pH και απελευθερώνουν CO₂ στην ατμόσφαιρα. Επίσης, το μαγνήσιο ελέγχει την δημιουργία γύψου από την ένωση των ανθρακικών με τις θεικές ρίζες (Lottermoser, 2010). Οι μορφές που εμφανίζονται τα αλκάλια και οι αλκαλικές γαίες στο νερό είναι K⁺, Ca²⁺, Na⁺ και Mg²⁺, με βάση τα διαγράμματα σταθερότητας τους.

Το **μαγγάνιο** μπορεί να έχει προέλθει από είτε από τις υπερκείμενες σύμβρες, ως οξειδίο/υδροξείδιο, είτε από ανθρακικά ορυκτά της εγγύς περιοχής βοηθώντας έμμεσα στην αύξηση του pH. Οι μετρήσεις για την περιεκτικότητα του μαγγανίου έδωσαν από 14 έως 17 ppm. Το σημαντικό πρόβλημα ύπαρξης μαγγανίου στο νερό είναι ότι για να απομακρυνθεί μέσω καθίζησης από το νερό, πρέπει το pH να φτάσει σε τιμές >10. Από το διάγραμμα σταθερότητας του μαγγανίου εξάγουμε το συμπέρασμα ότι βρίσκεται στη δισθενή του κατάσταση.

Με την οξείδωση του θειούχων ορυκτών, το **θείο** (S²⁻) οξειδώνεται σε στοιχειακό θείο (S⁰) ή σε θεική ένωση (SO₄²⁻). Στη μετέπειτα πορεία του, το θείο μπορεί είτε να καθιζάνει με τη μορφή μίας θεικής ένωσης είτε να παραμείνει εν διαλύσει στο υδατικό σύστημα. Η συγκέντρωση του θείου στο νερό της λίμνης του Μαθιάτη είναι από 1351 έως 1681 ppm και ξεπερνά τη συγκέντρωση του σιδήρου ή των άλλων μετάλλων. Ο λόγος της τεράστιας συσσώρευσης θείου στο νερό είναι ότι ελάχιστες φυσικές μέθοδοι υπάρχουν για την απομάκρυνση του, με συννηθέστερη την καθίζηση του ως δευτερογενούς θεικού ορυκτού από εξάτμιση ή αντιδράσεις εξουδετέρωσης (Lottermoser, 2010).

Η υψηλή συγκέντρωση **ψευδαργύρου** στο νερό είναι επίσης προϊόν διάλυσης θειούχων ορυκτών και πιο συγκεκριμένα διάλυσης του σφαλερίτη. Η συγκέντρωση του ψευδαργύρου στο νερό κυμαίνεται από 32 έως 39 ppm. Πιθανόν υπάρχει με τη μορφή Zn²⁺. Χαρακτηριστικό που μοιράζεται ο ψευδάργυρος με άλλα βαρέα μέταλλα όπως το αρσενικό, το κάδμιο, ο χαλκός, ο σίδηρος, το μαγγάνιο και το νικέλιο είναι

Διεργασίες υπεργενετικής αλλοίωσης συμπαγούς θειούχου μεταλλοφορίας Cu – FeS₂ και μεταλλευτικών αποβλήτων του ανενεργού μεταλλείου Μαθιάτη της Κύπρου και επιπτώσεις στο περιβάλλον: αναζήτηση μεθόδου αντιμετώπισης του προβλήματος της όξινης απορροής

ότι η συγκέντρωση του μπορεί να υποστεί διακυμάνσεις κατά την διάρκεια ενός 24ώρου (Morris & Meyer, 2007). Έχουν μετρηθεί αυξημένες συγκεντρώσεις, ειδικά του ψευδαργύρου, έως και 500% μεγαλύτερες κατά τη διάρκεια της νύχτας (Nimick et al., 2003). Οι διακυμάνσεις της συγκέντρωσης των στοιχείων έχουν ως υπαίτιο την ημερήσια διακύμανση της συγκέντρωσης του σιδήρου, του pH και της θερμοκρασίας του νερού. Το πρόβλημα με τον ψευδάργυρο στα υδατικά διαλύματα είναι ότι για να απομακρυνθεί μέσω καθίζησης πρέπει να φτάσει το pH σε τιμές 8,4 (Stumm et al., 1996) γεγονός που καθιστά τα περισσότερα υδατικά συστήματα δύσκολο να τον αποβάλλουν αφού έχουν τιμές μικρότερες από 8.

Οι συγκεντρώσεις των υπόλοιπων στοιχείων (As, Cd, Cr, Pb και Ni) είναι πάρα πολύ μικρές (<6.1, 42, 71, <10, και 140 ppb αντιστοίχως).

Δεδομένα από την έκθεση του Ευρωπαϊκού προγράμματος LIFE (Charalabidis et al., 1998) στην ευρύτερη περιοχή του Μαθιάτη έδειξαν ότι τα περισσότερα δείγματα από γεωτρήσεις και πηγάδια που συλλέχθηκαν είχαν πολύ μικρές συγκεντρώσεις σε As, Cu (<10 ppb), Zn (<100 ppb) και Pb (<0.5 ppb), σε αντίθεση με τα δείγματα από το open pit που περιείχαν Cu από 3260 – 5360 ppb, Pb από 3 - 58 ppb, Zn από 19600 – 23000 ppb. Από τα δεδομένα αυτά και τις υψηλές συγκεντρώσεις του διαλυμένου σιδήρου στο νερό και των υψηλών θεικών που μετρήθηκαν, προκύπτει το συμπέρασμα ότι η οξείδωση του σιδηροπυρίτη ή η διάλυση μεγάλων ποσοτήτων θεικών αλάτων αποτελούν την πιθανότερη πηγή του εμπλουτισμού του νερού σε αυτά τα στοιχεία.

Μια προσέγγιση για την κινητικότητα των στοιχείων σε σχέση μόνο με το pH του διαλύματος έκαναν οι Smith & Hyuck (1999) και καθόρισαν για κάθε κατηγορία οξύτητας την σχετική κινητικότητα των σημαντικότερων στοιχείων. Στην κατηγορία του pH<3 όπου εντάσσεται η λίμνη έχουμε ως:

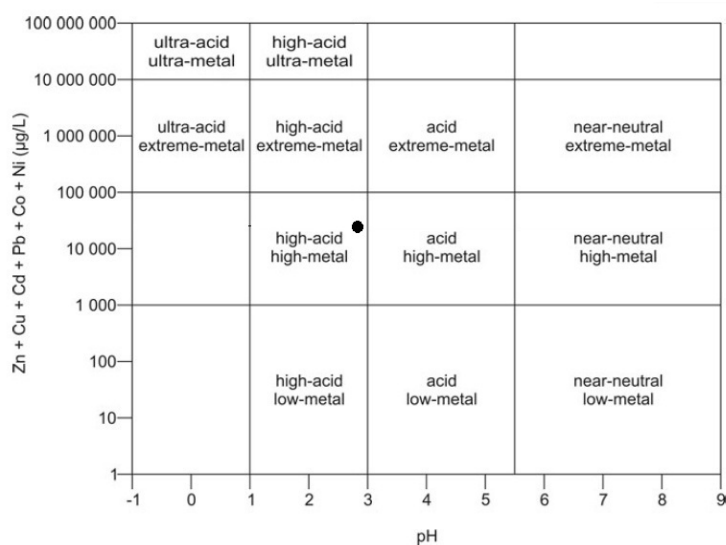
1. Πολύ κινητικά στοιχεία: Br, Cd, Cl, Co, Cu, F, I, Ni, Rn, S και Zn,
2. Κινητικά στοιχεία: Al, As, Ca, Fe, Hg, K, Mg, Mn, Na, P, Ra, σπάνιες γαίες, Se, Si, Sr, U και V,
3. Λίγο κινητικά: Ag, Ba, Be, Bi, Cr, Cs, Ga, Ge, Li, Mo, Pb, Rb, Sb, Th, Ti, Tl και W ενώ
4. Σχεδόν αδρανής: Sc, Sn, Y και Zr.

Στην περίπτωση των σπάνιων γαιών έχει γίνει μια ενοποίηση τους αν και μεμονωμένα μπορεί να υπάγονται σε άλλη κινητική κατάσταση. Η κατάσταση που

Διεργασίες υπεργενετικής αλλοίωσης συμπαγούς θειούχου μεταλλοφορίας Cu – FeS₂ και μεταλλευτικών αποβλήτων του ανενεργού μεταλλείου Μαθιάτη της Κύπρου και επιπτώσεις στο περιβάλλον: αναζήτηση μεθόδου αντιμετώπισης του προβλήματος της όξινης απορροής

περιγράφεται πιο πάνω αντιπροσωπεύει επιφανειακά περιβάλλοντα και είναι περισσότερο ενδεικτική για την ευκολότερη κατανόηση γεωχημικών διεργασιών που μπορεί να δρουν εντός του συστήματος.

Εξ αιτίας της μη συγκεκριμένης χημικής σύστασης της λίμνης ενός ανοιχτού μεταλλείου, η ταξινόμηση τους είναι σχετικά δύσκολη. Παρόλα αυτά υπάρχουν κάποιες προσπάθειες ερευνητών για την δημιουργία ενός συστήματος ταξινόμησης. Ως πιο κατάλληλο για την περίπτωση του Μαθιάτη, μία λίμνη εντός ενός εγκαταλελειμμένου μεταλλείου μεικτών θειούχων, κρίθηκε το διάγραμμα Ficklin (Ficklin et al., 1992). Το σημείο όπου προβάλλεται το νερό του Μαθιάτη ανήκει στο πεδίο των «υψηλών συγκεντρώσεων μετάλλων και μεγάλης οξύτητας του νερού» (Εικ. 30). Οι Plumlee et al. (1994) σε μία προσπάθεια συγκέντρωσης περισσότερων πληροφοριών οριοθέτησαν την περιοχή που προβάλλονται τα δεδομένα μας για τον Μαθιάτη ως συμπαγές θειούχο μετάλλευμα πλούσιο σε σιδηροπυρίτη ή κοίτασμα πλούσιο σε θειούχα ορυκτά με περιβάλλοντα πετρώματα πλούσια σε χαλαζία, αλουνίτη, καολινίτη και άλλα αργιλικά ορυκτά από έντονη εξαλλοίωση. Ουσιαστικά η περιοχή μελέτης δύναται να υπαχθεί και στις δύο κατηγορίες αν και το ιδανικό θα ήταν να λέγαμε ότι πρόκειται για συμπαγή θειούχο μεταλλοφορία σε ασθενώς εξαλλοιωμένα πετρώματα με χαλαζία και αργιλικά ορυκτά. Αν θέταμε μία κλίμακα επικινδυνότητας βάσει του πίνακα με πιο επικίνδυνα τα πεδία αριστερά και πάνω θα λέγαμε ότι αν και το σημείο βρίσκεται στο κέντρο η κατάσταση του νερού αποτελεί σημαντικό περιβαλλοντικό κίνδυνο.



Εικ. 30: Διάγραμμα Ficklin: Ο συμπαγής κύκλος δείχνει την σύσταση του νερού από το μεταλλείο του Μαθιάτη (Ficklin et al. 1992; τροποποιημένο από Plumlee et al. 1999)

Διεργασίες υπεργενετικής αλλοίωσης συμπαγούς θειούχου μεταλλοφορίας Cu – FeS₂ και μεταλλευτικών αποβλήτων του ανενεργού μεταλλείου Μαθιάτη της Κύπρου και επιπτώσεις στο περιβάλλον: αναζήτηση μεθόδου αντιμετώπισης του προβλήματος της όξινης απορροής

6.6 Μεταλλευτικά Απόβλητα

Η καύση του πετρελαίου αν και διοχετεύει στο περιβάλλον μεγάλα ποσά SO₂, δεν ξεπερνάει την αντίστοιχη απελευθέρωση SO₂ στο νερό από την οξείδωση του σιδηροπυρίτη και των υπόλοιπων θειούχων ορυκτών. Η οξείδωση του σιδηροπυρίτη κυρίως εντοπίζεται στις μεταλλευτικές δραστηριότητες που οδηγούν στην εξόρυξη περίπου 35 Km³ σιδηροπυρίτη ετησίως. Ο όγκος αυτός είναι χοντρικά διπλάσιος από το υλικό που διαβρώνεται ετησίως από γεωλογικές διεργασίες (Neumann – Mahlkau, 1991). Όλο το εξορυχθέν υλικό μεταφέρεται από ένα ανοξικό περιβάλλον σε ένα οξικό. Εκτίθεται δηλαδή σε ένα διαφορετικό καθεστώς αποσάθρωσης. Η οξείδωση των θειούχων ορυκτών εντός των μεταλλευτικών αποβλήτων είναι μία από τις κυριότερες πηγές παραγωγής όξινης απορροής και απελευθέρωσης τοξικών στοιχείων στο περιβάλλον. Οι παράγοντες που ελέγχουν τις αντιδράσεις οξείδωσης εντός των μεταλλευτικών σωρών είναι αφενός η παρουσία θειούχων ορυκτών και αφετέρου η ύπαρξη οξυγόνου στις επιφάνειες των ορυκτών (Molson et al., 2005). Σε επόμενο στάδιο έχουμε την παρουσία και δράση του νερού που δημιουργεί προτιμητέες οδούς (Newman et al., 1997), με αποτέλεσμα να εντείνουν κατά θέσεις την δημιουργία της όξινης απορροής. Τέλος το μέγεθος των κόκκων, και κατά συνέπεια η ειδική τους επιφάνεια, μπορεί να συντελέσει στην αύξηση της ταχύτητας των αντιδράσεων, όπως στην περίπτωση του πυρροτίτη (Janzen et al., 2003) ή να απομονώσει κάποια τμήματα λόγω μικρής περατότητας και να κατευθύνει το νερό εκτός του σωρού (Fala, 2002).

Οι Perkins et al. (1997) παρουσίασαν ένα απλοποιημένο μοντέλο της υδάτινης απορροής από σωρούς αποβλήτων με θειικά ορυκτά. Το πρώτο στάδιο αντιπροσωπεύει την οξείδωση και διάλυση θειικών ορυκτών με τον σχεδόν ταυτόχρονο σχηματισμό δευτερογενών. Η διείσδυση του βρόχινου νερού και η εξαλλοίωση των ορυκτών αποτελεί τη δεύτερη φάση του μοντέλου. Το τρίτο στάδιο άρχεται με την έξοδο του πορικού νερού από τους σωρούς, ως απορροή, και ολοκληρώνεται με την κατάληξη του νερού στον υδροφόρο ορίζοντα. Στο τέταρτο στάδιο έχουμε την είσοδο του αέρα στους πόρους και την εξάτμιση του νερού που έχει συγκρατηθεί από τα τριχοειδή φαινόμενα. Παράλληλα με την εξάτμιση, δημιουργούνται και δευτερογενή ορυκτά που καλύπτουν τους κόκκους που περιβάλλονταν από νερό. Σε περίπτωση παρατεταμένης ξηρής περιόδου είναι πιθανό να έχουμε την αφυδάτωση των ορυκτών και την απώλεια του μοριακού τους νερού.

6.6.1 Νομικό Πλαίσιο

Η Ευρωπαϊκή Ένωση με την οδηγία 2006/21/EK του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου έθεσε την βάση για την κατάρτιση ενός ενιαίου νομοθετικού πλαισίου με στόχο την ορθή διαχείριση των μεταλλευτικών αποβλήτων. Τα κράτη μέλη της ΕΕ ενσωμάτωσαν την οδηγία στην εκάστοτε νομοθεσία τους, όπως και η Ελλάδα με την υπ' αριθμ. 39624/2009/E103 Κ.Υ.Α. (ΦΕΚ 2076/25-10-09) «Μέτρα, όροι και περιορισμοί για τη διαχείριση των αποβλήτων της εξορυκτικής βιομηχανίας» και την περεταίρω τροποποίηση της με τις αποφάσεις υπ' αριθμ. 2009/359/EK «για τη

Διεργασίες υπεργενετικής αλλοίωσης συμπαγούς θειούχου μεταλλοφορίας Cu – FeS₂ και μεταλλευτικών αποβλήτων του ανενεργού μεταλλείου Μαθιάτη της Κύπρου και επιπτώσεις στο περιβάλλον: αναζήτηση μεθόδου αντιμετώπισης του προβλήματος της όξινης απορροής

συμπλήρωση του ορισμού των αδρανών αποβλήτων κατ' εφαρμογή του άρθρου 22 παράγραφος 1 στοιχείο στ) της οδηγίας 2006/21/EK του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου, σχετικά με τη διαχείριση των αποβλήτων της εξορυκτικής βιομηχανίας» και την υπ' αριθμ. 2009/360/EK απόφαση «για τη συμπλήρωση των τεχνικών απαιτήσεων όσον αφορά το χαρακτηρισμό των αποβλήτων, τις οποίες ορίζει η 2006/21/EK οδηγία του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου σχετικά με τη διαχείριση των αποβλήτων της εξορυκτικής βιομηχανίας». Η Κυπριακή κυβέρνηση εξέδωσε τον νόμο 82(I)/2009 «Περί διαχείρισης των αποβλήτων της εξορυκτικής βιομηχανίας». Ως προς τον χαρακτηρισμό των εξορυκτικών αποβλήτων, το Παράρτημα II της 39624/2209/E103 Κ.Υ.Α και της οδηγίας 2006/21/E.K., τα ταξινομεί βάσει της μακροχρόνιας φυσικής και χημικής σταθερότητας της δομής της εγκατάστασης τους και της πρόληψης σοβαρών ατυχημάτων. Ο χαρακτηρισμός των αποβλήτων περιλαμβάνει, εφόσον απαιτείται και αναλόγως της κατηγορίας των εγκαταστάσεων, τα ακόλουθα στοιχεία:

1. Περιγραφή των αναμενόμενων φυσικών και χημικών χαρακτηριστικών των αποβλήτων που θα αποτεθούν τόσο βραχυπρόθεσμα όσο και μακροπρόθεσμα, με ιδιαίτερη αναφορά στη σταθερότητα τους υπό ατμοσφαιρικές/μετεωρολογικές συνθήκες επιφανείας, λαμβάνοντας υπόψη τον τύπο του ορυκτού ή των ορυκτών που εξορύσσονται και τη φύση των υπερκειμένων και/ ή στείρων πετρωμάτων που μετατοπίζονται κατά τις εξορυκτικές εργασίες,

2. Ταξινόμηση των αποβλήτων σύμφωνα με την αντίστοιχη καταχώριση τους στην απόφαση 2000/532/EK, όπως ισχύει, λαμβάνοντας υπόψη ιδιαίτερα τα επικίνδυνα χαρακτηριστικά τους,

3. Περιγραφή των χημικών ουσιών που χρησιμοποιούνται κατά την επεξεργασία του ορυκτού πόρου, καθώς και της σταθερότητάς τους,

4. Περιγραφή της μεθόδου εναπόθεσης των αποβλήτων,

5. Περιγραφή του χρησιμοποιούμενου συστήματος μεταφοράς αποβλήτων.

Επιπλέον στοιχεία απαραίτητα για τον χαρακτηρισμό των αποβλήτων αποτελούν η προέλευση, η ποσότητα και τα γεωτεχνικά τους χαρακτηριστικά.

Ακολούθως τα απόβλητα πρέπει να ταξινομηθούν σύμφωνα με τον Ευρωπαϊκό Κατάλογο Αποβλήτων (Απόφαση 2000/532/EK, όπως έχει τροποποιηθεί με τις αποφάσεις 2001/118/EK, 2001/119/EK και 2001/573/EK, Παράρτημα I της ΚΥΑ 13588/725, ΦΕΚ 383 Β/28-03-2006) και να κριθούν, αν εμπίπτουν στην κατηγορία

Διεργασίες υπεργενετικής αλλοίωσης συμπαγούς θειούχου μεταλλοφορίας Cu – FeS₂ και μεταλλευτικών αποβλήτων του ανενεργού μεταλλείου Μαθιάτη της Κύπρου και επιπτώσεις στο περιβάλλον: αναζήτηση μεθόδου αντιμετώπισης του προβλήματος της όξινης απορροής

των επικίνδυνων αποβλήτων όπως έχουν οριστεί από την ΚΥΑ 13588/725/2006 «Μέτρα, όροι και περιορισμοί για τη διαχείριση επικίνδυνων αποβλήτων σε συμμόρφωση με τις διατάξεις της οδηγίας 91/689/ΕΟΚ» ή ότι δεν ξεπερνούν τις οριακές τιμές της συνολικής διαρροής για τα μη επικίνδυνα απόβλητα σύμφωνα με την 2003/33/ΕΚ.

Τα κριτήρια που πρέπει να πληρούν τα απόβλητα ώστε να χαρακτηριστούν αδρανή περιγράφονται στην υπ' αριθμ. 2009/359/ΕΚ απόφαση της Επιτροπής της 30ης Απριλίου 2009 «για τη συμπλήρωση του ορισμού των αδρανών αποβλήτων κατ' εφαρμογή του άρθρου 22 παράγραφος 1 στοιχείο στ) της Οδηγίας 2006/21/ΕΚ του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου σχετικά με τη διαχείριση των αποβλήτων της εξορυκτικής βιομηχανίας», στο άρθρο 3, σημείο 3 της οδηγίας 2006/21/ΕΚ εφόσον μακροπρόθεσμα ή βραχυπρόθεσμα :

1. Δεν πρόκειται να υποστούν ουσιαστικές μεταβολές δυσμενείς για το περιβάλλον
2. Η περιεκτικότητα σε θείο, με τη μορφή θειούχων ενώσεων, δεν ξεπερνάει το 1% και ο λόγος του δυναμικού εξουδετέρωσης προς το δυναμικό παραγωγής, όπως προσδιορίζεται από τη στατική δοκιμή prEN 15875, είναι μεγαλύτερος του 3
3. Δεν εγκυμονούν κίνδυνο αυτανάφλεξης ή δεν καίγονται
4. Η περιεκτικότητα των As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, V, Zn στα απόβλητα ως σύνολο ή στο λεπτόκοκκο κλάσμα δεν υπερβαίνει τις εθνικές οριακές τιμές για περιοχές που χαρακτηρίζονται ως μη ρυπασμένες
5. Δεν περιέχουν ουσίες προερχόμενες από την εξόρυξη ή την επεξεργασία που δύνανται να βλάψουν το περιβάλλον ή την ανθρώπινη υγεία.

6.6.2 Φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά των αποβλήτων

Στην περιοχή ανατολικά του ανοιχτού μεταλλείου του Μαθιάτη, εκτείνεται ο χώρος απόθεσης των μεταλλευτικών αποβλήτων. Η πρόσβαση στον χώρο γίνεται αποκλειστικά από την κεντρική είσοδο του μεταλλείου και εν συνεχεία από τον εργοταξιακό δρόμο που διακλαδώνεται ανάμεσα στους σωρούς των αποβλήτων. Η γενική εικόνα που παρουσιάζει η περιοχή είναι ένας λόφος με έναν αρκετά μεγάλο αριθμό υψωμάτων από εξορυκτικά απόβλητα, που δεν υπερβαίνουν ως επί το πλείστον τα 8 μέτρα. Ο όγκος των αποβλήτων βάσει της έκθεσης της Enveco (2011) υπολογίζεται στα 4.500.000m³ ενώ η μάζα τους υπολογίστηκε από τους Charalambides et al. (1998) στους 10,5 εκατομμύρια τόνους. Η συνολική έκταση που

Διεργασίες υπεργενετικής αλλοίωσης συμπαγούς θειούχου μεταλλοφορίας Cu – FeS₂ και μεταλλευτικών αποβλήτων του ανενεργού μεταλλείου Μαθιάτη της Κύπρου και επιπτώσεις στο περιβάλλον: αναζήτηση μεθόδου αντιμετώπισης του προβλήματος της όξινης απορροής

καλύπτει ο χώρος απόθεσης των μεταλλευτικών αποβλήτων φτάνει τα 274.000 m² (Envecο, 2011). Στην περιοχή υπήρχαν ευρήματα πρόσφατων χωματογενικών έργων που φαίνεται να αποσκοπούσαν στην καλύτερη διευθέτηση των αποβλήτων άλλα και για την διάνοιξη εργοταξιακών δρόμων. Εντός ορισμένων σωρών παρατηρήθηκε και η δημιουργία τεχνητών αναχωμάτων, πιθανόν από τον Κυπριακό Στρατό, για την τέλεση πολεμικών ασκήσεων. Η βλάστηση είναι περιορισμένη με κυριότερο εκπρόσωπο της τα πεύκα.

Το υλικό των μεταλλευτικών αποβλήτων είναι κυρίως χαλικώδης άμμος, με λίγη ιλύ. Η μακροσκοπική εξέταση του υλικού αποκάλυψε ότι το αδρόκοκκο υλικό είναι κυρίως εξαλλοιωμένη λάβα ενώ το λεπτόκοκκο αποτελείται από θειικά άλατα και υδροξείδια του σιδήρου. Συνολικά τέσσερα δείγματα συλλέχθηκαν στα πλαίσια μίας πρώτης εκτίμησης των φυσικοχημικών ιδιοτήτων των αποβλήτων (Εικ. 30). Επίσης, στις περιοχές που πραγματοποιήθηκε δειγματοληψία μετρήθηκε και η θερμοκρασία του εδάφους χωρίς όμως να παρατηρηθεί κάποια ιδιαίτερα υψηλή τιμή αφού αυτές που εντοπίστηκαν κυμαινόντουσαν από 24,2 έως 27°C. Δεν υπήρχε δηλαδή κάποια ένδειξη έντονης οξείδωσης πυρροτίτη που λόγω της εξώθερμης αυτής αντίδρασης μπορεί να ανέβαζε και την θερμοκρασία του εδάφους. Η χημική ανάλυση των αποβλήτων έδωσε πολύ μεγάλες συγκεντρώσεις για τον σίδηρο και το θείο, λόγω της σημαντικής παρουσίας σιδηροπυρίτη και θεικών ή θειούχων ορυκτών του σιδήρου, ενώ σε μικρότερη συμμετοχή έχουμε αργίλιο και νάτριο λόγω των αργιλοπυριτικών ορυκτών των λαβών (Πίν 13). Η ύπαρξη σημαντικής ποσότητας ψευδαργύρου και σε μικρότερο βαθμό μολύβδου, κοβαλτίου και αρσενικού, μπορεί επίσης να αποδοθεί σε θειούχα ορυκτά ενώ το αργίλιο, το μαγγάνιο, το μαγνήσιο, το νάτριο, το κάλιο και το βόριο οφείλονται στις λάβες.

Η έλλειψη θεσπισθέντων κατώτερων συγκεντρώσεων για μέταλλα και στοιχεία στο έδαφος στην ελληνική νομοθεσία, οδήγησε στην χρήση των αντίστοιχων ολλανδικών ορίων. Εκ πρώτης όψεως από τους μέσους όρους των περιεκτικοτήτων σαφές πρόβλημα υπάρχει με τον χαλκό και σε μικρότερο βαθμό με το αρσενικό. Ουσιαστικά το πρόβλημα προκύπτει για στοιχεία που προέρχονται από τα θειούχα ορυκτά και πιο συγκεκριμένα στους σιδηροπυρίτες, με εξαίρεση για το προαναφερθέν δείγμα που η μεγάλη συγκέντρωση σε βόριο οφείλεται στις λάβες.

Οι ορυκτολογικές φάσεις που προσδιορίστηκαν με τη μέθοδο της περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ, έδωσαν κυρίως πλαγιόκλαστα, γύψο, σιδηροπυρίτη,

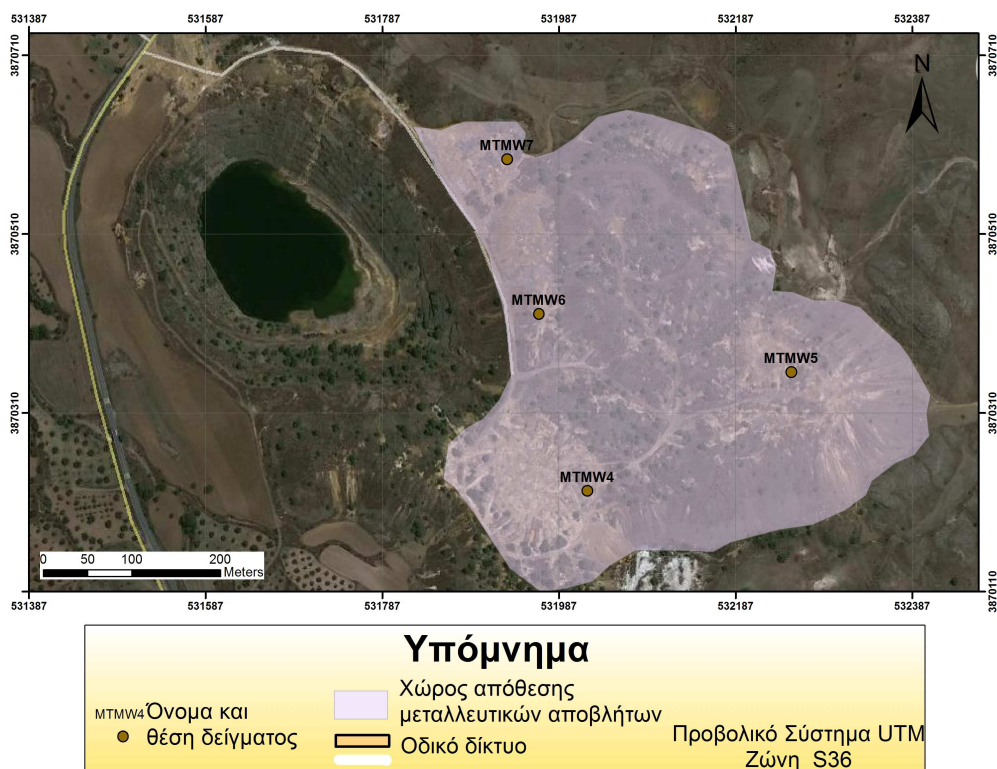
Διεργασίες υπεργενετικής αλλοίωσης συμπαγούς θειούχου μεταλλοφορίας Cu – FeS₂ και μεταλλευτικών αποβλήτων του ανενεργού μεταλλείου Μαθιάτη της Κύπρου και επιπτώσεις στο περιβάλλον: αναζήτηση μεθόδου αντιμετώπισης του προβλήματος της όξινης απορροής

γιαροσίτη, ζεόλιθο, αιματίτη και αργιλικά ορυκτά από την ομάδα του σμηκτίτη, ενώ ως πιθανή ορυκτολογική φάση σε ένα δείγμα βρέθηκε γκαιτίτης. Έχουμε δηλαδή τα πετρογενετικά ορυκτά των λαβών μαζί με τον σιδηροπυρίτη από το μέταλλευμα ως τα αρχικά ορυκτά και ως δευτερογενή ορυκτά τα οξειδία, τα θειικά άλατα, τα αργιλικά ορυκτά και τους ζεόλιθους. Θέλοντας να συνδέσουμε αυτές τις δύο φάσεις, έχουμε αρχικά την παρουσία των βασικών πλαγιοκλάστων μέσα στις pillow λάβες, όπου λόγω υδροθερμικής εξαλλοίωσης ή αποσάθρωσης έδωσαν τα αργιλικά ορυκτά π.χ. καολινίτης.

Η οξείδωση του σιδηροπυρίτη σε όξινες και οξειδωτικές συνθήκες, αφού έχουμε την παρουσία όξινης απορροής σε ατμοσφαιρικές συνθήκες, απελευθερώνει στο περιβάλλον δισθενή σίδηρο και θεικές ρίζες. Ο σίδηρος οξειδώνεται σε τρισθενή και με την παρουσία καλίου ή νατρίου από τα αργιλοπυριτικά ορυκτά, μαζί με τις θεικές ρίζες ενώνεται και με την αντίδραση δίνει γιαροσίτη:



που εν συνεχεία μπορεί να δώσει οξειδία ή υδροξείδια από την αντίδραση



Εικ. 31: Θέσεις δειγματοληψίας μεταλλευτικών αποβλήτων ανοιχτού μεταλλείου Μαθιάτη

Διεργασίες υπεργενετικής αλλοίωσης συμπαγούς θειούχου μεταλλοφορίας Cu – FeS₂ και μεταλλευτικών αποβλήτων του ανενεργού μεταλλείου Μαθιάτη της Κύπρου και επιπτώσεις στο περιβάλλον: αναζήτηση μεθόδου αντιμετώπισης του προβλήματος της όξινης απορροής

Αριθμός δείγματος	Al (%)	Ca (%)	Cu (ppm)	Fe (%)	K (%)	Mg (%)	Mn (ppm)	Na (%)	S (%)	Ti (ppm)	V (ppm)	Zn (ppm)
MTW 4	5.4	1.8	745	12.0	0.5	3.3	838	0.7	6.4	1117	217	1351
MTW 5	3.6	2.6	327	15.3	0.3	1.8	1529	0.4	10.4	676	211	389
MTW 6	2.3	1.3	669	20.4	0.2	1.1	12403	0.3	4.8	761	346	360
MTW 7	1.0	0.6	337	17.1	0.1	0.3	136	0.1	9.0	334	122	128
M.O.	3.1	1.6	519	16.2	0.3	1.6	3727	0.4	7.7	722	224	557
Όριο	-	-	190	-	-	-	-	-	-	-	250	720

Αριθμός δείγματος	Ag (ppm)	As (ppm)	B (ppm)	Ba (ppm)	Cd (ppm)	Co (ppm)	Cr (ppm)	Hg (ppm)	Mo (ppm)	Ni (ppm)	Pb (ppm)	Sb (ppm)	W (ppm)
MTW 4	0.7	31.5	33.1	5.6	2.2	38.8	23.5	0.2	3.4	26.5	19.6	1.7	19.1
MTW 5	5.2	82.9	26.4	6.4	0.5	37.2	14.1	0.8	4.5	26.3	93.6	5.2	35.5
MTW 6	1.7	159.6	75.3	12.8	0.3	57.5	16.9	0.3	8.5	69.0	83.7	4.2	75.6
MTW 7	2.6	83.8	15.4	7.4	0.2	74.0	4.0	0.4	9.9	4.9	67.3	4.3	287.0
M.O.	2.6	89.5	37.6	8.1	0.8	51.9	14.6	0.4	6.6	31.7	66.0	3.8	104.3
Όριο	-	76	-	-	13	190	78	36	190	100	530	22	-

Πίν. 13: Στην Ελλάδα δεν έχουν θεσπιστεί όρια συγκέντρωσης στοιχείων στο έδαφος. Συνεπώς για την σύγκριση χρησιμοποιήθηκαν τα αντίστοιχα Ολλανδικά (Ministry of Housing, Spatial Planning & Environment, 2008). Με κόκκινο συμβολίζονται τα στοιχεία που η συγκέντρωσή τους ξεπερνά την οριακή τιμή και με πράσινο όσα είναι εντός ορίων.

Διεργασίες υπεργενετικής αλλοίωσης συμπαγούς θειούχου μεταλλοφορίας Cu – FeS₂ και μεταλλευτικών αποβλήτων του ανενεργού μεταλλείου Μαθιάτη της Κύπρου και επιπτώσεις στο περιβάλλον: αναζήτηση μεθόδου αντιμετώπισης του προβλήματος της όξινης απορροής

όπου με τη σειρά τους μετατρέπονται σε αιματίτη, γκαϊτίτη ή άλλες άμορφες φάσεις οξειδίων του σιδήρου.

6.6.3 Χαρακτηρισμός των αποβλήτων

Έχοντας περιγράψει τις βασικές φυσικοχημικές παραμέτρους που δρουν στα εξορυκτικά απόβλητα, σειρά έχει να εξετασθεί εάν υπάγονται στην κατηγορία των επικίνδυνων αποβλήτων, βάσει της ισχύουσας νομοθεσίας. Αντίθετα μετρήθηκε το pH πολφού (Παράρτημα 1, Πείραμα 5, U.S. E.P.A., 1996) και το δυναμικό εξουδετέρωσης (Neutralization Potential) όπως περιγράφεται στο Παράρτημα 1, Πείραμα 5 (Τριανταφυλλίδης, 2006). Η πρώτη δοκιμή δίνει εύκολα μία εκτίμηση της οξύτητας/αλκαλικότητας του εξεταζόμενου υλικού (Πίν. 14), ενώ η δεύτερη υπολογίζει την ικανότητα του υλικού να εξουδετερώνει οξέα, δεδομένης της σχέσης διαλυτότητας μετάλλων - pH διαλύματος.

Δείγμα	Μάζα (g)	pH
MTMW4	10.00	4.77
	10.00	4.71
MTMW5	10.00	3.15
	10.00	3.30
MTMW6	10.00	3.56
	9.99	3.75
MTMW7	10.01	2.09
	9.99	2.30

Πίν. 14: Αποτελέσματα μέτρησης pH πολφού από τα δείγματα των μεταλλευτικών αποβλήτων

Έχοντας υπολογίσει το δυναμικό εξουδετέρωσης, επόμενο στάδιο είναι ο υπολογισμός του καθαρού δυναμικού εξουδετέρωσης (Net Neutralization Potential) από τον τύπο

$$NNP = NP - AP \text{ (Borden, 2003)}$$

όπου AP είναι το δυναμικό οξύτητας και προκύπτει πολλαπλασιάζοντας την ολική περιεκτικότητα σε θείο % wt. με τον συντελεστή 31,25 (Borden, 2003).

Διεργασίες υπεργενετικής αλλοίωσης συμπαγούς θειούχου μεταλλοφορίας Cu – FeS₂ και μεταλλευτικών αποβλήτων του ανενεργού μεταλλείου Μαθιάτη της Κύπρου και επιπτώσεις στο περιβάλλον: αναζήτηση μεθόδου αντιμετώπισης του προβλήματος της όξινης απορροής

Δείγμα	Βαθμός Αναβρασμού	Μάζα (g)	NaOH (ml)	pH	T (°C)	NP (kg CaCO ₃ /t υλικού)	S (%)	AP	NNP
MTWM4	Μηδενικός	2.003	19.9	7.0	20	0.25	6.4	202	-202
MTWM4	Μηδενικός	2.001	19.8	7.1	20	0.50			-202
MTWM5	Μηδενικός	2.002	38.8	7.0	20	-46.95	10.4	329	-376
MTWM5	Μηδενικός	2.002	33.4	7.0	20	-33.47			-362
MTWM6	Μηδενικός	2.004	31.2	7.0	20	-27.95	4.8	151	-179
MTWM6	Μηδενικός	2.001	26.2	7.0	20	-15.50			-167
MTWM7	Μηδενικός	2.007	44	7.0	20	-59.78	7.6	242	-302
MTWM7	Μηδενικός	2.003	53.3	7.0	20	-83.12			-325

Πίν. 15: Συγκεντρωτικός πίνακας με τις τιμές AP, NP, και NNP για τα μεταλλευτικά απόβλητα

Όπως φαίνεται από τα αποτελέσματα, το NNP κυμαίνεται από -179 έως -376, υπερισχύει δηλαδή η παραγωγή οξύτητας σε σχέση με το δυναμικό εξουδετέρωσης των αποβλήτων (Πίν. 15). Οι αρνητικές τιμές του NNP υποδηλώνουν την τάση για παραγωγή οξύτητας (Kontopoulos et al. 1995), γεγονός που συνάδει με την ύπαρξη όξινης απορροής προερχόμενης από τα μεταλλευτικά απόβλητα.

Βάσει των χημικών αναλύσεων, όπως επίσης και των πειραμάτων, τα απόβλητα του Μαθιάτη δεν μπορούν να συμπεριληφθούν στην κατηγορία των αδρανών αποβλήτων. Η περιεκτικότητά τους σε S είναι μεγαλύτερη του 1% wt. όπως ορίζει η ελληνική νομοθεσία. Επιπλέον, οι αντίστοιχες περιεκτικότητες σε Cu, As και V ξεπερνούν τα ολλανδικά όρια για εδάφη.

6.6.4 Χαρακτηρισμός της εγκατάστασης εξορυκτικών αποβλήτων

Σύμφωνα με την απόφαση οδηγίας 2006/21/EK και του ν. 82(I)/2009 της Κυπριακής Δημοκρατίας, οι εγκαταστάσεις αποβλήτων ταξινομούνται στην κατηγορία Α όταν:

1. βάσει εκτίμησης κινδύνων συμπεραίνεται ότι θα μπορούσε να προκληθεί σοβαρό ατύχημα λόγω βλάβης ή λανθασμένου χειρισμού, ή
2. περιέχουν απόβλητα που ταξινομούνται ως επικίνδυνα στο πλαίσιο της οδηγίας 91/689/EOK σε ποσότητες που υπερβαίνουν το κατώτατο όριο, ή

Διεργασίες υπεργενετικής αλλοίωσης συμπαγούς θειούχου μεταλλοφορίας Cu – FeS₂ και μεταλλευτικών αποβλήτων του ανενεργού μεταλλείου Μαθιάτη της Κύπρου και επιπτώσεις στο περιβάλλον: αναζήτηση μεθόδου αντιμετώπισης του προβλήματος της όξινης απορροής

3. περιέχει ουσίες ή παρασκευάσματα που ταξινομούνται ως επικίνδυνα σύμφωνα με τις οδηγίες 67/548/ΕΟΚ ή 1999/45/ΕΚ σε ποσότητες που υπερβαίνουν το κατώτατο όριο.

Στο πρώτο κριτήριο πρέπει να εξετάσουμε την άμεση ή έμμεση επίπτωση που μπορεί να προκαλέσει κάποια αστοχία. Η ανθρώπινη δραστηριότητα κυρίως περιορίζεται στον επαρχιακό δρόμο μεταξύ Μαθιάτη – Αγίας Βαρβάρας που περνάει έξω από το μεταλλείο καθώς επίσης και σε ένα λατομείο 700 μέτρα ΒΑ της εγκατάστασης διαχείρισης αποβλήτων. Άμεσα λοιπόν, δεν υπάρχει κίνδυνος για τον άνθρωπο. Στην περίπτωση του έμμεσου κινδύνου κατατάσσονται απειλές όπως να προκληθεί κάποια ολίσθηση των υλικών σε ένα ρέμα, εμποδίζοντας την κίνηση του νερού, ή σε οικισμούς. Μία πρώτη εκτίμηση για την περιοχή δεν έδωσε ενδείξεις για ουσιαστικό κίνδυνο όμως η εκπόνηση γεωτεχνικής μελέτης του υλικού των σωρών είναι κρίσιμη για την περαιτέρω διερεύνηση του πρώτου κριτηρίου.

Το δεύτερο και τρίτο κριτήριο πληρούνται όπως απορρέει από τη χημική σύσταση του υλικού των σωρών και τη σύγκριση του με τα ολλανδικά όρια για ρυπασμένα εδάφη. Επιπλέον οι μετρήσεις από το pH πολφού και του δυναμικού εξουδετέρωσης αποδεικνύουν ότι τα μεταλλευτικά απόβλητα στην εγκατάσταση είναι σημαντική πηγή όξινης απορροής ενώ δεν έχουν την δυνατότητα αυτοεξουδετέρωσης όπως προκύπτει από τις δοκιμές δυναμικού εξουδετέρωσης. Έχοντας λοιπόν χαρακτηρίσει το υλικό ως «μη αδρανές», εντάσσεται στην κατηγορία των επικινδύνων αποβλήτων και ως εκ τούτου η εγκατάσταση χαρακτηρίζεται ως κατηγορίας Α. Το συμπέρασμα αυτό, συνάδει με τα συμπεράσματα από εμπειρογνωμοσύνη της μελέτης που εκπονήθηκε από την Envenco (2011).

7. Δοκιμές εξουδετέρωσης όξινης απορροής

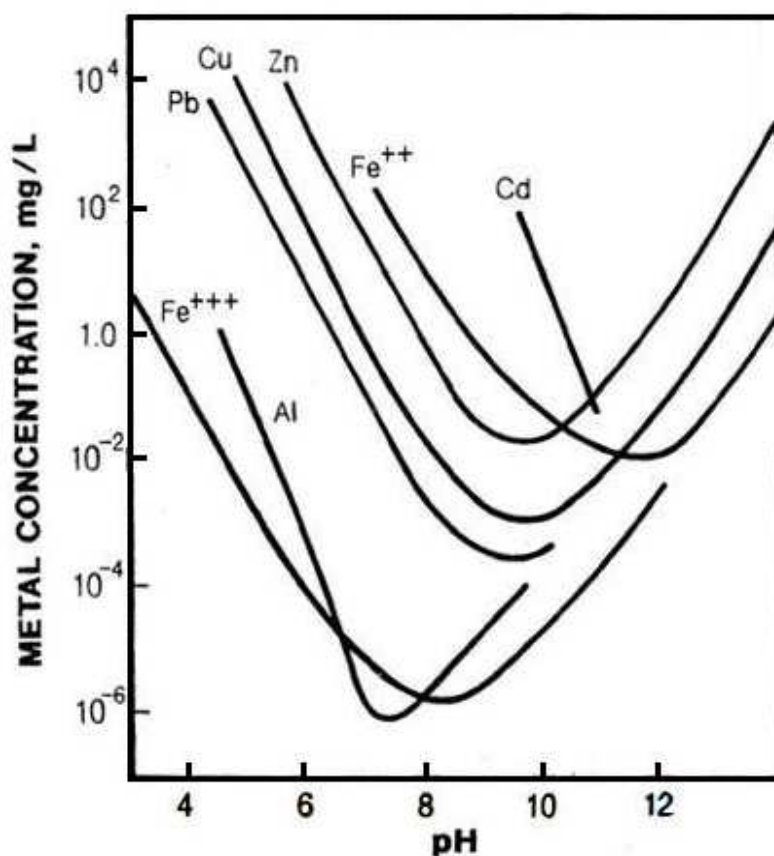
7.1 Γενικές αρχές δοκιμών εξουδετέρωσης όξινης απορροής

Οι κύριες δοκιμές εξουδετέρωσης είναι είτε μέσω βιολογικών είτε μέσω χημικών τεχνικών. Στην παρούσα εργασία ασχοληθήκαμε με τη δοκιμή χημικών μεθόδων και πιο συγκεκριμένα με τη χρήση υλικών ασβεστιτικής σύστασης. Το ασβέστιο ως υλικό εξουδετέρωσης εντοπίζεται είτε σε φυσικά υλικά (ασβεστόλιθος, δολομίτης), είτε σε τεχνητά (υδράσβεστος). Λόγω του χαμηλού κόστους και της εύκολης αποθήκευσής τους, όπως είχε αναφέρει πριν από περίπου 40 χρόνια ο Deul (1974), συγκαταλέγονται στις πιο διαδεδομένες λύσεις για την αποκατάσταση ρυπασμένων

Διεργασίες υπεργενετικής αλλοίωσης συμπαγούς θειούχου μεταλλοφορίας Cu – FeS₂ και μεταλλευτικών αποβλήτων του ανενεργού μεταλλείου Μαθιάτη της Κύπρου και επιπτώσεις στο περιβάλλον: αναζήτηση μεθόδου αντιμετώπισης του προβλήματος της όξινης απορροής

από όξινη απορροή υδάτων. Αντίστοιχες περιπτώσεις, που έχει χρησιμοποιηθεί υδράσβεστος για την αποκατάσταση υδάτων, είναι στο μεταλλείο του Στρατωνίου Χαλκιδικής, ενώ πειραματικά έχουν δοκιμαστεί σε πάρα πολλά μέρη, όπως στο Sarcheshmeh του Ιράν από τους Khorasanipour et al. (2011) και στο βουνό Daimao στην Κίνα από τους Ming et al. (2009).

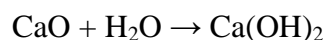
Η αρχή της εξουδετέρωσης της όξινης απορροής με τη χρήση ασβεστίου, οφείλεται στην ιδιότητα των βαρέων μετάλλων να αποκτούν δυσδιάλυτο χαρακτήρα σε αλκαλικές συνθήκες, με επακόλουθο να καθιζάνουν. Ρυθμίζοντας το pH σε τιμές περίπου 9,5, μέταλλα όπως ο σίδηρος, ο ψευδάργυρος και ο χαλκός τείνουν στην μικρότερη δυνατή συγκέντρωση στο νερό, όπως αυτή εμφανίζεται στην Εικόνα 32. Με την αύξηση του pH τα βαρέα αυτά μέταλλα σχηματίζουν ενώσεις με τις θειικές ρίζες ή τα υδροξύλια και καθιζάνουν. Το ίζημα που δημιουργείται, αποτελείται από μικροσκοπικούς κόκκους της τάξης του 1 μm. Σε μεγαλύτερη κλίμακα, όπως αυτή που χρησιμοποιείται από μονάδες αποκατάστασης, το ίζημα συμπυκνώνεται, ώστε να καταλαμβάνει το μικρότερο δυνατό χώρο και φυλάσσεται σε ειδικά διαμορφωμένους χώρους, ώστε να αποφευχθεί η επαφή του με το περιβάλλον.



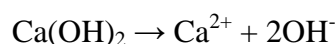
Εικ. 32: Διάγραμμα συγκέντρωσης (mg/L) / pH για τα μέταλλα (Aubé, 2004)

Διεργασίες υπεργενετικής αλλοίωσης συμπαγούς θειούχου μεταλλοφορίας Cu – FeS₂ και μεταλλευτικών αποβλήτων του ανενεργού μεταλλείου Μαθιάτη της Κύπρου και επιπτώσεις στο περιβάλλον: αναζήτηση μεθόδου αντιμετώπισης του προβλήματος της όξινης απορροής

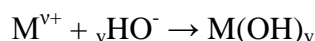
Η διαδικασία εξουδετέρωσης όπως την περιγράφουν οι Kalin et al. (2006) ξεκινά με την υδρόλυση του ασβεστίου και τη δημιουργία υδρασβέστου μέσω της αντίδρασης:



Η υδράσβεστος ακολούθως διαλύεται για να ανεβάσει το pH

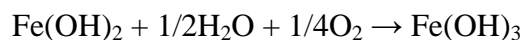


Τα υδροξείδια που απελευθερώνονται με την αύξηση του pH, ενώνονται με τα μέταλλα και καθιζάνουν.



όπου $v=2, 3$ και $M= \text{Al}, \text{Co}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Pb}, \text{Zn}$

Τα υδροξείδια του δισθενούς σιδήρου δεν είναι τόσο σταθερά όσο του τρισθενούς όταν το ίζημα εκτίθεται σε όξινα ή μετεωρικά νερά. Ως εκ τούτου η εξουδετέρωση πρέπει να πραγματοποιείται σε επαρκώς αεριζόμενο χώρο ώστε να λάβει χώρα η αντίδραση:



και να αποκτήσει μια σταθερότερη μορφή.

Ο στόχος της δοκιμής ήταν να αυξηθεί το pH σε τιμές λογικές για το περιβάλλον, δηλαδή από 7 – 9, όπως επίσης και η καταγραφή του ρυθμού και των αποτελεσμάτων των αντιδράσεων εξουδετέρωσης της όξινης απορροής. Η καταλληλότητα των υπό διερεύνηση υλικών τελικά εξαρτάται από τα αποτελέσματα των δοκιμών με συνυπολογισμό του κόστους και των επιπτώσεών τους στον άνθρωπο.

7.2 Υλικά εξουδετέρωσης

Το μητρικό πέτρωμα από όπου προήλθε το υλικού του Μιτσερού, είναι υφαλογενής ασβεστόλιθος. Ο συγκεκριμένος πετρολογικός τύπος ανήκει στο λιθολογικό σχηματισμό της Κορώνιας και έχει Μειοκαινική ηλικία. Γενικά, ο υφαλογενής ασβεστόλιθος παρουσιάζεται υπό μορφή μεγάλων και συμπαγών ογκόλιθων εντός χαλαρής ασβεστιτικής μάζας (Planning Partnership, 2009). Η εξέταση του υλικού με τη μέθοδο της περιθλασιμετρίας ακτίνων X και SEM έδωσε ως ορυκτολογικές φάσεις κυρίως ασβεστιτικές και σε μικρότερα ποσοστά δολομιτικές.

Το υλικό με την ονομασία ‘Λατούρος’ έχει προέλθει από το λατομείο της ομώνυμης περιοχής της Κύπρου. Ο πετρολογικός σχηματισμός που εξορύσσεται στην περιοχή είναι ο ‘σχηματισμός Λευκωσίας’ και πιο συγκεκριμένα ο πετρολογικός τύπος που εκμεταλλεύεται η Latouros Quarries LTD που είναι ασβεστιτικός ψαμμίτης με ενδιαστρώσεις βιοκλαστικών ασβεστόλιθων (Latouros Quarries LTD, 2009). Οι ορυκτολογικές φάσεις που διαγνώστηκαν ήταν δολομίτης, ασβεστίτης και σε μικρότερα ποσοστά κλαστικής προέλευσης, όπως κρύσταλλοι Κ-άστριου, πλαγιοκλάστων, χαλαζία και ελάχιστοι κόκκοι χρωμίτη. Οι χημικές αναλύσεις του προϊόντος που παράγει η λατομική εταιρία δείχνουν πολύ μικρή συμμετοχή θείου (0.08 % wt)

Τα κύρια ορυκτολογικά συστατικά του υλικού από το λατομείο του Καός είναι ο δολομίτης και ο ασβεστίτης, που μερικές φορές τείνει σε Mg – ασβεστίτη.

Η υδράσβεστος είναι ένα από τα προϊόντα του ασβεστίτη που προκύπτει μετά από κατεργασία. Στην προκειμένη περίπτωση, η υδράσβεστος που χρησιμοποιήθηκε, προήλθε από κατεργασία ασβεστόλιθων της Κορώνιας. Έχει δηλαδή ίδια προέλευση με το υλικό του Μιτσερού.

7.3 Αποτελέσματα δοκιμών

Το πρωτόκολλο που επιλέχθηκε για την τέλεση του πειράματος βασίστηκε στην εργασία των Potgieter – Vermaak et al. (2006) και περιγράφεται στο Πείραμα 1, Παράρτημα 1. Οι μεταβλητοί παράγοντες του πειράματος ήταν ο χρόνος ανάδευσης, το υλικό εξουδετέρωσης και η κοκκομετρία του σε σύγκριση με το τελικό pH, την συγκέντρωση των θεικών ριζών και μετάλλων στο διάλυμα. Όσον αφορά το χρόνο ανάδευσης, επιλέχθηκαν διαστήματα 1 h και 6 h για να μελετήσουμε τον ρυθμό

Διεργασίες υπεργενετικής αλλοίωσης συμπαγούς θειούχου μεταλλοφορίας Cu – FeS₂ και μεταλλευτικών αποβλήτων του ανενεργού μεταλλείου Μαθιάτη της Κύπρου και επιπτώσεις στο περιβάλλον: αναζήτηση μεθόδου αντιμετώπισης του προβλήματος της όξινης απορροής

εξουδετέρωσης του κάθε υλικού. Όπως είναι γνωστό, όσο μεγαλύτερη είναι η ειδική επιφάνεια των υλικών εξουδετέρωσης τόσο μεγαλύτερος ο ρυθμός της αντίδρασης. Βασιζόμενοι σε αυτή την αρχή, χρησιμοποιήθηκαν δύο κοκκομετρίες, η -300 και η - 150 μm .

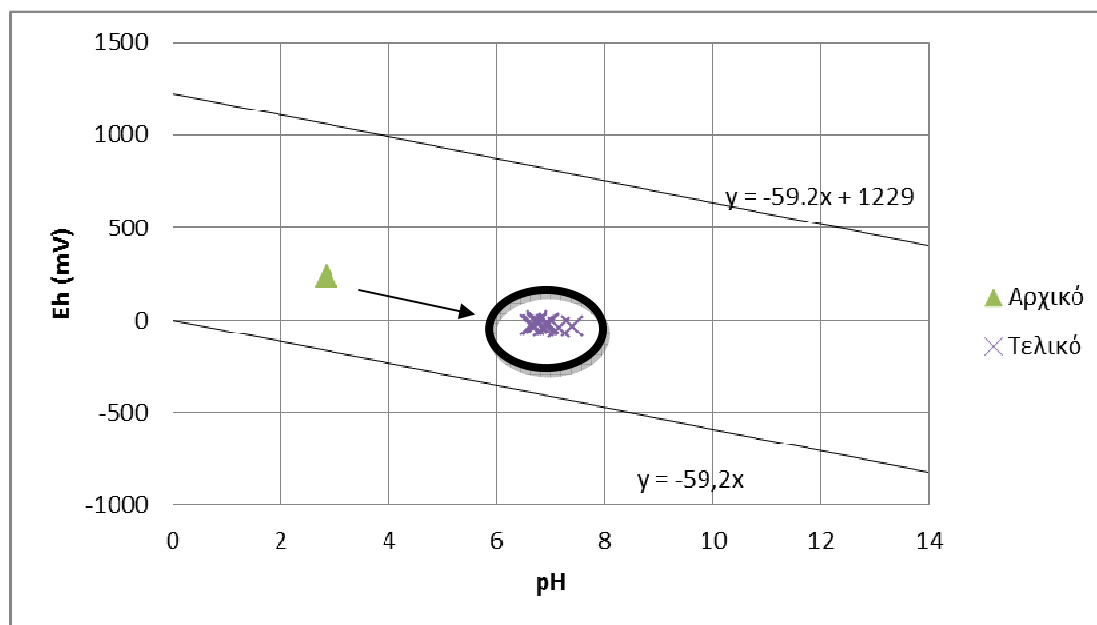
Οι μετρήσεις των φυσικοχημικών ιδιοτήτων των διαλυμάτων, έγιναν με τη χρήση του ηλεκτρονικού πολύμετρου Eutech PCD 650 του Εργαστηρίου Οικονομικής Γεωλογίας – Γεωχημείας με βαθμονόμηση δύο σημείων pH 4 και 7. Τα θειικά ιόντα προσδιορίστηκαν με τη μέθοδο φασματοφωτομετρίας Hach DR4000 με τη μέθοδο 8051 όπως αυτή περιγράφεται στο εγχειρίδιο χρήσης του.

Στην πλειονότητα των δειγμάτων, το pH έφτασε στην τιμή 7, ενώ σε κάποια άλλα την πλησίασε αρκετά, γεγονός που καθιστά το πείραμα επιτυχές (Πίν. 16). Σε όλα τα υλικά - όπως φαίνεται από τα αποτελέσματα - έχουμε σημαντική αύξηση του pH κατά 4 – 5 μονάδες. Εξαιρέση αποτελεί η υδράσβεστος, όπου η δοσολογία της αποδείχθηκε να είναι υπεραρκετή. Παρ' ότι είχαμε όμως αύξηση του pH, τα υλικά δεν κατάφεραν να δεσμεύσουν τις ρίζες θεικών που υπήρχαν στο διάλυμα, αλλά στην προκειμένη περίπτωση δεν αποτελούσε κύριο στόχο της δοκιμής. Όσον αφορά τον χρόνο ανάδευσης, στα περισσότερα δείγματα παρατηρήθηκε μια αύξηση του pH κατά 0.1 – 0.2 μονάδες, ενώ σε δύο δείγματα παρέμεινε σχεδόν αμετάβλητο με την πάροδο του χρόνου. Στην περίπτωση της υδρασβέστου, το πείραμα δεν τελέστηκε για 6 ώρες ανάδευσης, δεδομένων των ωριαίων μετρήσεων που ξεπέρασαν κατά πολύ την τιμή του pH που είχαμε θέσει ως στόχο. Η ελάχιστη μεταβολή στην τιμή του pH σε σχέση με το χρόνο ανάδευσης, καθιστούν την εξάωρη παραμονή των δειγμάτων στη τράπεζα ανάδευσης, άνευ ουσίας. Στη μεγάλη κλίμακα το πείραμα παραμένει στις δεξαμενές και αναδεύεται με το αντιδραστήριο, μέχρις ότου φτάσει το pH στα επιθυμητά όρια. Το δυναμικό οξειδοαναγωγής της όξινης απορροής έτεινε προς ελαφρώς οξειδωτικό, ενώ μετά τις δοκιμές εξουδετέρωσης έχει μετακινηθεί προς ελαφρά αναγωγικές συνθήκες.

Διεργασίες υπεργενετικής αλλοίωσης συμπαγούς θειούχου μεταλλοφορίας Cu – FeS₂ και μεταλλευτικών αποβλήτων του ανενεργού μεταλλείου Μαθιάτη της Κύπρου και επιπτώσεις στο περιβάλλον: αναζήτηση μεθόδου αντιμετώπισης του προβλήματος της όξινης απορροής

Υλικό	Κοκκομετρία (μm)	Χρόνος Ανάδευσης (h)	pH	Eh (mV)	TDS (ppb)	Θερμοκρασία (°C)	SO ₄ (ppm)
MTW	-	-	2,8	235,40	7,7	22,2	4769
Λατούρος	-150	1	6,7	-20,60	7,4	17,3	4770
Λατούρος	-150	6	6,6	-29,05	7,4	20,4	4779
Λατούρος	-300	1	6,8	-6,35	7,5	21,5	4785
Λατούρος	-300	6	6,9	-24,35	7,4	20,8	4815
Μιτσερό	-150	1	7,1	-41,00	7,6	16,9	4370
Μιτσερό	-150	6	7,4	-35,50	7,4	19,6	4650
Μιτσερό	-300	1	7,0	-23,65	7,4	18,1	4785
Μιτσερό	-300	6	6,9	-34,00	7,3	20,5	5535
Καός	-150	1	6,8	-25,05	7,7	21,4	5375
Καός	-150	6	6,9	-26,30	7,8	23,0	5495
Καός	-300	1	7,0	-17,95	7,7	20,0	5310
Καός	-300	6	7,1	-41,05	7,7	20,5	5090
Υδράσβεστος	-150	1	12,8	15,10	-	-	3895

Πίν. 16: Αποτελέσματα δοκιμών εξουδετέρωσης



Εικ. 33: Η μεταβολή του Eh – pH του όξινου νερού της λίμνης μετά τις δοκιμές εξουδετέρωσης σε σχέση με τα πεδία σταθερότητας του νερού

Η αλλαγή της κοκκομετρίας του υλικού εξουδετέρωσης, απέδωσε όντως τα αναμενόμενα αποτελέσματα. Σε όλες τις δοκιμές με μικρότερη κοκκομετρία υλικών,

Διεργασίες υπεργενετικής αλλοίωσης συμπαγούς θειούχου μεταλλοφορίας Cu – FeS₂ και μεταλλευτικών αποβλήτων του ανενεργού μεταλλείου Μαθιάτη της Κύπρου και επιπτώσεις στο περιβάλλον: αναζήτηση μεθόδου αντιμετώπισης του προβλήματος της όξινης απορροής

είχαμε την περαιτέρω αύξηση του pH σε σχέση με τα αντίστοιχα μεγαλύτερης κοκκομετρίας. Εξαίρεση αποτελεί το δείγμα από την περιοχή του Λατούρου, που παρουσίασε χαμηλότερο pH με τη μικρότερη κοκκομετρία. Τα τρία υλικά – παραπροϊόντα λατομίας – μπορούν εύκολα μέσω λειοτριβήσεως να φτάσουν σε ένα ικανοποιητικό μέγεθος κόκκου που θα επιτύγχανε τη βέλτιστη απόδοση του υλικού εξουδετέρωσης με ελάχιστο επιπρόσθετο κόστος.

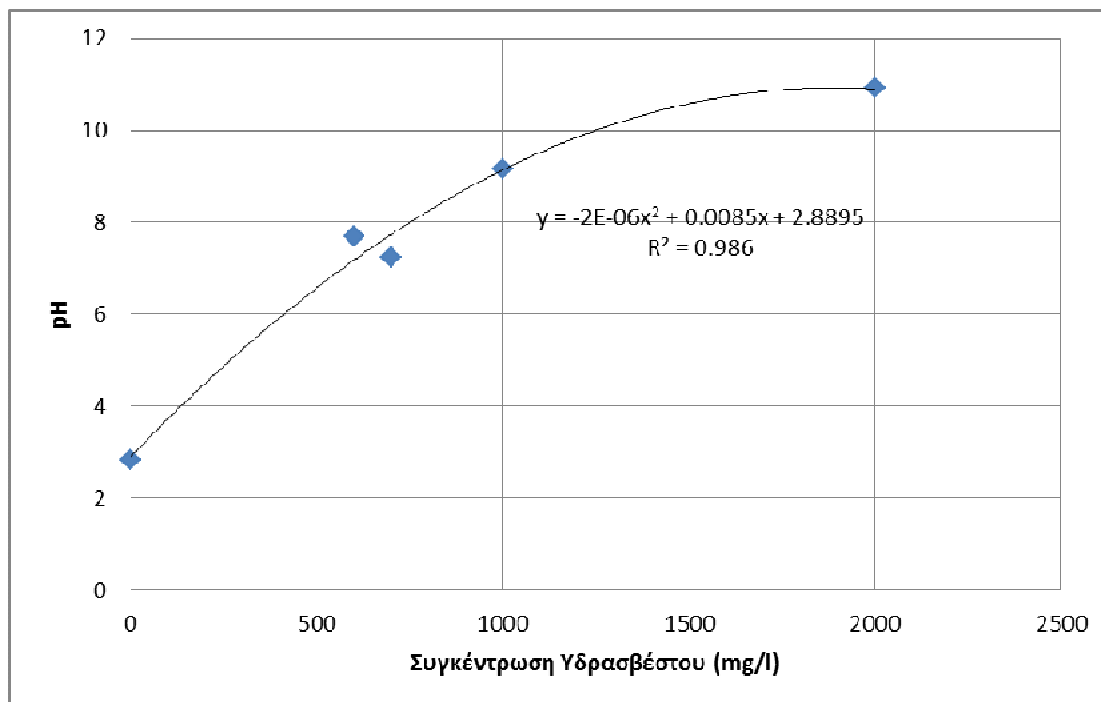
Το δυναμικό εξουδετέρωσης του κάθε υλικού φαίνεται στο τελικό pH το οποίο έφτασαν τα διαλύματα στο τέλος του πειράματος (Εικ. 33). Όπως φαίνεται ξεκάθαρα, τα καλύτερα αποτελέσματα εμφανίζει το υλικό από την περιοχή του Μιτσερού σε όλες τις κατηγορίες κοκκομετρίας και χρόνου ανάδευσης, με εξαίρεση τη δοκιμή της εξάωρης ανάδευσης σε υλικό κοκκομετρίας -300 μm. Όπως όμως αναπτύξαμε πιο πάνω, η εξάωρη ανάδευση είναι χρονοβόρα και δαπανηρή οπότε δεν λαμβάνεται ούτως ή άλλως υπόψη.

Η αποτελεσματικότητα της υδρασβέστου δεν μπορεί να εκφραστεί με τα ως άνω αποτελέσματα, οπότε και ακολούθησε μια δεύτερη σειρά πειραμάτων. Έχοντας ως μόνο υλικό εξουδετέρωσης την υδράσβεστο δοκιμάστηκε η μεταβολή του pH του νερού σε σχέση τη συγκέντρωσή της. Το πρωτόκολλο που ακολουθήθηκε συμβαδίζει με αυτό του πρώτου πειράματος και περιγράφεται στο Πείραμα 2 (Παράρτημα 1). Ως πρωταρχικός στόχος τέθηκε η εύρεση της βέλτιστης συγκέντρωσης υδρασβέστου στο διάλυμα, ώστε να έχουμε αύξηση του pH σε τιμές 7 – 9 και ως επακόλουθο τη μείωση της συγκέντρωσης των βαρέων μετάλλων και τη δημιουργία της καμπύλης «τελικό pH – συγκέντρωση υδρασβέστου». Η μόνη μεταβλητή στο πείραμα ήταν η ποσότητα υδρασβέστου που χρησιμοποιήθηκε για την εξουδετέρωση της οποίας η επιλογή της τιμής έγινε καθαρά με εμπειρικούς τρόπους χωρίς να ακολουθηθεί κάποια συγκεκριμένη μεθοδολογία.

Συγκέντρωση Υδρασβέστου (g/l)	pH	Θερμοκρασία (°C)
	Αρχική τιμή 2,84	22,2
0.6	7,7	18
0.7	7,3	18
1	9,2	17
2	10,9	17

Πίν. 18: Αποτελέσματα πειράματος εξουδετέρωσης pH – συγκέντρωσης υδρασβέστου

Διεργασίες υπεργενετικής αλλοίωσης συμπαγούς θειούχου μεταλλοφορίας Cu – FeS₂ και μεταλλευτικών αποβλήτων του ανενεργού μεταλλείου Μαθιάτη της Κύπρου και επιπτώσεις στο περιβάλλον: αναζήτηση μεθόδου αντιμετώπισης του προβλήματος της όξινης απορροής



Εικ. 34. Γραφική παράσταση pH – συγκέντρωσης υδρασβέστου

Τα αποτελέσματα της δοκιμής όπως παρουσιάζονται στον Πίνακά 18 και την γραφική παράσταση στην Εικόνα 34 υποδεικνύουν μία πιθανώς πολυωνυμική συσχέτιση pH και συγκέντρωσης υδρασβέστου. Ο πιθανότερος παράγοντας σφάλματος στην προκειμένη πειραματική διάταξη, είναι ένα φαινόμενο που παρουσιάζει η υδράσβεστος όταν χρησιμοποιείται ως υλικό εξουδετέρωσης της όξινης απορροής με υψηλή περιεκτικότητα σε σίδηρο. Η επαφή των δύο ουσιών προκαλεί, αν και με βραδείς ρυθμούς, τη δημιουργία ενός αδιαπέρατου φλοιού υδροξειδίων του σιδήρου, εγκλωβίζοντας εντός του, ποσότητα υδρασβέστου που παραμένει ανενεργή (Maree et al., 1992). Η επικάλυψη δεν επιτρέπει στην υδράσβεστο να δράσει στο μέγιστο με επακόλουθο την μερική αύξηση του pH, εάν το διάλυμα δεν αναδευτεί καλά. Δεδομένου του στόχου που θέσαμε, η βέλτιστη συγκέντρωση της υδρασβέστου είναι μεταξύ 700 και 800 mg/l. Προς εξοικονόμηση χρόνου και υλικού η συγκέντρωση που επιλέχθηκε ως βέλτιστη σε περαιτέρω πειράματα ήταν η 700 mg/l.

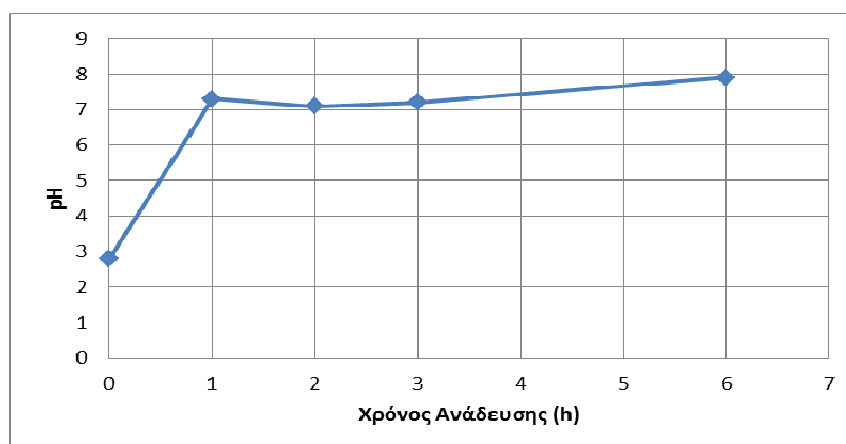
Η τελευταία παράμετρος που κληθήκαμε να διερευνήσουμε και να κατασκευάσουμε διάγραμμα, ήταν η επίδραση του χρόνου ανάδευσης. Έχοντας δηλαδή σταθερή την ποσότητα υδρασβέστου που προστίθεται στην όξινη απορροή, να παρατηρηθεί η μεταβολή του pH σε σχέση με το χρόνο. Σαν επιπλέον στοιχείο,

Διεργασίες υπεργενετικής αλλοίωσης συμπαγούς θειούχου μεταλλοφορίας Cu – FeS₂ και μεταλλευτικών αποβλήτων του ανενεργού μεταλλείου Μαθιάτη της Κύπρου και επιπτώσεις στο περιβάλλον: αναζήτηση μεθόδου αντιμετώπισης του προβλήματος της όξινης απορροής

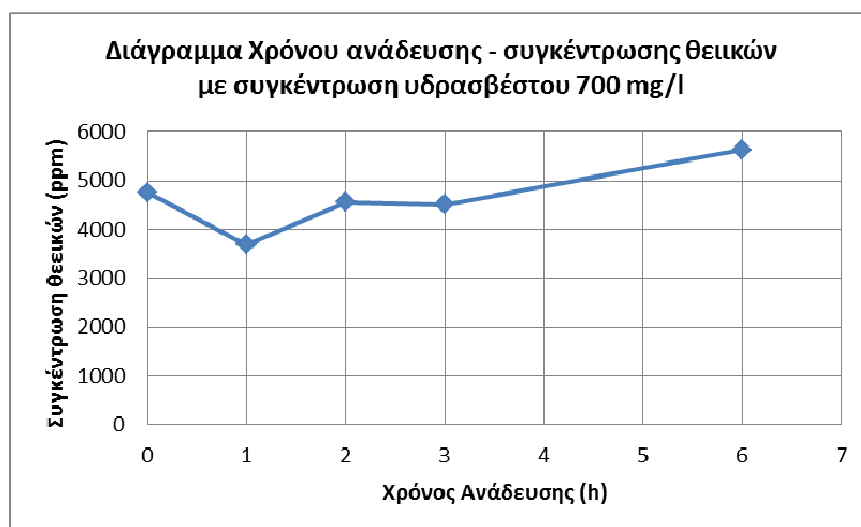
όπως και στα προηγούμενα πειράματα, έγινε μέτρηση των θεικών και βαρέων μετάλλων στο τελικό διάλυμα. Η διαδικασία περιγράφεται στο Πείραμα 3, Παράρτημα 1.

Χρόνος Ανάδευσης (h)	pH	Θ (°C)	SO ₄ ⁻² (ppm)
	Αρχική Τιμή 2,8	17	4764
1	7,3	17	3685
2	7,1	17	4560
3	7,2	18	4520
6	7,9	18	5635

Πίν 19. Σχέση pH – χρόνου ανάδευσης κατά τις δοκιμές εξουδετέρωσης του όξινου νερού της λίμνης



Εικ. 35: Διάγραμμα μεταβολής pH σε σχέση με τον χρόνο ανάδευσης με σταθερή συγκέντρωση υδρασβέστου 0.7 g/l



Εικ. 36: Διάγραμμα μεταβολής συγκέντρωσης θειικών προς χρόνο ανάδευσης με σταθερή συγκέντρωση υδρασβέστου 0.7 g/l

Διεργασίες υπεργενετικής αλλοίωσης συμπαγούς θειούχου μεταλλοφορίας Cu – FeS₂ και μεταλλευτικών αποβλήτων του ανενεργού μεταλλείου Μαθιάτη της Κύπρου και επιπτώσεις στο περιβάλλον: αναζήτηση μεθόδου αντιμετώπισης του προβλήματος της όξινης απορροής

Η καμπύλη του pH σημειώνει μια αύξουσα πορεία μέχρι τη μία ώρα, ύστερα μειώνεται μέχρι τις 3 ώρες ανάδευσης, για να επανέλθει και να ξεπεράσει την ωριαία τιμή στις 6 ώρες (Εικ. 35). Παρόμοια πορεία pH έδειξε και το αντίστοιχο πείραμα των Potgieter – Vermaak et. al (2006) για την εξουδετέρωση τεχνητής όξινης απορροής με τη χρήση ασβεστόλιθου. Η εξήγηση που έδωσαν ήταν ότι το δυναμικό εξουδετέρωσης σχετίζεται με την συγκέντρωση του σιδήρου στο διάλυμα (Maree et al., 1992). Οι ίδιοι περιγράφουν ένα πρώτο στάδιο, που έχει να κάνει με την εξουδετέρωση του θειικού οξέως και ένα, σχετικά πιο αργό, δεύτερο στάδιο που σχετίζεται με την δημιουργία ενός στρώματος υδροξειδίων του σιδηρού πάνω στους κόκκους του ασβεστόλιθου αποκλείοντας τους από περαιτέρω συμμετοχή στις αντιδράσεις.

Η πορεία της συγκέντρωσης των θεικών στο διάλυμα παρουσιάζει μία πτώση στη συγκέντρωση στη μία ώρα ανάδευσης, ενώ μετά ακολουθεί μια αύξουσα πορεία. Η ερμηνεία που δόθηκε για την καμπύλη του pH σε σχέση με τον χρόνο ανάδευσης, φαίνεται να επιβεβαιώνεται και από την καμπύλη συγκέντρωσης θεικών – χρόνου ανάδευσης.

Τέλος εξετάστηκε ως παράμετρος η συγκέντρωση των βαρέων μετάλλων στα διαλύματα μετά τις δοκιμές εξουδετέρωσης. Όπως αναφέραμε στην αρχή του κεφαλαίου, ο σημαντικότερος παράγοντας για την παραμονή των μετάλλων σε αιώρηση στο διάλυμα είναι το pH. Οι μετρήσεις των συγκεντρώσεων των βαρέων μετάλλων πραγματοποιήθηκαν στην Ατομική Απορρόφηση με τη χρήση φλόγας. Στους Πίνακες 20, 21, 22 και 23 προβάλλονται οι συγκεντρώσεις στοιχείων για όλα τα διαλύματα της υδρασβέστου, οι ποσοστιαίες μειώσεις των μετάλλων και η σχέση τους με τα ελληνικά και ξένα όρια αντίστοιχα.

Τα όρια που χρησιμοποιήθηκαν για τον ποιοτικό έλεγχο των νερών, όσον αφορά την ανθρώπινη κατανάλωση, είναι της ΚΥΑ Υ2/2600/2001 «Ποιότητα του νερού ανθρώπινης κατανάλωσης, σε συμμόρφωση προς την οδηγία 98/83/ΕΚ του Συμβουλίου της Ευρωπαϊκής Ένωσης της 3ης Νοεμβρίου 1998» και της Environmental Protection Agency των Η.Π.Α., ενώ για την αρδευτική χρήση Guide Values and Quality Standards used in the Netherlands for Assessing Soil and Water Contamination by Heavy Metals (1991) του Netherlands Ministry of Housing , Physical Planning and Environment και η Κ.Υ.Α. 39626/2208/Ε130/2009 (ΦΕΚ Β'/2075/25-9-2009) με τροποποίηση από την Υ.Α. 1811 (ΦΕΚ Β'/3322/30-12-2011) του Υ.Π.Ε.Κ.Α.

Σε γενικές γραμμές έχουμε σημαντική μείωση των μετάλλων στο διάλυμα. Ακόμα όμως υπάρχουν περιπτώσεις όπου οι συγκεντρώσεις τους είναι μεγαλύτερες των

Διεργασίες υπεργενετικής αλλοίωσης συμπαγούς θειούχου μεταλλοφορίας Cu – FeS₂ και μεταλλευτικών αποβλήτων του ανενεργού μεταλλείου Μαθιάτη της Κύπρου και επιπτώσεις στο περιβάλλον: αναζήτηση μεθόδου αντιμετώπισης του προβλήματος της όξινης απορροής

επιτρεπτών ορίων. Η αρχική συγκέντρωση του καδμίου ήταν πολύ χαμηλή, της τάξης του 0.04 ppm και με την εξουδετέρωση είχαμε περεταίρω μείωση του στο διάλυμα σε τιμές 0.02 ppm. Η μείωση του δηλαδή αγγίζει το 50% επί του αρχικού, όμως ακόμα βρίσκεται σε τιμές μεγαλύτερες από τις επιτρεπτές σε όλες τις κατηγορίες χρήσης ύδατος, με εξαίρεση των δύο δειγμάτων από το Μιτσερό και το Καός που ανιχνεύτηκε συγκέντρωση ίση με το όριο. Το διάγραμμα της Εικόνας 32 δείχνει ότι το βέλτιστο pH για την καθίζηση του καδμίου είναι το 11, γεγονός που καθιστά σχεδόν αδύνατη τη καθίζηση του. Ίδια πορεία ακολουθεί και το κοβάλτιο, με αρχική συγκέντρωση 0,4 ppm και πτώση ~45% επίσης πάνω από τα επιτρεπτά όρια στην εγχώρια και ξένη νομοθεσία για πάσης χρήσεως νερό. Ο χαλκός, ο σίδηρος και ο ψευδάργυρος, ενώ εμφανίζονται σε σημαντικά υψηλές περιεκτικότητες στο διάλυμα, μετά την εξουδετέρωση φαίνεται να καθιζάνουν και να απομακρύνονται από το διάλυμα κατά 99%, 99.8% και 94% αντίστοιχα. Για τον χαλκό και το σίδηρο οι μέγιστες επιτρεπόμενες συγκεντρώσεις είναι υψηλές. Συνεπώς όλα τα δείγματα έχουν χαμηλότερες τιμές. Δεν ισχύει όμως το ίδιο για τον ψευδάργυρο, όπου στις δοκιμές της υδρασβέστου, παρατηρούμε σχετικά υψηλότερες τιμές από αυτές των αδρανών. Στην περίπτωση των αδρανών ο ψευδάργυρος είναι κάτω από τα επιτρεπτά όρια σε όλες τις περιπτώσεις, εν αντιθέσει με της υδρασβέστου που μόνο με τα όρια της EPA έχουν αποδεκτή τιμή. Περιθώρια για μεγαλύτερη καθίζηση στον χαλκό, σίδηρο και ψευδάργυρο υπάρχουν, αφού το βέλτιστο pH για την απομάκρυνσή τους είναι κοντά στο 10, οπότε μια αύξηση στην τιμή του θα έδινε ακόμα καλύτερα αποτελέσματα. Ένα από τα προβλήματα που προκύπτει στην εξουδετέρωση της όξινης απορροής, είναι οι αμετάβλητες συγκεντρώσεις μαγγανίου πριν και μετά τη διαδικασία εξουδετέρωσης. Αντίστοιχο πρόβλημα εμφανίστηκε και στην παρούσα περίπτωση, αφού το μαγγάνιο από αρχική συγκέντρωση 14,12 ppm έπεσε μόλις στα 7 ppm κατά μέσο όρο, τιμή αρκετά μεγαλύτερη από αυτή των ορίων. Η λύση για την απομάκρυνση του μαγγανίου από το νερό μπορεί να δοθεί με τη χρήση βακτηρίων ή άλλων μικροοργανισμών που δρουν ως καταλύτες σε αντιδράσεις για την καθίζηση του μετάλλου. Το αρσενικό, δεν αποτέλεσε ιδιαίτερο πρόβλημα στο διάλυμα, αφού η συγκέντρωσή του εξ αρχής ήταν κάτω από τα θεσμοθετημένα όρια. Τέλος, το νικέλιο φαίνεται να έχει το μικρότερο ποσοστό απομάκρυνσης από το νερό, μόλις 43% κατά μέσο όρο, με αρχική συγκέντρωση τα 0,16 ppm. Παρόλα αυτά, βρίσκεται κάτω από

Διεργασίες υπεργενετικής αλλοίωσης συμπαγούς θειούχου μεταλλοφορίας Cu – FeS₂ και μεταλλευτικών αποβλήτων του ανενεργού μεταλλείου Μαθιάτη της Κύπρου και επιπτώσεις στο περιβάλλον: αναζήτηση μεθόδου αντιμετώπισης του προβλήματος της όξινης απορροής

τα όρια νερού άρδευσης του ολλανδικού νόμου και πάνω από τα όρια της ελληνικής νομοθεσίας.

Η νομοθεσία για την συγκέντρωση των θεικών, θέτει ως όρια για επαναχρησιμοποίηση του σε ύδρευση, άρδευση ή βιομηχανική χρήση τα 250 ppm. Στη περίπτωση των νερών από το μεταλλείο του Μαθιάτη, οι μετρηθείσες τιμές υπερβαίνουν κατά πολύ τις οριακές.

Όσον αφορά τα όρια που θέσαμε θα πρέπει να ληφθεί υπ' όψιν ότι για την θέσπιση των ορίων παίζει σημαντικό ρόλο η γεωλογία και κατ' επέκταση το γεωχημικό κατώφλιο κάθε στοιχείου. Το οφιολιθικό σύμπλεγμα της Κύπρου, προφανώς διαδραματίζει καθοριστικό ρόλο στην ποιότητα των υδροφόρων οριζόντων που αναπτύσσονται εντός του. Ως εκ τούτου, εάν θεσπιστεί νομός για τις συγκεντρώσεις των μετάλλων στο νερό ύδρευσης και άρδευσης, θα πρέπει να συνυπολογιστεί και η απόληψη στοιχείων του νερού από το σύμπλεγμα.

Οι παράγοντες που ελήφθησαν υπόψη για την αξιολόγηση των υλικών εξουδετέρωσης, όπως προαναφέραμε, ήταν κυρίως η τιμή του pH, το κόστος και οι εν δυνάμει κίνδυνοι για την ανθρώπινη ζωή. Όσον αφορά την πρώτη κατηγορία, τα καλύτερα αποτελέσματα στο pH τα είχαμε με τη χρήση της υδρασβέστου στις έξι ώρες ανάδευσης και δεύτερη έρχεται η δοκιμή με την χρήση του υλικού από το λατομείο του Μιτσερού σε κοκκομετρία -150 μm επίσης στις έξι ώρες ανάδευσης ενώ στα βαρέα μέταλλα καλύτερα αποτελέσματα γενικά πήραμε από το Μιτσερό. Ακόμα ένα θετικό στοιχείο για τα αδρανή της περιοχής του Μιτσερού είναι ότι πρόκειται για την παιπάλη του λατομείου της, οπότε και κατατάσσεται ως παραπροϊόν της λατομικής δραστηριότητας. Τέλος, όλα τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν για τα πειράματα δεν εγκυμονούν κανένα κίνδυνο για την ανθρώπινη υγεία, συνεπώς σε αυτή τη κατηγορία όλα τα υλικά είναι κατάλληλα.

Η σχέση ως προς την καταλληλότητα που προέκυψε από τις δοκιμές καθορίστηκε ως εξής:

**Υφαλογενής ασβεστόλιθος Μιτσερού > Υδράσβεστος Μιτσερού >
ασβεστιτικός ψαμμίτης Λατούρου > ασβεστόλιθος Καός**

Διεργασίες υπεργενετικής αλλοίωσης συμπαγούς θειούχου μεταλλοφορίας Cu – FeS₂ και μεταλλευτικών αποβλήτων του ανενεργού μεταλλείου Μαθιάτη της Κύπρου και επιπτώσεις στο περιβάλλον: αναζήτηση μεθόδου αντιμετώπισης του προβλήματος της όξινης απορροής

Περιοχή Υλικού	Κοκκομετρία υλικού (μm)	Χρόνος Ανάδευσης (h)	Συγκέντρωση υλικού εξουδετέρωσης (g/l)	pH	As (ppm)	Cd (ppm)	Co (ppm)	Cu (ppm)	Fe (ppm)	Mn (ppm)	Ni (ppm)	Zn (ppm)	Cr (ppm)
-	-	-	-	2,8	<0,01	0,04	0,40	3,82	46,17	14,12	0,16	31,33	0,05
Καός	150	6	100	6,9		0,01	0,28	0,04	0,09	5,98	0,13	1,25	0,045
Λατούρος	300	6	100	6,9		0,02	0,16	0,04	0,16	6,83	0,08	0,61	0,045
Μιτσερό	150	6	100	7,4	<0,01	0,01	0,18	0,04	0,11	4,28	0,06	0,53	<0,05
Υδράσβεστος	-	1	0,7	7,3		0,02	0,22	0,04	0,04	7,83	0,07	2,86	<0,05
Υδράσβεστος	-	2	0,7	7,1		0,03	0,26	0,04	0,11	8,27	0,10	2,63	<0,05
Υδράσβεστος	-	3	0,7	7,2		0,03	0,25	0,03	0,08	8,23	0,09	2,62	<0,05
Υδράσβεστος	-	6	0,7	7,9	<0,01	0,03	0,23	0,03	0,06	7,75	0,10	2,85	<0,05

Πίν. 20: Αποτελέσματα συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων

Περιοχή Υλικού	Κοκκομετρία υλικού (μm)	Χρόνος Ανάδευσης (h)	Συγκέντρωση υλικού εξουδετέρωσης (g/l)	As % μείωση	Cd % μείωση	Co % μείωση	Cu % μείωση	Fe % μείωση	Mn % μείωση	Ni % μείωση	Zn % μείωση
Αρχική Σύσταση	-	-	-	<0,01	0,04	0,40	3,82	46,17	14,12	0,16	31,33
Καός	150	6	100	-	76,00	31,25	98,95	99,82	57,64	16,13	96,03
Λατούρος	300	6	100	-	64,00	61,25	99,08	99,65	51,65	48,39	98,07
Μιτσερό	150	6	100	-	76,00	56,25	98,95	99,76	69,72	61,29	98,31
Υδράσβεστος	-	1	0,7	-	52,00	46,25	99,08	99,92	44,57	58,06	90,89
Υδράσβεστος	-	2	0,7	-	28,00	35,00	98,95	99,77	41,42	38,71	91,61
Υδράσβεστος	-	3	0,7	-	28,00	37,50	99,21	99,84	41,70	41,94	91,65
Υδράσβεστος	-	6	0,7	-	28,00	42,50	99,21	99,88	45,14	38,71	90,92
M.O	-	-	-	-	50,29	44,29	99,06	99,81	50,26	43,32	93,92

Πίν. 21: Ποσοστιαίες μεταβολές συγκέντρωσης στοιχείων (σε πράσινο κελί είναι οι βέλτιστες ποσοστιαίες μειώσεις)

Διεργασίες υπεργενετικής αλλοίωσης συμπαγούς θειούχου μεταλλοφορίας Cu – FeS₂ και μεταλλευτικών αποβλήτων του ανενεργού μεταλλείου Μαθιάτη της Κύπρου και επιπτώσεις στο περιβάλλον: αναζήτηση μεθόδου αντιμετώπισης του προβλήματος της όξινης απορροής

Περιοχή Υλικού	Κοκκομετρία υλικού (μm)	Χρόνος Ανάδευσης (h)	Συγκέντρωση υλικού εξουδετέρωσης (g/l)	pH	As (ppm)	Cd (ppm)	Cr (ppm)	Co (ppm)	Cu (ppm)	Fe (ppm)	Mn (ppm)	Ni (ppm)	Zn (ppm)
Πόσιμο Νερό ⁽¹⁾	-	-	-	6,5 - 9,5	0,01	0,005	0,05	0,05	0,2	3,0	0,2	0,02	2,0
Καός	150	6	100	6,94	-	0,01	0,045	0,28	0,04	0,09	5,98	0,13	1,25
Λατούρος	300	6	100	6,92	-	0,02	0,045	0,16	0,04	0,16	6,83	0,08	0,61
Μιτσερό	150	6	100	7,4	<0,01	0,01	<0,05	0,18	0,04	0,11	4,28	0,06	0,53
Υδράσβεστος	-	1	0,7	7,3	-	0,02	<0,05	0,22	0,04	0,04	7,83	0,07	2,86
Υδράσβεστος	-	2	0,7	7,1	-	0,03	<0,05	0,26	0,04	0,11	8,27	0,10	2,63
Υδράσβεστος	-	3	0,7	7,2	-	0,03	<0,05	0,25	0,03	0,08	8,23	0,09	2,62
Υδράσβεστος	-	6	0,7	7,9	<0,01	0,03	<0,05	0,23	0,03	0,06	7,75	0,10	2,85
EPA ⁽²⁾ (πόσιμο νερό)	-	-	-	6,5 - 8,5	0,01	0,005	0,1	-	1,30	0,30	0,05	-	5
Καός	150	6	100	6,94	-	0,01	0,045	0,28	0,04	0,09	5,98	0,13	1,25
Λατούρος	300	6	100	6,92	-	0,02	0,045	0,16	0,04	0,16	6,83	0,08	0,61
Μιτσερό	150	6	100	7,4	<0,01	0,01	<0,05	0,18	0,04	0,11	4,28	0,06	0,53
Υδράσβεστος	-	1	0,7	7,3	-	0,02	<0,05	0,22	0,04	0,04	7,83	0,07	2,86
Υδράσβεστος	-	2	0,7	7,1	-	0,03	<0,05	0,26	0,04	0,11	8,27	0,10	2,63
Υδράσβεστος	-	3	0,7	7,2	-	0,03	<0,05	0,25	0,03	0,08	8,23	0,09	2,62
Υδράσβεστος	-	6	0,7	7,9	<0,01	0,03	<0,05	0,23	0,03	0,06	7,75	0,10	2,85

Πίν. 22: Συγκέντρωση μετάλλων στο νερό μετά τις δοκιμές εξουδετέρωσης σε σχέση με τα επιτρεπτά όρια

⁽¹⁾: ΚΥΑ Υ2/2600/2001

⁽²⁾: <http://water.epa.gov/drink/contaminants/index.cfm>

Διεργασίες υπεργενετικής αλλοίωσης συμπαγούς θειούχου μεταλλοφορίας Cu – FeS₂ και μεταλλευτικών αποβλήτων του ανενεργού μεταλλείου Μαθιάτη της Κύπρου και επιπτώσεις στο περιβάλλον: αναζήτηση μεθόδου αντιμετώπισης του προβλήματος της όξινης απορροής

Περιοχή Υλικού	Κοκκομετρία υλικού (μm)	Χρόνος Ανάδευσης (h)	Συγκέντρωση υλικού εξουδετέρωσης (g/l)	pH	As (ppm)	Cd (ppm)	Co (ppm)	Cr (ppm)	Cu (ppm)	Fe (ppm)	Mn (ppm)	Ni (ppm)	Zn (ppm)
Βιομηχανική και Γεωργική Χρήση ^(1,2)	-	-	-	6,5 - 9,5	0,01	0,005	0,05	0,05	0,2	3,0	0,2	0,02	2,0
Καός	150	6	100	6,94		0,01	0,28	0,045	0,04	0,09	5,98	0,13	1,25
Λατούρος	300	6	100	6,92		0,02	0,16	0,045	0,04	0,16	6,83	0,08	0,61
Μιτσερό	150	6	100	7,4	<0.01	0,01	0,18	<0,05	0,04	0,11	4,28	0,06	0,53
Υδράσβεστος	-	1	0.7	7,3		0,02	0,22	<0,05	0,04	0,04	7,83	0,07	2,86
Υδράσβεστος	-	2	0.7	7,1		0,03	0,26	<0,05	0,04	0,11	8,27	0,10	2,63
Υδράσβεστος	-	3	0.7	7,2		0,03	0,25	<0,05	0,03	0,08	8,23	0,09	2,62
Υδράσβεστος	-	6	0.7	7,9	<0.01	0,03	0,23	<0,05	0,03	0,06	7,75	0,10	2,85
Αρδευτική χρήση	-	-	-	-		0,01 ⁽³⁾	0,05 ⁽³⁾	-	0,2 ⁽³⁾	0,2 ⁽³⁾	0,2 ⁽³⁾	0,2 ⁽³⁾	2 ⁽³⁾
Καός	150	6	100	6,94		0,01	0,28	0,045	0,04	0,09	5,98	0,13	1,25
Λατούρος	300	6	100	6,92		0,02	0,16	0,045	0,04	0,16	6,83	0,08	0,61
Μιτσερό	150	6	100	7,4	<0.01	0,01	0,18	<0,05	0,04	0,11	4,28	0,06	0,53
Υδράσβεστος	-	1	0.7	7,3		0,02	0,22	<0,05	0,04	0,04	7,83	0,07	2,86
Υδράσβεστος	-	2	0.7	7,1		0,03	0,26	<0,05	0,04	0,11	8,27	0,10	2,63
Υδράσβεστος	-	3	0.7	7,2		0,03	0,25	<0,05	0,03	0,08	8,23	0,09	2,62
Υδράσβεστος	-	6	0.7	7,9	<0.01	0,03	0,23	<0,05	0,03	0,06	7,75	0,10	2,85
	: Συγκέντρωση ανώτερη του επιτρεπόμενου ορίου						: Συγκέντρωση κατώτερη του επιτρεπόμενου ορίου						

Πίν. 23: Συγκέντρωση μετάλλων στο νερό μετά τις δοκιμές εξουδετέρωσης σε σχέση με τα επιτρεπτά όρια

⁽¹⁾: ΚΥΑ 39626/2208/Ε130/2009 (ΦΕΚ Β'/25-9-2009)

⁽²⁾: Υ.Α. 1811 (ΦΕΚ Β'/30-12-2011)

⁽³⁾: Netherlands Ministry of Housing , Physical Planning and Environment, (1991). Guide Values and Quality Standards used in the Netherlands for Assessing Soil and Water Contamination by Heavy Metals.

8. Συμπεράσματα – Προτάσεις

Η μεταλλοφορία του κοιτάσματος Μαθιάτη εντάσσεται στην κατηγορία των συμπαγών θειούχων τύπου Κύπρου. Αποτελείται κυρίως από σιδηροπυρίτη με πολύ μικρή συμμετοχή χαλκοπυρίτη, μαρκασίτη και σφαλερίτη. Η μελέτη των διεργασιών επί του μεταλλεύματος και των μεταλλευτικών αποβλήτων έδειξε τα ακόλουθα:

1. Η όξινη απορροή στο μεταλλείο οφείλεται σε υπεργενετικές διεργασίες, αφ' ενός μεν, σε βάρος του υπολοίπου του μεταλλεύματος, αφ' ετέρου δε, σε βάρος των σωρών μεταλλευτικών αποβλήτων που έχουν αποθεθεί στο Βόρειο τομέα του μεταλλείου.

2. Η ορυκτολογία που παρουσιάζουν οι μεταλλευτικοί σωροί, αποτελεί μίγμα πετρογενετικών ορυκτών, μεταλλικών ορυκτών και ορυκτών εξαλλοίωσης με κύριες φάσεις πλαγιόκλαστα, γύψο, σιδηροπυρίτη, γιαιοσίτη, ζεόλιθους, αιματίτη και αργιλικά ορυκτά από την ομάδα του σμηκτίτη.

3. Τα υπεργενετικά ορυκτά με μορφή επανθημάτων είναι κυρίως θειικά άλατα του ασβεστίου και του μαγνησίου, με κύριους αντιπροσώπους την γύψο και τον εξαϋδρίτη. Αντίθετα, τα επανθήματα στην περιοχή των μεταλλευτικών αποβλήτων περιέχουν και σημαντικά ποσοστά θειικών αλάτων του σιδήρου. Μία εκτίμηση της σειράς κρυστάλλωσης των θειικών αλάτων που βρέθηκαν στην περιοχή μελέτης είναι:

‘σζομολνοκίτης → ροεμερίτης → κοκουιμίτης → κοπιαπίτης → εξαϋδρίτης → πενταϋδρίτης → σταρκαΐτης → πικερινγκίτης’

4. Από την ορυκτολογική και χημική έρευνα αντιπροσωπευτικών δειγμάτων των μεταλλευτικών αποβλήτων αποδεικνύεται ότι τα απόβλητα αυτά δεν μπορούν να ταξινομηθούν στην κατηγορία των αδρανών, σύμφωνα με την κείμενη νομοθεσία. Οι εργαστηριακοί έλεγχοι έδειξαν υψηλό δυναμικό παραγωγής οξύτητας. Συνεπώς, η Εγκατάσταση Μεταλλευτικών Αποβλήτων Μαθιάτη εντάσσεται στην κατηγορία Α.

5. Με βάση τον χημισμό του, το νερό της λίμνης έχει υψηλή οξύτητα με υψηλές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων. Λαμβάνοντας υπόψη υδροχημικά δεδομένα νερών υδροληπτικών έργων της γύρω περιοχής αποδεικνύεται ότι δεν υφίσταται ουσιαστική επικοινωνία με τους υδροφόρους ορίζοντες στην εγγύς περιοχή. Ως εκ τούτου, πρόκειται για τερματική λίμνη.

Διεργασίες υπεργενετικής αλλοίωσης συμπαγούς θειούχου μεταλλοφορίας Cu – FeS₂ και μεταλλευτικών αποβλήτων του ανενεργού μεταλλείου Μαθιάτη της Κύπρου και επιπτώσεις στο περιβάλλον: αναζήτηση μεθόδου αντιμετώπισης του προβλήματος της όξινης απορροής

6. Το ίζημα στην παράκτια περιοχή έχει κυρίως κλαστική και χημική προέλευση με πιθανή συμβολή βιοχημικών διεργασιών.

7. Από τις εργαστηριακές δομικές για την εξουδετέρωση των όξινων νερών προέκυψε ότι ο υφαλογενής ασβεστόλιθος του Μιτσερού είναι το πλέον κατάλληλο υλικό εξουδετέρωσης. Ως δεύτερη επιλογή κρίθηκε η υδράσβεστος με εξίσου καλά αποτελέσματα.

Με γνώμονα την εξασφάλιση ασφαλών και σταθερών συνθηκών, δύο είναι οι κύριοι παράγοντες που χρήζουν περαιτέρω μελέτης για την αποκατάσταση του μεταλλευτικού χώρου:

- Η δημιουργία ενός ολοκληρωμένου προφίλ των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών της του νερού της λίμνης με δειγματοληψία στο μεταλίμνιο και υπολίμνιο σε τακτά χρονικά διαστήματα εντός ενός υδρολογικού έτους και η δημιουργία σχεδίου διαχείρισης των υδάτων στο σύνολο του όγκου τους εντός της λίμνης.

- Διαμόρφωση του χώρου στον οποίο σήμερα είναι εκτεθειμένα τα μεταλλευτικά απόβλητα προς αποκατάσταση του φυσικού κάλους της περιοχής.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- Akcil, A., Koldas, S., 2006.** Acid mine drainage (AMD): Causes, treatment and case studies. *Journal of Cleaner Production*, 14, 1139-1145.
- Anonymous, 1972.** Penrose field conference on ophiolites. *Geotimes*, 17, 24– 25.
- Aubé, B., 2004.** The Science of Treating Acid Mine Drainage and Smelter Effluents. from: http://www.robertsongeoconsultants.com/rgc_enviromine/publicat/treatment%20science.pdf
- Azimi, G., Papangelakis, V. G., 2010.** The solubility of gypsum and anhydrite in simulated laterite pressure acid leach solutions up to 250°C. *Hydrometallurgy* Volume 102, 1–13.
- Bailey, W. R., Holdsworth, R. E., Swarbrick, R. E., 2000.** Kinematic history of a reactivated oceanic suture: the Mamonia Complex Suture Zone, SW Cyprus: *Journal of the Geological Society*, 157, 1107-1126.
- Bandy, M. C., 1938.** Mineralogy of three sulphate deposits of northern Chile. *American Mineralogist*, 23, 669–760.
- Baragar, W. R. A., Lambert, M. B., Baglow, N., Gibson, I. L., 1990.** The sheeted dyke zone in the Troodos Ophiolite, in Malpas, J., Moores, E. M., Panayiotou, A., and Xenophontos, C., eds., *Ophiolites; oceanic crustal analogues; proceedings of the symposium "Troodos 1987"*. Nicosia, Cyprus, Minist. Agric. and Nat. Resour., 37-51.
- Baragar, W. R. A., Lambert, M. B., Baglow, N., Gibson, I.L., 1987.** Sheeted dykes of the Troodos ophiolite, Cyprus, in Halls, H. C., and Fahrig, W. F., eds., *Mafic Dyke Swarms: Geological Association of Canada, Special Paper*, 34, 257-272.
- Barrie, C. T., Cathles, L. M., Erendi, A., 1999.** Finite element heat and fluid-flow computer simulations of a deep ultramafic sill model for the giant Kidd Creek volcanic-associated massive sulfide deposit, Abitibi subprovince: *Economic Geology Monograph* 10, 529–540.
- Barrón, V., Torrent, J., Greenwood, J. P., 2006.** Transformation of jarosite to hematite in simulated Martian brines. *Earth Planet. Sci. Lett.* 251, 380–385.
- Bettison - Varga, L., Varga, R. J., Schiffman, P., 1992.** Relation between ore-forming hydrothermal systems and extensional deformation in the Solea graben spreading center, Troodos ophiolite, Cyprus: *Geology (Boulder)*, 20, 11, 987-990.
- Bigham, J. M., 1994.** Mineralogy of ochre deposits formed by sulfide oxidation. In: Jambor, J.L., Blowes, D.W. (Eds.), *Environmental Geochemistry of Sulfide Mine-Wastes*, Mineral. Assoc. Can. Short Course, 22, 103– 132.
- Bigham, J. M., Nordstrom, D. K., 2000.** Iron and aluminum hydroxysulfates from acid sulfate waters. In: Alpers, C.N., Jambor, J.L., Nordstrom, D.K. (Eds.), *Sulfate Minerals—Crystallography, Geochemistry, and Environmental Significance*, *Rev. Mineral. Geochem.*, 40, 351– 403.

Διεργασίες υπεργενετικής αλλοίωσης συμπαγούς θειούχου μεταλλοφορίας Cu – FeS₂ και μεταλλευτικών αποβλήτων του ανενεργού μεταλλείου Μαθιάτη της Κύπρου και επιπτώσεις στο περιβάλλον: αναζήτηση μεθόδου αντιμετώπισης του προβλήματος της όξινης απορροής

- Bigham, J. M., Schwertmann, U., Traina, S. J., Winland, R. L., Wolf, M., 1996.** Schwertmannite and the chemical modelling of iron in acid sulfate waters. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 60, 2111–2121.
- Blais, J. F., Djedidi, Z., Ben Cheikh, R., Tyagi, R. D., Mercier, G., 2008.** Metals precipitation from effluents: review. *Pract. Period. Hazard. Toxicol. Radioact. Waste Manage.*, 12 (3), 135-149.
- Blowes, D. W., Ptacek, C. J., Jambor, J. L. Weisener, C. G., 2003.** The geochemistry of acid mine drainage, *Environmental Geochemistry*, 9, 149-204.
- Boehrer, B., Schultze, M., 2005.** Schichtung von Seen, in *Handbuch Angewandte Limnologie*, edited by C. E. W. Steinberg et al., Chapter IV-2.2, pp. 1–21, Landsberg, Germany.
- Boehrer, B., Schultze, M., 2008.** Stratification of lakes. *Reviews of Geophysics*, 46, 1-27.
- Borden, R. K., 2003.** Environmental geochemistry of the Bingham Canyon porphyry copper deposit, Utah. *Environmental Geology*, 43, 752-758.
- Boström, K., Joensuu, S., Valdes, S., Riera, M., 1972.** Geochemical history of South Atlantic Ocean sediments since the Late Cretaceous: *Marine Geology*, 12, 85-123.
- Boyle, J. F., 1990.** The composition and origin of oxide metalliferous sediments from the Troodos Ophiolite, Cyprus. *Ophiolites; oceanic crustal analogues; Proceedings of the symposium Troodos 1987*. Nicosia, Cyprus, Minist. Agric. and Nat. Resour., 705-717.
- Brake, S. S., Dannelly, H. K., Connors, K. A., 2001.** Controls on the nature and distribution of an alga in coal mine-waste environments and its potential impact on water quality. *Environmental Geology*, 40, 458-469.
- Butterwick, L., de Oude, N., Raymond, K., 1989.** Safety assessment of boron in aquatic and terrestrial environments. *Ecotox. Environ. Safety* 17, 339-371.
- Cathles, L. M., Erendi, A. H. J., Theyer, J. B., Barrie, C. T., 1997.** How long can a hydrothermal system be sustained by a single intrusion event? *Economic Geology*, 92, 766–771.
- Charalambides, A., Kyriacou, E., Constantinou, C., Baker, J., van Os, B., Gurnari, G., Shiathas, A., van Dijk, P. and van der Meer, F., 1998.** Mining Waste Management on Cyprus: Assessment, Strategy Development and Implementation. LIFE project final report, Geological Survey Department, Nicosia.
- Charalambides, A., Petrides, G., Pashalidis, I., 2003.** Rainwater characteristics over an old sulphide mine refuse in Sha, Cyprus. *Atmospheric Environment*, 37: 1921-1926.
- Chipera, S. J., Vaniman, D. T., 2007.** Experimental stability of magnesium sulfate hydrates that may be present on Mars *Geochim. Cosmochim. Acta*, 71, 241–250.
- Chou, I. M., Seal II, R. R., 2003.** Evaporites, water, and life, Part I. Determination of epsomite-hexahydrate equilibria by the humidity-buffer technique at 0.1 Mpa

Διεργασίες υπεργενετικής αλλοίωσης συμπαγούς θειούχου μεταλλοφορίας Cu – FeS₂ και μεταλλευτικών αποβλήτων του ανενεργού μεταλλείου Μαθιάτη της Κύπρου και επιπτώσεις στο περιβάλλον: αναζήτηση μεθόδου αντιμετώπισης του προβλήματος της όξινης απορροής

with implications for phase equilibria in the system MgSO₄–H₂O *Astrobiology*, 3, 619–630.

Chou, I. M., Seal II, R. R., 2007. Magnesium and calcium sulfate stabilities and the water budget of Mars. *J. Geophys. Res. – Planets*, 112, 10.

Cody, A. D, Grammer, T. R, 1979. Magnesian halotrichite from White Island. *NZ Geol. Geophys.*, 22, 495-498.

Cohen, D. R., Rutherford, N. F., Morisseau, E. Zissimos, A. M. 2012. Geochemical patterns in the soils of Cyprus. *Science of the Total Environment*, 420, 250–262.

Constantinou, G., 1980. Metallogenesis associated with the Troodos Ophiolite. *Ophiolites Ophiolites; oceanic crustal analogues; Proceedings of the symposium Troodos 1987. Nicosia, Cyprus, Minist. Agric. and Nat. Resour.*, 663-674.

Constantinou, G., Govett, G. J. S., 1972. Genesis of sulphide deposits, ochre and umber of Cyprus: *Inst. Mining Metallurgy, Trans.*, 81, 34-46.

Cravotta, C. A., 1994. Secondary iron-sulfate minerals as sources of sulfate and acidity: The geochemical evolution of acidic ground water at a reclaimed surface coal mine in Pennsylvania, in Alpers, C.N., and Blowes, D.W., eds., *Environmental geochemistry of sulfide oxidation: Washington, D.C., American Chemical Society Symposium Series 550*, 345-364.

Cullis, C. G., Edge, A. B., 1921. Report on the cupriferous deposits of Cyprus. London: Crown Agents for the Colonies, 48p.

Curtis, C. D., 1976. Stability of minerals in surface weathering reactions: A general thermochemical approach. *Earth Surf. Process.*, 1, 63–70.

Cyrl, J., 2007. Seawater desalination: Boron removal by ion exchange technology. *Desalination*, 205, 47-52.

Deul, M., 1974. Limestone for controlling acid mine drainage and for the treatment of acid mine water. *Proc. 10th Forum Geol. Ind. Miner. Ohio Dept. Nat. Res. Div. Geol. Surv. Report*, 1, 43.46.

Dewey, J. F., Hempton, M. R., Kidd, W. S. F., Saroglu, F., Sengör, A. M. C., 1986. Shortening of continental lithosphere: the neotectonics of Eastern Anatolia – a young collision zone, in Coward, M. P., and Ries, A. C., eds., *Collision Zone Tectonics: Geological Society of London Special Publication*, 19, 3–36.

Dilek, Y., Furnes, H., 2009. Structure and geochemistry of Tethyan ophiolites and their petrogenesis in subduction rollback systems. *Lithos*, 113, 1-20

Doyle, G. A., Runnels, D. D., 1997. Physical limnology of existing mine pit lakes. *Mining Engineering*, 49, 76–80.

Dutrizac, J. E., Jambor, J. L., 2000. Jarosites and their application in hydrometallurgy. *Rev. Min. Geochem.* 40, 405–453.

Ebert, Y., Kessel, R., Shaar, A., Agnon, A., Ron, H., 2010. Petrology and rock magnetism of the gabbro of Troodos ophiolite. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 183, 413–420

Διεργασίες υπεργενετικής αλλοίωσης συμπαγούς θειούχου μεταλλοφορίας Cu – FeS₂ και μεταλλευτικών αποβλήτων του ανενεργού μεταλλείου Μαθιάτη της Κύπρου και επιπτώσεις στο περιβάλλον: αναζήτηση μεθόδου αντιμετώπισης του προβλήματος της όξινης απορροής

- Enveco, 2011.** Καταγραφή και αξιολόγηση των υφιστάμενων και των κλειστών ή/και εγκαταλελειμμένων εγκαταστάσεων εξορυκτικών αποβλήτων, Αρ. Σύμβασης 6/2010. Κυπριακή Δημοκρατία, Υπουργείο Γεωργίας, Φυσικών Πόρων και Περιβάλλοντος, Τμήμα Περιβάλλοντος, Νοέμβριος 2011. Αδημοσίευτα δεδομένα, σ. 177.
- Epsilon Consulting Ltd., 2009.** ΜΕΕΠ από την Κατασκευή και Λειτουργία Μονάδας Επεξεργασίας, Εναλλακτικής Διαχείρισης και Τελικής Διάθεσης Α.Ε.Κ.Κ. Υπουργείο Γεωργίας, Φυσικών Πόρων και Περιβάλλοντος, Τμήμα Περιβάλλοντος, ΛΕΥ/2642/2009, Αδημοσίευτα δεδομένα.
- Fala, O., 2002.** Étude des écoulements non saturés dans les haldes à stériles à l'aide de simulations numériques, Mémoire de maîtrise (M.Sc.A., unpublished), Génie Minéral, Dépt. CGM, École Polytechnique de Montréal, Canada.
- Ficklin, W. H., Mosier, E. L., 1999.** Field methods for sampling and analysis of environmental samples for unstable and selected stable constituents, in Plumlee, G.S., and Logsdon, M.J., eds., The environmental geochemistry of mineral deposits, Part A: Processes, techniques, and health issues, Reviews in Economic Geology, 6, 249–264.
- Ficklin, W. H., Plumlee, G. S., Smith, K. S., McHugh, J. B., 1992.** Geochemical classification of mine drainages and natural drainages in mineralized areas, in Kharaka, Y.K., and Maest, A.S., eds., Water-rock interaction: Seventh International Symposium on Water-Rock Interaction, Park City, Utah, 381-384.
- Franklin, J. M., 1995.** Volcanic-associated massive sulphide base metal: Geological Survey of Canada, Geology of Canada, 8, 158–183.
- Franklin, J. M., Gibson, H. L., Jonasson, I. R., Galley, A. G., 2005.** Volcanogenic massive sulfide deposits. In: Hedenquist JW, Thompson JFH, Goldfarb RJ, Richards JR (eds) Economic geology 100th anniversary Volume 1905-2005, 523–560.
- Frau, F., 2000.** The formation-dissolution-precipitation cycle of melanterite at the abandoned pyrite mines of Genna Luas in Sardinia, Italy: environmental implications. Mineralogical Magazine, 64, 995–1006.
- Freyer, D., Voigt, W., 2003.** Crystallization and phase stability of CaSO₄ and CaSO₄ – based salts. Monatshefte für Chemie 134, 693–719.
- Friedrich, G. H., Herzig, P. M., Keyssner, S., Maliotis, G., 1984.** The distribution of Hg, Ba, Cu and Zn in the vicinity of cupriferous sulfide deposits, Troodos Complex, Cyprus. Journal of Geochemical Exploration, 21, 167-174.
- Galley, A. G., 1993.** Characteristics of semi-conformable alteration zones associated with volcanogenic massive sulfide districts: Journal of Geochemical Exploration, 48, 175–200.
- Galley, A. G., Koski, R. A., 1999.** Setting and characteristics of ophiolite-hosted volcanogenic massive sulfide deposits. Volcanic-associated massive sulfide deposits; processes and examples in modern and ancient settings. C. T. Barrie and D. Hannington Mark. Socorro, NM, United States, Society of Economic Geologists, 8, 221-246.

Διεργασίες υπεργενετικής αλλοίωσης συμπαγούς θειούχου μεταλλοφορίας Cu – FeS₂ και μεταλλευτικών αποβλήτων του ανενεργού μεταλλείου Μαθιάτη της Κύπρου και επιπτώσεις στο περιβάλλον: αναζήτηση μεθόδου αντιμετώπισης του προβλήματος της όξινης απορροής

- Gass, I. G., 1968.** Is the Troodos Massif of Cyprus a fragment of Mesozoic oceanic floor? *Nature* 220, 39– 42.
- Gass, I. G., Neary, C. R., Plant, J., Robertson, A. H. F., Simonian, K. O., Swewing, J. D., Spooner, E. T. C., Wilson, R. A. M., 1975.** Comments on “The Troodos ophiolitic complex was probably formed in an island arc” by A. Miyashiro. *Earth and Planetary Science Letters* 25, 236–238.
- Gass, I. G., Smewing, J. D., 1973.** Intrusion, extrusion, and metamorphism at constructive margins: evidence from Troodos Massif, Cyprus. *Nature* 242, 26–29
- Gaudry, A., 1862.** *Geologie de l'île de Chypre*. Société Géologique de France. Mémoires, Second series, 7, 149-314.
- Gibson, H., Koski, R. A., 1995.** Volcanic setting of the Aarja massive sulfide deposit in the Semail ophiolite, northern Oman. *Eos*, 76, 641.
- Gillis, K. M., Roberts, M.D., 1999.** Cracking at the magma – hydrothermal transition: evidence from the Troodos Ophiolite, Cyprus, *Earth. Planet. Sci. Lett.*, 169, 227-244.
- Gillis, K. M., Robinson, P. T., 1990.** Patterns and processes of alteration in the lavas and dykes of the Troodos Ophiolite, Cyprus, *J. Geophys. Res.* 95, 21523–21548.
- Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, 1939.** Magnesium: System-Nummer 27. Verlag Chemie, Berlin
- Gorgievski, M., Bozic, D., Stankovic, B., Bogdanovic, G., 2009.** Copper electrowinning from acid mine drainage: A case study from the closed mine “Cerovo”. *Journal of Hazardous Materials*, 170, 716–721.
- Gray, N. F., 1996.** Field assessment of acid mine drainage contamination in surface and ground water. *Environmental Geology*, 27, 358-361.
- Grevel, K. D., Majzlan, J., 2009.** Internally consistent thermodynamic data for magnesium sulfate hydrates. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 73, 6805-6815.
- Haack, E. A., Warren, L. A., 2003.** Biofilm hydrous manganese oxyhydroxides and metal dynamics in acid rock drainage. *Environ. Sci. Technol.* 37, 4138–4147.
- Hadjistavrinou, Y., Constantinou, G., 1982.** Cyprus. In Dunning, F.W., Mykura, W., and Slater, D. (Eds.), *Mineral Deposits of Europe, Southeast Europe*. Mineral. Soc., Inst. Min. Metall., 2, 255-277.
- Hammarstrom, J. M., Seal II, R. R., Meier, A. L., Kornfeld, J. M., 2005.** Secondary sulfate minerals associated with acid drainage in the eastern US: recycling of metals and acidity in surficial environments. *Chemical Geology* 215, 407– 431.
- Hannington, M. D., de Ronde, C. E. J., Petersen, S., 2005.** Sea-floor tectonics and submarine hydrothermal systems. *Economic Geology 100th Anniversary Volume*, 111-141
- Hannington, M. D., Galley, A. G., Herzig, P. M., Petersen, S., 1998.** Comparison of the TAG mound and stockwork complex with Cyprus type massive sulfide

Διεργασίες υπεργενετικής αλλοίωσης συμπαγούς θειούχου μεταλλοφορίας Cu – FeS₂ και μεταλλευτικών αποβλήτων του ανενεργού μεταλλείου Μαθιάτη της Κύπρου και επιπτώσεις στο περιβάλλον: αναζήτηση μεθόδου αντιμετώπισης του προβλήματος της όξινης απορροής

deposits; Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results, 158, 389-415.

Hannington, M. D., Herzig, P. M., Scott, S. D., Thompson, G., Rona, P. A., 1991. Comparative mineralogy and geochemistry of gold-bearing sulfide deposits on the mid-ocean ridges. *Mar. Geol.*, 101, 217-248.

Haymon, R. M., Koski, R. A., Sinclair, C., 1984. Fossils of hydrothermal vent worms from Cretaceous sulfide ores of the Samail ophiolite, Oman: *Science*, 223, 1407-1409.

Hudson - Edwards, K. A., Edwards, S. J., 2005. Mineralogical controls on storage of As, Cu, Pb and Zn at the abandoned Mathiatis massive sulphide mine, Cyprus. *Mineralogical Magazine* 69, 695-706.

Innorta, G., Rabbi, E., Tomadin, L., 1980. The gypsum – anhydrite equilibrium by solubility measurements. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 44, 12, 1931-1936.

Jambor, J. L., 2003. Mine-waste mineralogy and mineralogical perspectives of acid–base accounting. In: Jambor, J.L., Blowes, D.W., Ritchie, A.I.M. (Eds.), *Environmental Aspects of Mine Wastes*, Mineral. Assoc. Can. Short Course, 31, 117–145.

Jambor, J. L., Nordstrom, D. K., Alpers, C. N., 2000. Metal-sulfate salts from sulfide mineral oxidation. In: Alpers, C.N., Jambor, J.L., Nordstrom, D.K. (eds) *Sulfate Minerals: Crystallography, Geochemistry, and Environmental Significance*. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 40, 303-350.

Janjic, S., Gakovic, M., Dordevic, D., Bugarski, P., 1980. Nickelous hexahydrite from Droskovac near Vares, Bosnia, Yugoslavia. *Glas Priir Muz Beogradu Ser A*, 34, 5-11.

Janzen, M. P., Nicholson, R. V., Scharer, J. M., 2003. The role of enhanced particle surface area, crystal structure and trace metal content on pyrrhotite oxidation rates in tailings. *Proc. Sudbury 2003: Mining and the Environment*.

Jensen, A. B., Webb, C., 1995. Ferrous sulfate oxidation using *Thiobacillus ferrooxidans*: a review *Process, Biochemistry* (Oxford), 30, 225–236.

Jerz, J. K., Rimstidt, J. D., 2003. Efflorescent iron sulfate minerals: paragenesis, relative stability, and environmental impact. *Am. Mineral.* 88, 1019– 1032.

Jowitt, S. M., 2008. Field, petrological and geochemical constraints on the release of base metals into hydrothermal fluids in Cyprus-type Volcanogenic Massive Sulphide (VMS) systems: an investigation of the Spilia- Kannavia epidosite zone, Troodos ophiolite, Cyprus. Phd Thesis, University of Leicester, Dept of Geology, September 2008, 268p

Kahle, H. G., Cocard, M., Peter, Y., Geiger, A., Reilinger, R., Barka, A., Veis, G., 2000. GPS-derived strain rate fixed within the boundary zones of the Eurasian, African and Arabian Plates. *J. G. Res.* 105, 23353-23370.

Kahler, G., and Stow, D. A. V., 1998. Turbidites and contourites of the Palaeogene Lefkara Formation, southern Cyprus: *Sedimentary Geology*, v. 115, p. 215-231.

Διεργασίες υπεργενετικής αλλοίωσης συμπαγούς θειούχου μεταλλοφορίας Cu – FeS₂ και μεταλλευτικών αποβλήτων του ανενεργού μεταλλείου Μαθιάτη της Κύπρου και επιπτώσεις στο περιβάλλον: αναζήτηση μεθόδου αντιμετώπισης του προβλήματος της όξινης απορροής

- Kalin, M., Fyson, A., Wheeler, W., 2006.** The chemistry of conventional and alterantive treatment systems for the neutralization of acid mine drainage. *Science of Total Environment*, 366, 395-408.
- Kawano, M., Tomita, K., 2001.** Geochemical modeling of bacterially induced mineralization of schwertmannite and jarosite in sulphuric acid spring water. *Am. Mineral.* 86, 1156–1165.
- Keith, D. C., Runnells, D. D., Esposito, K. J., Chermak, J. A., Hannula, S. R., 1999.** Efflorescent sulfate salts—chemistry, mineralogy, and effects on ARD streams. *Tailings and Mine Waste '99*. Balkema, Rotterdam, 573– 579.
- Kimballa, B. E., Mathurb, R., Dohnalkovac, A. C., Walla, A. J., Runkel, R. L., Brantley, S. L., 2009.** Copper isotope fractionation in acid mine drainage. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73, 1247–1263.
- King, P. L., McSween, H. Y., 2005.** Effects of H₂O, pH, and oxidation state on the stability of Fe minerals on Mars. *J. Geophys. Res.* 110.
- King, R. J., 1998.** Tamarugite on the Isle of Wight, UK. *Mineralogical Magazine*, 62, 371-372.
- Kontopoulos, A., Komnitsas, K., Xenidis, A. Papassiopi, N., 1995.** Environmental characterization of the sulfidic tailings in Lavrion. *Min. Engin.*, 8, 10, 1209-1219.
- Kortan, K., 1970.** Zur Bildung der Schwefelkies-Kupferkies-Vorkommern Cyprens unter besonderer Berücksichtigung der Lagerstätte Skouriotissa [Ph.D. thesis]. Techn. Univ. Clusthal, Germany.
- Lapierre, H., 1972.** Les Formations Sédimentaires et éruptives des Nappes de Mamonía et Leurs Relations avec le Massif du Troodos (Chypre): Unpublished Ph.D. Dissertation, Université de Nancy 1, Nancy, 420 p.
- Larsson, L., Olsson, G., Holst, O., Karlsson, H. T., 1990.** Pyrite oxidation by thermophilic archaebacteria. *Appl. Environ. Microbiol.*, 56, 697-701.
- Lescuyer, J. L., Oudin, E., Beurrier, M., 1988.** Review of the different types of mineralization related to the Oman ophiolitic volcanism. *Proc. 7th Quadrenniel IAGOD Symp.*, E. Schweizerbartsche Verlagsbuchhandl., Stuttgart, 489-500.
- Lottermoser, B., 2010.** Mine wastes: Characterization Treatment and Environmental Impacts. 3rd Edition, Springer – Verlag. Berlin Heidelberg, 400p.
- Lydon, J. W., 1984.** Ore deposit models: 8 Volcanogenic sulfide deposits; Part 1, A descriptive model: *Geoscience Canada*, 11, 195-202.
- Lydon, J. W., Galley, A., 1986.** The chemical and mineralogical zonation of the Mathiati alteration pipe, Cyprus, and its genetic significance, in Gallagher, M. J., Ixer, R. A., Neary, C. R., and Prichard, H. M., eds., *Metallogeny of basic and ultrabasic rocks* London, Inst. Mining Metallurgy, 49-68.
- Malmström, M. E., Collin, C., 2004.** Sphalerite weathering kinetics: effect of pH and particle size. R.B. Wanty, R.R. Seal II (Eds.), *Water-Rock Interaction*, Taylor & Francis, London, 2, 849–852.

Διεργασίες υπεργενετικής αλλοίωσης συμπαγούς θειούχου μεταλλοφορίας Cu – FeS₂ και μεταλλευτικών αποβλήτων του ανενεργού μεταλλείου Μαθιάτη της Κύπρου και επιπτώσεις στο περιβάλλον: αναζήτηση μεθόδου αντιμετώπισης του προβλήματος της όξινης απορροής

- Mantis, M., 1970.** Upper - Cretaceous - Tertiary foraminiferal zones in Cyprus, Cyprus Research Centre, Epithris, 3, 227.
- Maree, J. P., du Plessis, P., van der Walt, C. J., 1992.** Treatment of acidic effluents with limestone instead of lime. *Water Science Technology*, 26, 345–355.
- Martin, R, Rodgers, K. A., Browne, P. R. L., 1999.** The nature and significance of sulphate-rich aluminous efflorescences from the Te Kopia geothermal field, Taupo Volcanic Zone, New Zealand. *Mineral Mag* 63, 413-419.
- Martini, R., Peybernes, B., Moix, P., 2009.** Late Triassic foraminifera in reefal limestones of SW Cyprus. *Journal of Foraminiferal Research*, 2009, 39, 218-230.
- McKibben, M. A., Barnes, H. L., 1986.** Oxidation of pyrite in low-temperature acidic solutions: rate laws and surface textures. *Geochemica et Cosmochimica Acta*. 50, 1509-1520.
- Mercier - Langevin, P., Hannington, M.D., Dubé, B., and Bécu, V., 2011.** The gold content of VMS deposits, *Mineralium Deposita* , 45, 509-539.
- Merlini, A., Grieco, G., Ottolini, L., Diella, V., 2010.** Probe and SIMS investigation of clinopyroxene inclusions in chromites from the Troodos chromitites (Cyprus): implications for dunite-chromitite genesis, *Ore Geology Reviews*, 41, 22-34.
- Ming, C., Wanfu, H., Yonghong, Z., Yulen, C., Ling, Z., Wen, N., 2009.** Using Milk of Lime for Neutralization Precipitation in a High Density Sludge Process to Treat Acid Mine Drainage of a Gold-Copper Mine. *Mine Water Environ.*, 30, 216-230.
- Ministry of Housing , Physical Planning and Environment, 1991.** Guide Values and Quality Standards used in the Netherlands for Assessing Soil and Water Contamination by Heavy Metals.
- Ministry of Housing, Spatial Planning and Environment, 2008.** Soil Remediation Circular 2009.
- Miyashiro, A., 1973.** The Troodos ophiolite complex was probably formed in an island arc complex. *Earth and Planetary Science Letters* 19, 218– 224.
- Moix, P., Beccaletto, L., Kozur, H. W., Hochard, C., Rosselet, F., Stampfli, G. M., 2008.** A new classification of the Turkish terranes and sutures and its implication for the paleotectonic history of the region: *Tectonophysics*, 451,. 7-39.
- Molson, J. W., Fala, O., Aubertin, M., Bussière, B., 2005.** Numerical simulations of pyrite oxidation and acid mine drainage in unsaturated waste rock piles. *Journal of Contaminant Hydrology* 78, 343– 371.
- Moore, E. M., Vine, F. J., 1971.** The Troodos Massif, Cyprus and other ophiolites as oceanic crust: evaluations and implications: *Royal Soc. London Philos. Trans.*, Ser. A, 368, 443 – 466.
- Morris, J. M., Meyer. J. S., 2007.** Photosynthetically mediated Zn removal from the water column in High Ore Creek, Montana. *Water, Air, and Soil Pollution* 179, 391-395.

Διεργασίες υπεργενετικής αλλοίωσης συμπαγούς θειούχου μεταλλοφορίας Cu – FeS₂ και μεταλλευτικών αποβλήτων του ανενεργού μεταλλείου Μαθιάτη της Κύπρου και επιπτώσεις στο περιβάλλον: αναζήτηση μεθόδου αντιμετώπισης του προβλήματος της όξινης απορροής

- Mukasa, S. B., Ludden J. N., 1987.** Uranium-lead isotopic ages of plagiogranites from the Troodos ophiolite, Cyprus and their tectonic significance, *Geology*, 15, 825–828.
- Neumann - Mahlkau, P., 1991.** Anthropogenic mass movement interfering with geologic cycles? *Kongreßhandbuch, Int. Fachmesse Kongreß Geowissenschaften Geotechnik (Geotechnica)*, Köln, 153-154.
- Newman, L. L., Herasymiuk, G. M., Barbour, S. L., Fredlund, D. G., Smith, T., 1997.** The hydrogeology of waste rock dumps and a mechanism for unsaturated preferential flow. *Proceedings of the 4th Int Conf on Acid Rock Drainage (ICARD)*, Vancouver, BC, vol. 2. Natural Resources Canada, Ottawa, pp. 551–564.
- Nimick, D., Gammons, C., Cleasby, T., Madison, J., Skaar, D., Brick, C., 2003.** Diel cycles in dissolved metal concentrations in streams: Occurrence and possible causes. *Water Resources Research*, 39, 9.
- Nordstrom, D. K., 1999.** Efflorescent salts and the effects on water quality and mine plugging. *Mine, Water & Environment*, 1999 IMWA Congress, Sevilla, Spain
- Nordstrom, D. K., 2011.** Mine waters: Acidic to circumneutral: *Elements*, 7, 393–398.
- Nordstrom, D. K., Alpers, C. N., 1999a.** Negative pH, efflorescent mineralogy, and consequences for environmental restoration at the Iron Mountain Superfund site, California. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 96, 3455–3462.
- Nordstrom, D. K., Alpers, C. N., 1999b.** Geochemistry of acid mine waters. In *Reviews in Economic Geology*, vol. 6A, *The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits. Part A. Processes, Methods and Health Issues*, G.S. Plumlee and M.J. Logsdon, eds., Soc. Econ. Geol., Littleton, CO. 133-160.
- Norlund, K., Baron, C., Warren, L., 2010.** Jarosite formation by an AMD sulphide-oxidizing environmental enrichment: Implications for biomarkers on Mars *Chemical Geology*, 275, 235–242.
- Oudin, E., Constantinou, G., 1984.** Black smoker chimney fragments in Cyprus sulphide deposits *Nature*, 308, 349-353.
- Pantazis, T. M., Govett, G. J. S., 1973.** Interpretation of a detailed rock geochemical survey around Mathiati Mine, Cyprus. *Journal of Geochemical Exploration*, 2, 25-36.
- Pantazis, T., 1971.** An outline of the geology and geomorphology of Cyprus. *Bulletin of the Cyprus Geographical Association*, Nicosia, 20p.
- Pearce, J. A., Cann, J. R., 1973.** Tectonic setting of basic volcanic rocks determined using trace element analysis. *Earth and Planetary Science Letters* 19, 290– 300.
- Pearce, J. A., Lippard, S. J., Roberts, S., 1984.** Characteristics and tectonic significance of supra-subduction zone ophiolites. In: Kokelaar, B.P., Howells, M.F. (Eds.), *Marginal Basin Geology*. Special Publication-Geological Society of London, 6, 77– 89.
- Perkins, E. H., Gunter W. D., Nesbitt, H. W., St-Arnaud, L. C., 1997.** Critical review of classes of geochemical computer models adaptable for prediction of

Διεργασίες υπεργενετικής αλλοίωσης συμπαγούς θειούχου μεταλλοφορίας Cu – FeS₂ και μεταλλευτικών αποβλήτων του ανενεργού μεταλλείου Μαθιάτη της Κύπρου και επιπτώσεις στο περιβάλλον: αναζήτηση μεθόδου αντιμετώπισης του προβλήματος της όξινης απορροής

acidic drainage from mine waste rock. In: Proceedings from the 4th International Conference on Acid Rock Drainage, 2, 587–601.

Planning Partnership, 2009. Μελέτη εκτίμησης επιπτώσεων στο περιβάλλον για την επέκταση του λατομείου της Ελληνικής Μεταλλευτικής Εταιρίας σε περιοχή του χωρίου Μιτσερό. Αδημοσιεύτα δεδομένα.

Plumlee, G. S., 1999. The environmental geology of mineral deposits. In: Plumlee, G.S, Logsdon, M.J. (Eds.), The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits: Part A. Processes, Techniques, and Health Issues, Rev. Econ. Geol., 6A, 71–116.

Plumlee, G. S., Smith, K. S., Ficklin, W. H., 1994. Geoenvironmental models of mineral deposits, and geology-based mineral-environmental assessments of public lands: U.S. Geological Survey Open-File Report, 94-203.

Plumlee, G. S., Smith, K. S., Montour, M. R., Ficklin, W. H., Mosier, E. L., 1999. Geologic controls on the composition of natural waters and mine waters draining diverse mineral deposits, in Plumlee, G. S., and Filipek, L. H., eds., The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits Part B: Case Studies and Research Topics, Reviews in Econ. Geology, vol. 6B, 373-409.

Portnyagin, M. V., Danyushevsky, L. V., Kamenetsky, V. S., 1997. Coexistence of two distinct mantle sources during formation of ophiolites: a case study of primitive pillow-lavas from the lowest part of the volcanic section of the Troodos Ophiolite, Cyprus. Contrib. Mineral. Petrol., 182, 287-301.

Potgieter – Vermaak, S. S., Potgieter, J. H., Monama, P., Van Grieken, R., 2006. Comparison of limestone, dolomite and fly ash as pre-treatment agents for acid mine drainage. Minerals Engineering, 19, 454–462.

Ramsey, M.H., 1998. Sampling as a source of measurement uncertainty: techniques for quantification and comparison with analytical sources. JAAS, 13, 97-104

Richards, H. G., Cann, J. R., Jensenius, J., 1989. Mineralogical zonation and metasomatism of the alteration pipes of Cyprus sulfide deposits. Economic Geology, 84, 91-115.

Robertson, A., 1975. Cyprus umbers: basalt-sediment relationships on a Mesozoic ocean ridge. J Geol Soc Lond., 131, 511–531.

Robertson, A., Woodcock, N., 1986. The role of the Kyrenia Range Lineament, Cyprus, in the geological evolution of the eastern Mediterranean area: Philosophical Transactions of the Royal Society of London, Mathematical and Physical Sciences, A317, 141-177.

Robertson, A., Xenophontos, C., 1993. Development of concepts concerning the Troodos ophiolite and adjacent units in Cyprus, in: Prichard, H.M., Alabaster, T., Harris, N.B.W., Neary, C.R. (Eds.), Magmatic Processes and Plate Tectonics, Geol. Soc. Spec. Publ., 76, 85–119.

Robinson, P. T., Melson, W. G., O'Hearn, T., Schmincke, H.-U., 1983. Volcanic glass compositions of the Troodos ophiolite, Cyprus. Geology, 11, 400–404.

Rose, A. W., Cravotta III, C. A., 1998. Geochemistry of coal-mine drainage. In: Smith, M.W., Brady, K.B. (Eds.), The Prediction and Prevention of Acid

Διεργασίες υπεργενετικής αλλοίωσης συμπαγούς θειούχου μεταλλοφορίας Cu – FeS₂ και μεταλλευτικών αποβλήτων του ανενεργού μεταλλείου Μαθιάτη της Κύπρου και επιπτώσεις στο περιβάλλον: αναζήτηση μεθόδου αντιμετώπισης του προβλήματος της όξινης απορροής

Drainage from Surface Coal Mines in Pennsylvania. Pennsylvania Department of Environmental Protection. (chap. 1).

Sánchez - España J., 2008. Acid Mine Drainage in the Iberian Pyrite Belt: an Overview with Emphasis on Generation Mechanisms, Aqueous Composition and Associated Mineral Phases. Conferencia Acid Mine Drainage in the Iberian Pyrite Belt: An Overview.

Sánchez - España, J., López - Pamo, E., Santofimia Pastor, E., 2007. Iron terraces in acid mine drainage systems: A discussion about the organic and inorganic factors involved in their formation through observations from the Tintillo acidic river (Riotinto mine, Huelva, Spain). *Geosphere*, 3, 133-151.

Sánchez - España, J., López - Pamo, E., Santofimia, E., Aduvire, O., Reyes, J., Baretino, D., 2005. Acid mine drainage in the Iberian Pyrite Belt (Odiel river watershed, Huelva, Spain): Geochemistry, Mineralogy and Environmental implications. *Applied Geochemistry*, 20, 7, 1320-1356.

Sand, W., Gehrke, T., Jozsa, P.-G., Schippers, A., 2001. (Bio)chemistry of bacterial leaching - direct vs. indirect bioleaching. *Hydrometallurgy*, 59, 159–175.

Scharer, J. M., Nicholson, R. V., Halbert, B., Snodgrass, W. J., 1994. A computer program to assess acid generation in pyritic tailings. In: Alpers, C.N., Blowes, D.W. (Eds.), *Environmental Geochemistry of Sulfide Oxidation*, Am. Chem. Soc. Symp. Ser., 550, 132– 152.

Schattner, U., 2010. What triggered the early-to-mid Pleistocene tectonic transition across the entire eastern Mediterranean? *Earth and Planetary Science Letters* 289, 539–548

Schmincke, H. U., Rautenschlein, M., Robinson, P. T., Mehegan, J. M., 1983. Troodos extrusive series of Cyprus: a comparison with oceanic crust. *Geology*, 11, 405-409

Seal II, R. R., Hammarström, J. M., 2003. Geoenvironmental models of mineral deposits: examples from massive sulfide and gold deposits ,in: J.L. Jambor, D.W. Blowes, A.I.M. Ritchie (Eds.), *Environmental Aspects of Mine Wastes*, Mineralogical Association of Canada, Short Course Series, Vancouver, British Columbia, Canada 3, 1–50.

Searle, D. L., Panayiotou, A., 1980. Structural implications in the evolution of the Troodos massif, Cyprus Ophiolites. *Proc. Int. Symp. Ophiolites, Cyprus*, 50–60

Segnit, E. R., 1976. Tamarugite from Anglesea, Victoria, Australia. *Mineral. Mag.*, 40, 642-4.

Singer, P., Stumm, W., 1970. Acidic Mine Drainage: The Rate – Determing Step. *Science*, 167, 1121 – 1123.

Smith, K. S., Huyck, H. L. O., 1999. An overview of the abundance, relative mobility, bioavailability, and human toxicity of metals, in Plumlee, G.S., and Logsdon, M.J., eds., *The environmental geochemistry of mineral deposits, Part A: Processes, techniques, and health issues*, *Reviews in Economic Geology*, vol. 6A, 29–70.

Διεργασίες υπεργενετικής αλλοίωσης συμπαγούς θειούχου μεταλλοφορίας Cu – FeS₂ και μεταλλευτικών αποβλήτων του ανενεργού μεταλλείου Μαθιάτη της Κύπρου και επιπτώσεις στο περιβάλλον: αναζήτηση μεθόδου αντιμετώπισης του προβλήματος της όξινης απορροής

- Spooner, E. T. C., 1980.** Cu-pyrite mineralization and seawater convection in oceanic crust: Geol. Assoc. Canada Spec. Paper 20, 685-704.
- Stumm, W., Morgan J. J., 1996.** Aquatic Chemistry. Wiley, New York, 1022p.
- Swarbrick, R. E., Robertson, A. H. F., 1980.** Revised stratigraphy of the Mesozoic rocks of southern Cyprus: Geological Magazine, 117, 547-563.
- Thompson, M. and Howarth, 1978.** A new approach to the estimation of analytical precision. J. Geochemical Exploration, 7, 23-30.
- Turekian, K., 1968.** Oceans. 2nd Edition. Prentice-Hall, 1976, 149p.
- Twining, K., 1996.** Origin of plagiogranite in the Troodos ophiolite, Cyprus: Ninth Keck Research Symposium in Geology, Williamstown, 245-248
- U.S. Environmental Protection Agency, 2006.** National recommended water quality criteria: U.S. Environmental Protection Agency, accessed July 9, 2009, at <http://www.epa.gov/waterscience/criteria/nrwqc-2006.pdf>.
- Unger, F., Kotschy, T., 1865.** Die Insel Cypem ihrer physischen und organischen Natur. Vienna: Wilhelm Braumüller.
- Valente, T. M., Gomes, C. L., 2009.** Occurrence, properties and pollution potential of environmental minerals in acid mine drainage. Science of the Total Environment 407, 1135–1152.
- Varga, R. J., Gee, J., Bettison – Varga, L., Anderson, R. A., Johnson, C. L., 1999.** Early establishment of seafloor hydrothermal systems during structural extension: paleomagnetic evidence from the Troodos ophiolite, Cyprus, Earth Planet. Sci. Lett., 171, 221–235.
- Walker, K. F., Likens, G. E., 1975.** Meromixis and a reconsidered typology of lake circulation patterns. Verh. Internat. Verein. Limnol. 19, 442–458.
- Welch, S. A., Kirste, D., Christy, A. G., Beavis, F. R., Beavis, S. G., 2008.** Jarosite dissolution II – reaction kinetics, stoichiometry and acid flux. Chem. Geol. 254, 73–8.
- Wilson, R. A. M., 1959.** The geology of the Xeros–Troodos area: Cyprus. Memoir-Geological Survey Department, 1, 1– 136.
- Yamaoka, K., Matsukura, S., Ishikawa, T., Kawahata, H., 2011.** Boron contents and isotope compositions of oceanic crusts from the Oman and Troodos Ophiolites. Mineralogical Magazine, 75, 2203.
- Zhao, H., Xia B., Qin, J., Zhang, J., 2012.** Hydrogeochemical and mineralogical characteristics related to heavy metal attenuation in a stream polluted by acid mine drainage: A case study in Dabaoshan Mine, China. Journal of Environmental Science V 24, Issue 6, Pg. 979-989
- Ελληνικός Χρυσός AEMBX, 2006.** Νέα Μονάδα Κατεργασίας των Νερών Μεταλλείου των Μεταλλευτικών Εγκαταστάσεων Στρατωνίου. Αδημοσίευτα Δεδομένα.
- ΚΥΑ 145116 (ΦΕΚ 354/8-3-2011),** «Καθορισμός μέτρων, όρων και διαδικασιών για την επαναχρησιμοποίηση επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων και άλλες διατάξεις.»

Διεργασίες υπεργενετικής αλλοίωσης συμπαγούς θειούχου μεταλλοφορίας Cu – FeS₂ και μεταλλευτικών αποβλήτων του ανενεργού μεταλλείου Μαθιάτη της Κύπρου και επιπτώσεις στο περιβάλλον: αναζήτηση μεθόδου αντιμετώπισης του προβλήματος της όξινης απορροής

ΚΥΑ Υ2/2600/2001, «Ποιότητα του νερού ανθρώπινης κατανάλωσης, σε συμμόρφωση προς την οδηγία 98/83/ΕΚ του Συμβουλίου της Ευρωπαϊκής Ένωσης της 3ης Νοεμβρίου 1998»

Τριανταφυλλίδης, Σ., 2006. Εκτίμηση της περιβαλλοντικής ρύπανσης από μεταλλευτική δραστηριότητα και προτάσεις αποκατάστασης του περιβάλλοντος στους νομούς Έβρου και Ροδόπης. Διδακτορική Διατριβή στο Τμήμα Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος του Πανεπιστημίου Αθηνών, σ. 288.

Υ. Α. 1811/ΦΕΚ Β' 3322/30-12-2011, «Ορισμός ανώτερων αποδεκτών τιμών για τη συγκέντρωση συγκεκριμένων ρύπων, ομάδων ρύπων ή δεικτών ρύπανσης σε υπόγεια ύδατα»

Υπουργείο Γεωργίας, Φυσικών Πόρων και Περιβάλλοντος, 2010. Περιβαλλοντική Γνωμάτευση. 8 Οκτωβρίου, 2010, Αρ. Φακ. 72/1994/Α, Αδημοσίευτα δεδομένα.

<http://www.cyprusgeology.org>

Παραρτήματα

Παράρτημα 1

Δοκιμές εξουδετέρωσης pH

Πείραμα 1

1. Ζύγιση 5 gr από το υλικό εξουδετέρωσης (Καός, Μιτσερό, Λατούρος και υδράσβεστος) και προσθήκη τους σε κωνική φιάλη
2. Μέτρηση 50 ml δείγματος όξινης απορροής σε ογκομετρικό κύλινδρο και μεταφορά τους σε κωνική φιάλη
3. Τοποθέτηση κωνικών φιαλών πάνω σε τράπεζα ανάδευσης και ανάδευση για 1h και 6h
4. Μετάγγιση του διαλύματος σε πλαστικές φιάλες και φυγοκέντρηση για 10min
5. Διήθηση των δειγμάτων μέσω ηθμού οπής 0,45μm
6. Φύλαξη σε ύαλους ωρολογίου του ιζήματος από το πείραμα
7. Μέτρηση pH και θερμοκρασίας στο αρχικό δείγμα
8. Μέτρηση των φυσικοχημικών παραμέτρων και της συγκέντρωσης των θεικών
9. Διαίρεση του δείγματος σε δύο πλαστικές φιάλες εκ των στην μία γίνεται όξυνση και η άλλη φυλάσσεται ως αντίδειγμα

Πείραμα 2

1. Ζύγιση μέχρι να επιτευχθεί το βέλτιστο αποτέλεσμα στην τιμή του pH (0.06, 0.07, 0.1, 0.2)
Βήματα 2 και 4 έως 9 όμοια με Πείραμα 1
4. 5. Τοποθέτηση κωνικών φιαλών πάνω σε τράπεζα ανάδευσης και ανάδευση για 1h

Πείραμα 3

1. Ζύγιση 0,035 gr υδρασβέστου
Βήματα 2 και 4 έως 9 όμοια με Πείραμα 1
5. Τοποθέτηση κωνικών φιαλών πάνω σε τράπεζα ανάδευσης και ανάδευση για 1h, 2h, 3h και 6h

Διεργασίες υπεργενετικής αλλοίωσης συμπαγούς θειούχου μεταλλοφορίας Cu – FeS₂ και μεταλλευτικών αποβλήτων του ανενεργού μεταλλείου Μαθιάτη της Κύπρου και επιπτώσεις στο περιβάλλον: αναζήτηση μεθόδου αντιμετώπισης του προβλήματος της όξινης απορροής

Αναλυτικές Δοκιμές

Πείραμα 4

10. Ζύγιση 5g κονιοποιημένου δείγματος κοκκομετρίας <0,08 mm σε ποτήρια ζέσεως 500 ml
11. Προσθήκη 50 ml πυκνού HNO₃, ανάδευση του διαλύματος και κάλυψη με ύαλο ωρολογίου .
12. Τα διαλύματα αφήνονται να ηρεμήσουν περίπου για μία ώρα.
13. Προσθήκη 50 ml πυκνού HCl. Εκ νέου ανάδευση
14. Ήπια θέρμανση (60 – 80°C) για περίπου 3 ώρες .
15. Ψύξη σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (περίπου για μισή ώρα).
16. Προσθήκη επιπλέον 30 ml πυκνού HCl .Εκ νέου ανάδευση
17. Ήπια θέρμανση για τουλάχιστον μία ώρα.
18. Ψύξη αυτών σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.
19. Πρόσθεση 40 σταγόνων διαλύματος 5% Br σε HBr (95 ml HBr +5 ml Br) με σταγονόμετρο. Εκ νέου ανάδευση.
20. Θέρμανση για τουλάχιστον μισή ώρα.
21. Ψύξη σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.
22. Ακολουθεί διήθηση με χρήση διηθητικού χαρτιού No 40(125mm) (διπλό ώστε να μην σχίζεται αν υπάρχει πού ίζημα) και εισαγωγή του διηθημένου διαλύματος εντός ογκομετρικών φιαλών των 200 ml.
23. Προσθήκη 2 -3 ml πυκνού HCl και 2-3 σταγόνων διαλύματος HBr σε Br- μετά το πέρας της διήθησης και όσο ο ηθμός είναι σχετικά υγρός-με στόχο το «ξέπλυμα» πιθανών υπολειμμάτων που έχουν απομείνει πάνω στον ηθμό.
24. Προσθήκη απεσταγμένου νερού
25. Μεταφορά του διαλύματος εντός αριθμημένων καθαρών πλαστικών μπουκαλιών των 200 ml .

Ακριβώς πριν τη μέτρηση με GAAS γίνεται εκχύλιση των δειγμάτων:

26. Προσθήκη 5 ml διαλύματος δείγματος και 2 ml κετόνης (methyl isobutyl ketone) εντός δοκιμαστικών σωλήνων.
27. Ανάδευση των δειγμάτων και ακολούθως αφήνονται σε ηρεμία

Διεργασίες υπεργενετικής αλλοίωσης συμπαγούς θειούχου μεταλλοφορίας Cu – FeS₂ και μεταλλευτικών αποβλήτων του ανενεργού μεταλλείου Μαθιάτη της Κύπρου και επιπτώσεις στο περιβάλλον: αναζήτηση μεθόδου αντιμετώπισης του προβλήματος της όξινης απορροής

Το διάλυμα έχει διαχωριστεί σε δύο στοιβάδες και εν συνεχεία έκπλυση των δειγμάτων:

28. Προσθήκη 1 ml από την ανώτερη προαναφερθείσα στοιβάδα σε καινούργιο δοκιμαστικό σωλήνα
29. Πρόσθεση 1 ml διαλύματος πλύσης (2% HBr, HCl)
30. Ανάδευση των δειγμάτων και ακολούθως αφήνονται σε ηρεμία
31. Τα δείγματα είναι έτοιμα για ανάλυση.

Δοκιμές περιβαλλοντικής συμπεριφοράς μεταλλευτικών αποβλήτων

Πείραμα 5

1. Ζύγιση 10 gr ξηρού δείγματος και τοποθέτηση του μέσα σε ποτήρι ζέσεως
2. Πρόσθεση 10 ml απεσταγμένου νερού στο ποτήρι ζέσεως
3. Ανάδευση για 5 min
4. Αναμονή 1 h για να ηρεμήσει το διάλυμα
5. Μέτρηση pH

Πείραμα 6

1. Ζύγιση 0,5 gr ξηρού και λειοτριβημένου δείγματος σε ύελο ωρολογίου
2. Προσθήκη μερικών σταγόνων HCl (20%) και παρατήρηση βαθμού αναβρασμού

Βαθμός Αναβρασμού	HCl (ml)	HCl (Normality)
Μηδενικός	20	0.1
Ελάχιστος	40	0.1
Μέσος	40	0.5
Ισχυρός	80	0.5

Πίν. Α1: Η συνιστώμενη ποσότητα και κανονικότητα HCl βάση του βαθμού αναβρασμού

3. Ζύγιση 2 gr δείγματος σε ποτήρι ζέσεως και καταγραφή του ακριβούς του βάρους

Διεργασίες υπεργενετικής αλλοίωσης συμπαγούς θειούχου μεταλλοφορίας Cu – FeS₂ και μεταλλευτικών αποβλήτων του ανενεργού μεταλλείου Μαθιάτη της Κύπρου και επιπτώσεις στο περιβάλλον: αναζήτηση μεθόδου αντιμετώπισης του προβλήματος της όξινης απορροής

4. Βάση του αναβρασμού που παρατηρήθηκε χρησιμοποιείται το κατάλληλο διάλυμα σύμφωνα με τον ως άνω πίνακα
5. Προσθήκη 20 ml HCl 0,1N
6. Βρασμός στους 120±10°C για 1 min ή λίγο πριν ξεκινήσει να κοχλάζει το διάλυμα
7. Συμπλήρωση με απεσταγμένο νερό μέχρι τελικού όγκου 150 ml
8. Βρασμός στους 130±10°C για 1 min
9. Αφήνεται μέχρι να έρθει στην θερμοκρασία του περιβάλλοντος
10. Με τη χρήση προχοϊδας προσθήκη NaOH (0,1N) μέχρι το pH να φτάσει τιμή 7
11. Το δυναμικό εξουδετέρωσης υπολογίζεται ως ο όγκος του HCl που εξουδετερώθηκε από το δείγμα και μετατρέπεται σε μονάδες kg CaCO₃/t υλικού με τη σχέση

$$NP = (V_1 - V_2) \times N_1 \times 50/W$$

όπου V₁ ο όγκος του HCl που προστέθηκε σε ml, V₂ ο όγκος του NaOH που καταναλώθηκε επίσης σε ml, N₁ η κανονικότητα των διαλυμάτων HCl και NaOH και τέλος W το βάρος του δείγματος.

Παράρτημα 2

Ποιοτικός έλεγχος αποτελεσμάτων

Μέτρηση συγκέντρωσης Au με Φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης με Εξαχνωτή Γραφίτη

Πρώτο βήμα για τον ποιοτικό έλεγχο των αποτελεσμάτων είναι ο καθορισμός του ορίου ανίχνευσης της αναλυτικής μεθόδου. Με τον όρο αυτό ορίζουμε την ελάχιστη συγκέντρωση αναλύτη που μπορεί να προσδιοριστεί με τη χρησιμοποιούμενη αναλυτική μέθοδο. Ο υπολογισμός του ορίου ανίχνευσης για όλες τις μεθόδους έγινε με τη λογική, ότι τρεις φορές η τυπική απόκλιση των μετρηθέντων τυφλών δειγμάτων μας δίνει το 98% των πιθανών τιμών του αναλυτικού θορύβου. Συγκεντρώνοντας όλα τα τυφλά δείγματα των αναλυτικών σειρών (Πίν. Β1), υπολογίστηκε η τυπική απόκλιση σε 0.003 μονάδες απορρόφησης.

ΚΩΔΙΚΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ	ΜΟΝΑΔΕΣ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ(AU)	BACKGROUND
BLK MTO	0.005	0.002
BLK MTO	0.009	-0.016
BLK SHA	0.006	0.025
BLK SHA	0.007	0.03
BLK (12/06/2012)	0.011	0.014
BLK(12/06/2012)	0.011	0.031
BLK (31/05/2012)	0.006	0.040
BLK (31/05/2012)	0.004	0.053
BLK (31/05/2012)	0.005	0.039
BLK(08/06/2012)	0.004	0.056
BLK(08/06/2012)	0.006	0.063
BLK(08/06/2012)	0.004	0.06
BLK(01/06/2012)	0	1.614
BLK(01/06/2012)	0	-0.041

Πίν. Β1: Μονάδες απορρόφησης τυφλών δειγμάτων κατά τη μέτρηση συγκέντρωσης Au

Πολλαπλασιάζοντας την τυπική απόκλιση με το τρία προκύπτει ότι το όριο ανιχνευσιμότητας για την συγκεκριμένη μέθοδο είναι 0.01 μονάδες απορρόφησης και 6 ppb στο διάλυμα. Όλες οι μετρήσεις είναι μεγαλύτερες του ορίου ανιχνευσιμότητας με εξαίρεση μία τιμή για το δείγμα MTO3 (Πίν. Β2), που δεν λήφθηκε υπόψη.

Διεργασίες υπεργενετικής αλλοίωσης συμπαγούς θειούχου μεταλλοφορίας Cu – FeS₂ και μεταλλευτικών αποβλήτων του ανενεργού μεταλλείου Μαθιάτη της Κύπρου και επιπτώσεις στο περιβάλλον: αναζήτηση μεθόδου αντιμετώπισης του προβλήματος της όξινης απορροής

ΚΩΔΙΚΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ	ΜΟΝΑΔΕΣ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ (AU)	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΣΤΟ ΔΙΑΛΥΜΑ (ppb)
MTO 1α	0.099	46
MTO 1β	0.104	49
MTO 2α	0.056	26
MTO 2β	0.064	30
MTO 3Αα	0.007	3
MTO 3Αβ	0.022	10
MTO 3Αγ	0.024	11
MTO 3Βα	0.021	10
MTO 3Ββ	0.024	11
MTO 5α	0.029	13
MTO 5β	0.033	15
Όριο Ανιχνευσιμότητας	0.01	6

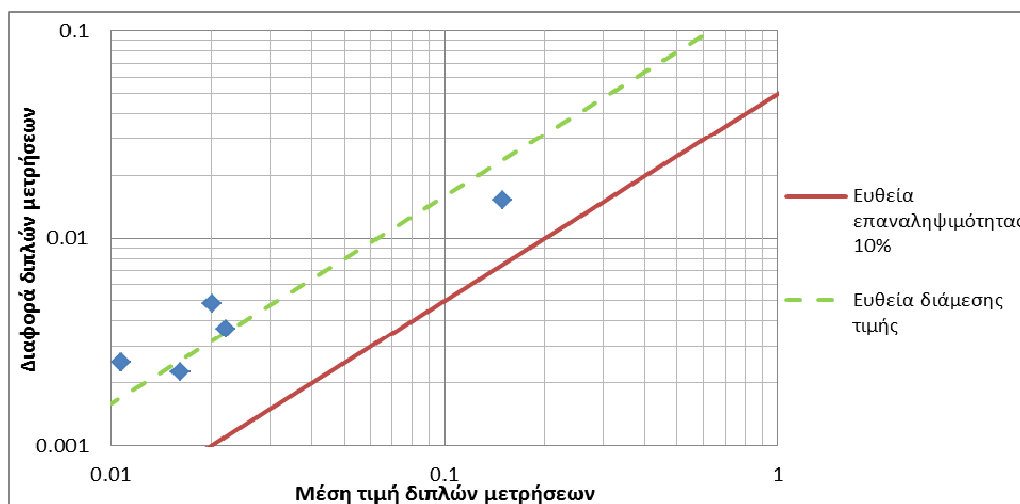
Πίν. Β2: Σύγκριση του ορίου ανιχνευσιμότητας Au στο διάλυμα με τις μετρηθείσες τιμές. Με κόκκινο συμβολίζονται οι τιμές κάτω από το όριο ανιχνευσιμότητας, οι οποίες δεν λήφθηκαν υπόψη

Η επαναληψιμότητα χαρακτηρίζει τη συμφωνία των αποτελεσμάτων μιας σειράς μετρήσεων και ποσοτικοποιεί τα τυχαία σφάλματα της αναλυτικής μεθόδου. Για τον υπολογισμό της επαναληψιμότητας χρησιμοποιήσαμε διπλά δείγματα κατά την τέλεση των πειραμάτων. Η επαναληψιμότητα στην περίπτωση διπλών μετρήσεων υπολογίζεται με βάση τη μέση τιμή και την απόλυτη διαφορά μεταξύ των ζευγών επαναλαμβανόμενων μετρήσεων (Ramsey, 1998). Ο υπολογισμός της επαναληψιμότητας γίνεται με χρήση «γραφημάτων επαναληψιμότητας 10%» στα οποία προβάλλονται οι μέσες τιμές και οι απόλυτες διαφορές των ζευγών μετρήσεων (Thompson & Howarth, 1978). Το διάγραμμα επαναληψιμότητας 10% για τις μετρήσεις Au φαίνεται στο σχήμα Β1 από όπου προέκυψε επαναληψιμότητα 32%. Η φτωχή επαναληψιμότητα που υπολογίστηκε μπορεί να αποδοθεί σε σφάλματα κατά την ογκομέτρηση τα οποία ασκούν μεγάλη επιρροή στις χαμηλές συγκεντρώσεις που προσδιορίστηκαν.

Τέλος, για τον προσδιορισμό της απόλυτης αναλυτικής ακρίβειας σε όλες τις αναλυτικές σειρές χρησιμοποιήθηκε το πιστοποιημένο υλικό αναφοράς (Certified Reference Material) SP49 γνωστής συγκέντρωσης Au (18.34 mg/ kg). Ο Πίνακας Β3 παρουσιάζει όλες τις μετρηθείσες τιμές στο CRM που χρησιμοποιήθηκε. Η απόκλιση που παρουσιάζουν οι τιμές είναι της τάξης του 2 ppm περίπου, με εξαίρεση ένα

Διεργασίες υπεργενετικής αλλοίωσης συμπαγούς θειούχου μεταλλοφορίας Cu – FeS₂ και μεταλλευτικών αποβλήτων του ανενεργού μεταλλείου Μαθιάτη της Κύπρου και επιπτώσεις στο περιβάλλον: αναζήτηση μεθόδου αντιμετώπισης του προβλήματος της όξινης απορροής

δείγμα που βρέθηκε να έχει ~4ppm. Επομένως παρατηρήθηκε συστηματική υποεκτίμηση στον προσδιορισμό της συγκέντρωσης Au. Ωστόσο η διαπίστωση αυτή γίνεται με επιφύλαξη λόγω της διαφοράς στα επίπεδα συγκέντρωσης Au μεταξύ του δείγματος αναφοράς (ppm) και των δειγμάτων της έρευνας (ppb).



Εικ. Β1: Διάγραμμα επαναληψιμότητας 10% για τις μετρήσεις Au.

ΚΩΔΙΚΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ	Au (ppm)	Απόκλιση από πιστοποιημένη τιμή
STD 4	16.00	-2.34
STD 1	16.75	-1.59
STD 2	16.36	-1.98
STD 3	14.05	-4.29
Certified Value	18.34	

Πίν. Β3: Μετρηθείσα συγκέντρωση CRM ανά πειραματική σειρά και τιμή υλικού αναφοράς

Αποτελέσματα δοκιμών εξουδετέρωσης

Η αξιολόγηση των μετρήσεων για τις δοκιμές εξουδετέρωσης έγινε με το ίδιο τρόπο με τα αποτελέσματα μετρήσεων του Au, όπως περιγράφηκε παραπάνω. Εξαίρεση αποτελεί η χρήση πιστοποιημένου υλικού αναφοράς, το όριο ανιχνευσιμότητας pH, και οι μετρήσεις στην ατομική απορρόφηση με τη χρήση εξαχνωτή γραφίτη. Ποιοτικός έλεγχος έγινε μόνο στα τρία υλικά που παρουσίασαν το βέλτιστο αποτέλεσμα και σε όλα τις υδρασβέστου.

Ο Πίνακας Β4 περιέχει όλες τις μετρήσεις που χρησιμοποιήθηκαν για τον ποιοτικό έλεγχο και εν συνεχεία στον Πίνακα Β5 τα όρια ανιχνευσιμότητας κάθε στοιχείου. Όπως προκύπτει, κάποιες μετρήσεις του καδμίου και του σιδήρου είναι κάτω από το όριο ανιχνευσιμότητας της μεθόδου.

Διεργασίες υπεργενετικής αλλοίωσης συμπαγούς θειούχου μεταλλοφορίας Cu – FeS₂ και μεταλλευτικών αποβλήτων του ανενεργού μεταλλείου Μαθιάτη της Κύπρου και επιπτώσεις στο περιβάλλον: αναζήτηση μεθόδου αντιμετώπισης του προβλήματος της όξινης απορροής

Προέλευση υλικού	Κοκκομετρία υλικού	Δείγμα	Ώρες ανάδευσης	pH	SO ₄ (ppm)	Cu (ppm)	Ni (ppm)	Co (ppm)	Mn (ppm)	Zn (ppm)	Cd (ppm)	Fe (ppm)	Cr (ppm)	Pb (ppm)
ΚΑΟΣ	150	MTW	6	7.14	5210	0.04	0.13	0.28	6.22	1.25	0.01	0.08	0.04	0.19
ΚΑΟΣ	150	MTW	6	7.00	4970	0.04	0.13	0.27	5.74	1.24	0.01	0.09	0.05	0.16
ΛΑΤΟΥΡΟΣ	300	MTW	6	6.95	4830	0.03	0.09	0.15	6.55	0.53	0.01	0.03	0.04	0.16
ΛΑΤΟΥΡΟΣ	300	MTW	6	6.90	4800	0.04	0.07	0.16	7.1	0.68	0.02	0.29	0.05	0.13
ΜΙΤΣΕΡΟ	150	MTW	6	7.40	4780	0.04	0.06	0.18	4.01	0.47	0.01	0.09	<0.01	<0.01
ΜΙΤΣΕΡΟ	150	MTW	6	7.40	4520	0.04	0.06	0.17	4.54	0.59	0.01	0.13	<0.01	<0.01
ΥΔΡΑΣΒΕΣΤΟΣ	-	MTW	1	7.30	3660	0.04	0.08	0.19	7.74	2.31	0.02	0.04	<0.01	<0.01
ΥΔΡΑΣΒΕΣΤΟΣ	-	MTW	1	7.20	3710	0.03	0.05	0.24	7.91	3.4	0.02	0.03	<0.01	<0.01
ΥΔΡΑΣΒΕΣΤΟΣ	-	MTW	2	6.90	n.d.	0.04	0.09	0.27	8.35	2.67	0.03	0.13	<0.01	<0.01
ΥΔΡΑΣΒΕΣΤΟΣ	-	MTW	2	7.27	4560	0.04	0.1	0.25	8.19	2.59	0.03	0.08	<0.01	<0.01
ΥΔΡΑΣΒΕΣΤΟΣ	-	MTW	3	7.08	n.d.	0.03	0.1	0.26	8.3	28	0.03	0.07	<0.01	<0.01
ΥΔΡΑΣΒΕΣΤΟΣ	-	MTW	3	7.33	4520	0.03	0.08	0.24	8.16	2.43	0.03	0.08	<0.01	<0.01
ΥΔΡΑΣΒΕΣΤΟΣ	-	MTW	6	7.84	5720	0.03	0.10	0.22	7.59	2.29	0.03	0.04	<0.01	<0.01
ΥΔΡΑΣΒΕΣΤΟΣ	-	MTW	6	7.93	5550	0.03	0.09	0.24	7.90	3.4	0.03	0.07	<0.01	<0.01
ΚΑΟΣ	150	RBLK	6	7.32	20	0.01	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.01	b.d.l.	0.01	n.d.	n.d.
ΛΑΤΟΥΡΟΣ	300	RBLK	6	7.10	40	b.d.l.	0.01	0.02	0.02	b.d.l.	b.d.l.	0.57	n.d.	n.d.
ΜΙΤΣΕΡΟ	150	RBLK	6	8.10	40	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	b.d.l.	0.06	n.d.	n.d.
ΥΔΡΑΣΒΕΣΤΟΣ	-	RBLK	1	12.20	20	0.01	b.d.l.	0.01	bdl	0.01	bdl	bdl	n.d.	n.d.
ΥΔΡΑΣΒΕΣΤΟΣ	-	RBLK	2	12.15	20	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
ΥΔΡΑΣΒΕΣΤΟΣ	-	RBLK	3	12.20	140	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
ΥΔΡΑΣΒΕΣΤΟΣ	-	RBLK	6	11.47	20	0.02	0.04	0.03	bdl	0.03	0.01	0.05	n.d.	n.d.

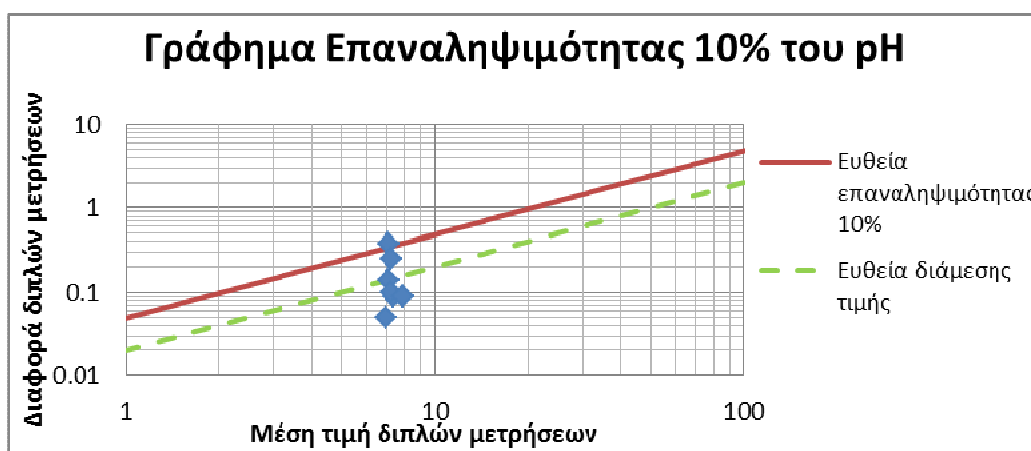
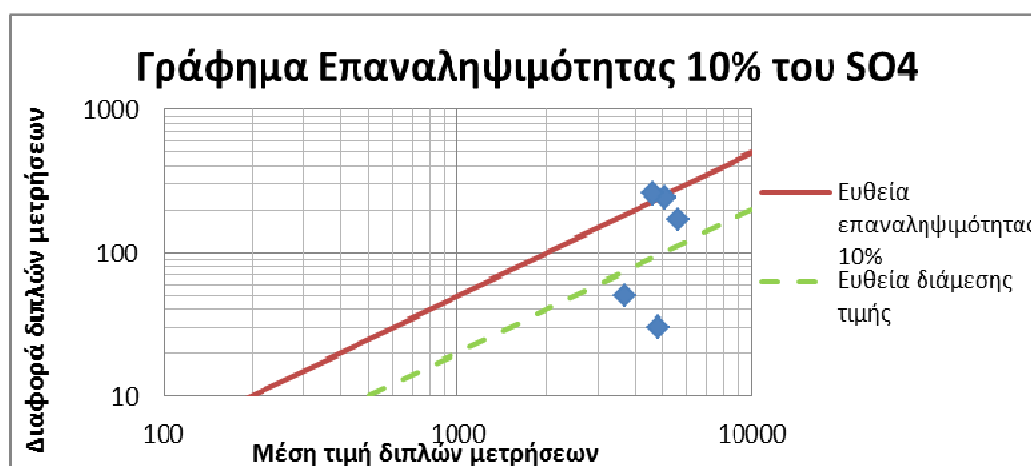
Πίν. Β4: Οι μετρήσεις των πειραμάτων εξουδετέρωσης. (n.d.: δεν προσδιορίστηκε, b.d.l.: κάτω από τα όριο ανιχνευσιμότητας, σε πράσινο κελί: μετρήσεις με τη χρήση FAAS, σε μπλε κελί: μετρήσεις που δεν λήφθηκαν υπόψη, σε κίτρινο κελί: μετρήσεις κάτω από τα όριο ανιχνευσιμότητας της μεθόδου)

Διεργασίες υπεργενετικής αλλοίωσης συμπαγούς θειούχου μεταλλοφορίας Cu – FeS₂ και μεταλλευτικών αποβλήτων του ανενεργού μεταλλείου Μαθιάτη της Κύπρου και επιπτώσεις στο περιβάλλον: αναζήτηση μεθόδου αντιμετώπισης του προβλήματος της όξινης απορροής

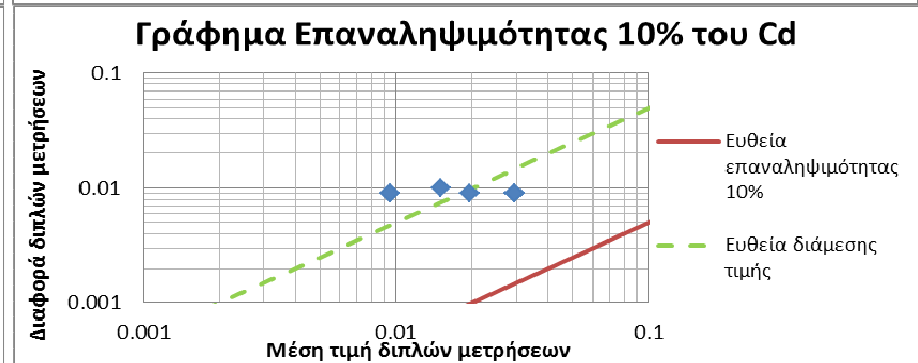
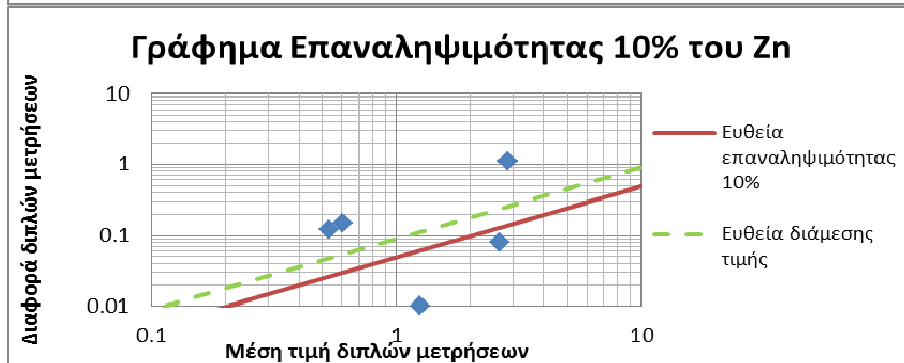
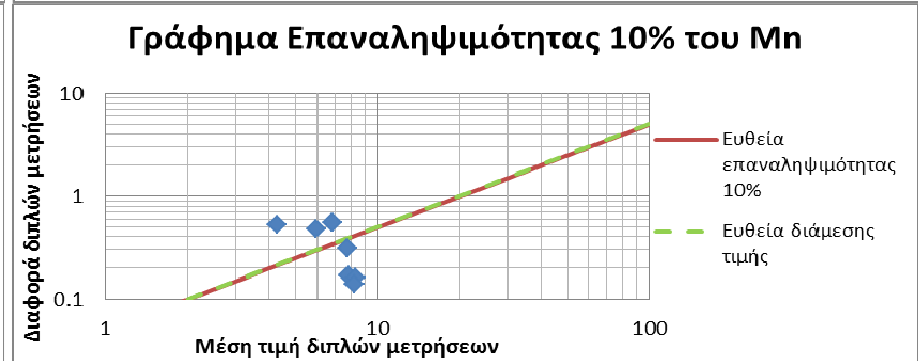
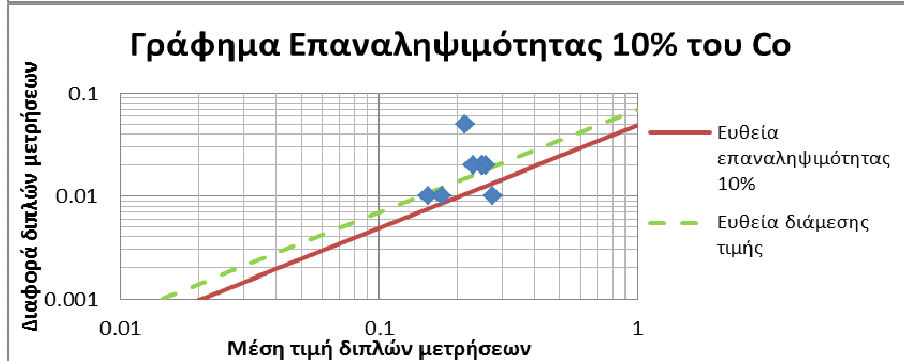
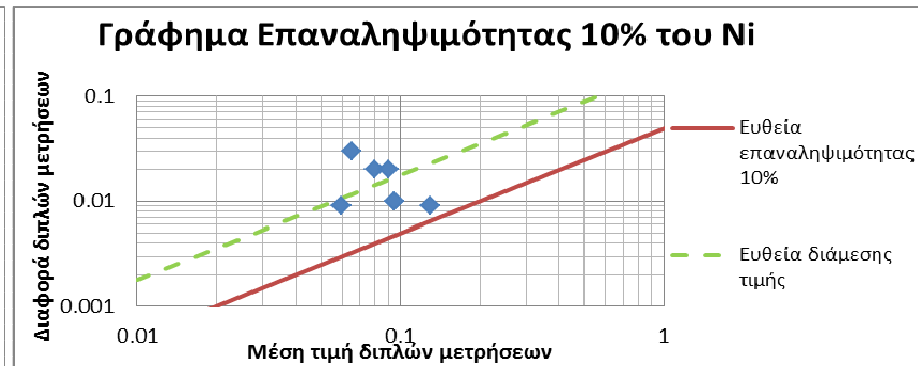
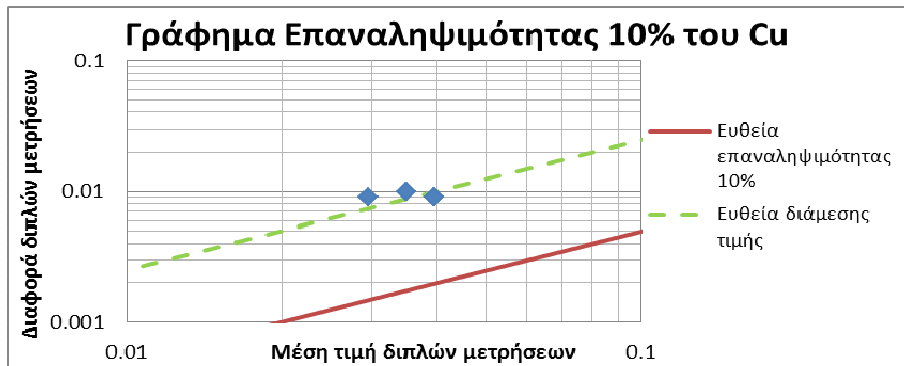
	SO ₄ (ppm)	Cu (ppm)	Ni (ppm)	Co (ppm)	Mn (ppm)	Zn (ppm)	Cd (ppm)	Fe (ppm)
Όριο ανιχνευσιμότητας	132	0.02	0.05	0.03	0.03	0.03	0.02	0.08

Πίν. Β5: Τα όρια ανιχνευσιμότητας για κάθε στοιχείο που μετρήθηκε

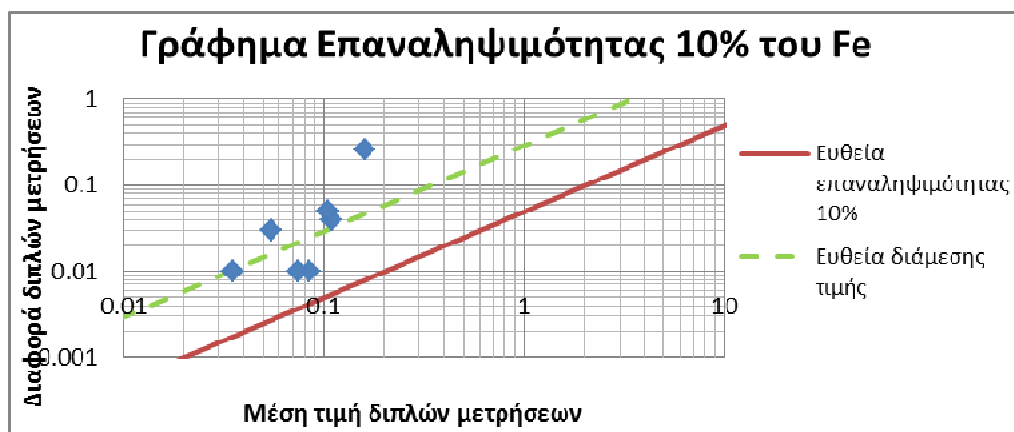
Όσον αφορά την επαναληψιμότητα, συχνά οι μετρήσεις των διπλών δειγμάτων παρουσίαζαν ίδιες τιμές. Το φαινόμενο αυτό οφείλεται κυρίως στις πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις των μετρούμενων στοιχείων. Για την υπέρβαση αυτού του προβλήματος χρησιμοποιήθηκε το σενάριο της χειρότερης περίπτωσης. Για παράδειγμα εάν σε δύο διπλά δείγματα είχαμε μέτρηση 0,04, τότε στην μία μέτρηση χρησιμοποιήθηκε το 0,035 και στην δεύτερη το 0,044. Η χρήση αυτής της τακτικής αν και έδωσε σχετικά υψηλές τιμές επαναληψιμότητας, ειδικά για τα στοιχεία με πολύ μικρές συγκεντρώσεις, παρόλα αυτά καλύπτει πέραν του δέοντος την πραγματική επαναληψιμότητα.



Διεργασίες υπεργενετικής αλλοίωσης συμπαγούς θειούχου μεταλλοφορίας Cu – FeS₂ και μεταλλευτικών αποβλήτων του ανενεργού μεταλλείου Μαθιάτη της Κύπρου και επιπτώσεις στο περιβάλλον: αναζήτηση μεθόδου αντιμετώπισης του προβλήματος της όξινης απορροής



Διεργασίες υπεργενετικής αλλοίωσης συμπαγούς θειούχου μεταλλοφορίας Cu – FeS₂ και μεταλλευτικών αποβλήτων του ανενεργού μεταλλείου Μαθιάτη της Κύπρου και επιπτώσεις στο περιβάλλον: αναζήτηση μεθόδου αντιμετώπισης του προβλήματος της όξινης απορροής



	SO ₄	pH	Cd	Cu	Co	Fe	Mn	Ni	Zn
Επαναληψιμότητα %:	4	2	100	50	14	60	10	32	18

Πίν. Β6: Συγκεντρωτικός πίνακας επαναληψιμότητας μέτρησης στοιχείων

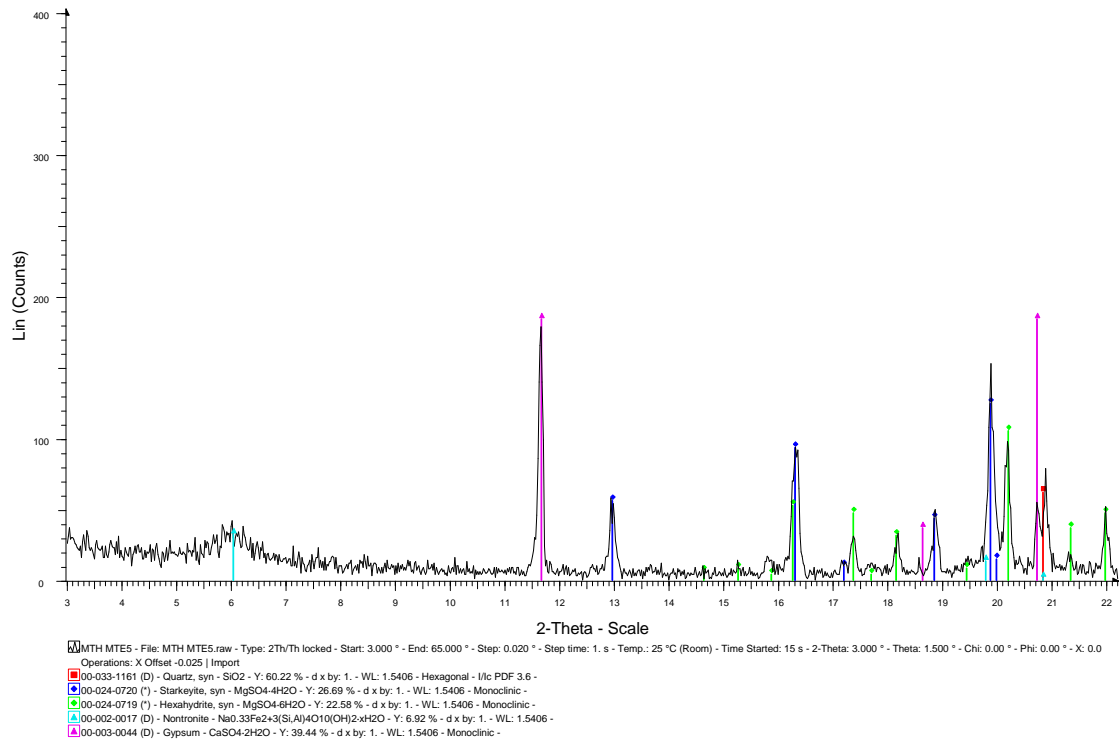
Οι επαναληψιμότητες γενικά κυμαίνονται σε καλό επίπεδο για το pH και SO₄. Με βάση το εμπειρικό όριο αποδεκτής επαναληψιμότητας 10% στην περίπτωση του κοβαλτίου, μαγγανίου και ψευδαργύρου έχουμε μέτρια επαναληψιμότητα ενώ όσον αφορά τον χαλκό, τον σίδηρο και το κάδμιο η επαναληψιμότητα είναι φτωχή. Δεδομένων των πολύ χαμηλών συγκεντρώσεων μετά την ανάδευση με τα υλικά εξουδετέρωσης η φτωχή επαναληψιμότητα δεν επηρεάζει αρνητικά την αξιοπιστία των αποτελεσμάτων.

Διεργασίες υπεργενετικής αλλοίωσης συμπαγούς θειούχου μεταλλοφορίας Cu – FeS₂ και μεταλλευτικών αποβλήτων του ανενεργού μεταλλείου Μαθιάτη της Κύπρου και επιπτώσεις στο περιβάλλον: αναζήτηση μεθόδου αντιμετώπισης του προβλήματος της όξινης απορροής

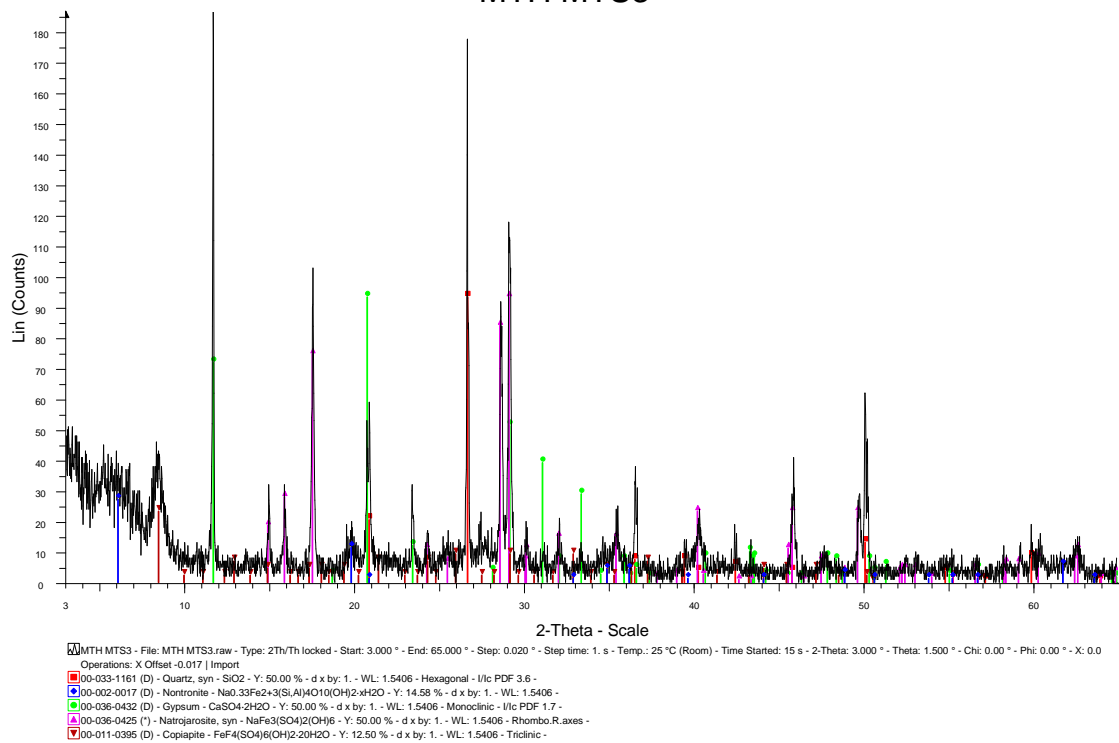
Παράρτημα 3

Ενδεικτικά ακτινοδιαγράμματα

MTH MTE5



MTH MTS3



Διεργασίες υπεργενετικής αλλοίωσης συμπαγούς θειούχου μεταλλοφορίας Cu – FeS₂ και μεταλλευτικών αποβλήτων του ανενεργού μεταλλείου Μαθιάτη της Κύπρου και επιπτώσεις στο περιβάλλον: αναζήτηση μεθόδου αντιμετώπισης του προβλήματος της όξινης απορροής

