

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

ΧΑΡΗΣ Γ. ΣΑΜΑΝΙΔΗΣ

ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΚΑΙ ΓΕΩΧΗΜΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΘΕΠΙΚΩΝ ΑΛΑΤΩΝ
ΣΤΑ ΜΕΤΑΛΛΕΥΤΙΚΑ ΤΕΛΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΜΠΥΚΝΩΜΑΤΑ ΑΠΟ
ΤΗΝ ΑΝΕΝΕΡΓΗ ΜΟΝΑΔΑ ΕΜΠΛΟΥΤΙΣΜΟΥ ΣΤΗΝ ΚΙΡΚΗ
ΕΒΡΟΥ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ



ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ
2012

ΧΑΡΗΣ Γ. ΣΑΜΑΝΙΔΗΣ

ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΚΑΙ ΓΕΩΧΗΜΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΘΕΠΚΩΝ ΑΛΑΤΩΝ ΣΤΑ
ΜΕΤΑΛΛΕΥΤΙΚΑ ΤΕΛΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΜΠΥΚΝΩΜΑΤΑ ΑΠΟ ΤΗΝ ΑΝΕΝΕΡΓΗ
ΜΟΝΑΔΑ ΕΜΠΛΟΥΤΙΣΜΟΥ ΣΤΗΝ ΚΙΡΚΗ ΕΒΡΟΥ

ΥΠΟΒΛΗΘΗΚΕ ΣΤΟ ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ
ΤΟΜΕΑ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΑΣ, ΠΕΤΡΟΛΟΓΙΑ, ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΟΛΟΓΙΑΣ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ

Δρ ΜΕΛΦΟΣ ΒΑΣΙΛΕΙΟΣ, ΛΕΚΤΟΡΑΣ

© ΣΑΜΑΝΙΔΗΣ ΧΑΡΗΣ, ΤΟΜΕΑΣ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΑΣ, ΠΕΤΡΟΛΟΓΙΑΣ,
ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΟΛΟΓΙΑΣ, 2012

Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος. All rights reserved.

ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΚΑΙ ΓΕΩΧΗΜΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΘΕΠΚΩΝ ΑΛΑΤΩΝ ΣΤΑ
ΜΕΤΑΛΛΕΥΤΙΚΑ ΤΕΛΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΜΠΥΚΝΩΜΑΤΑ ΑΠΟ ΤΗΝ ΑΝΕΝΕΡΓΗ
ΜΟΝΑΔΑ ΕΜΠΛΟΥΤΙΣΜΟΥ ΣΤΗΝ ΚΙΡΚΗ ΕΒΡΟΥ

Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για σκοπό μη κερδοσκοπικό, εκπαιδευτικής ή ερευνητικής φύσης, υπό την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης και να διατηρείται το παρόν μήνυμα. Ερωτήματα που αφορούν τη χρήση της εργασίας για κερδοσκοπικό σκοπό πρέπει να απευθύνονται προς το συγγραφέα.

Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σε αυτό το έγγραφο εκφράζουν τον συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευτεί ότι εκφράζουν τις επίσημες θέσεις του Α.Π.Θ.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΗΛΗΨΗ.....	5
ABSTRACT.....	6
ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ.....	7
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	8
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΙΣΤΟΡΙΚΟ ΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΥΤΙΚΩΝ ΔΡΑΣΤΗΡΙΟΤΗΤΩΝ ΣΤΗΝ ΠΕΡΙΟΧΗ ΤΟΥ ΧΩΡΙΟΥ ΚΙΡΚΗ.....	11
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΓΕΩΛΟΓΙΑ ΤΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ.....	23
3.1. Λιθοστρωματογραφία της μάζας της Ροδόπης.....	24
3.1.1. Ενότητα Μάκρης.....	26
3.1.2. Ενότητα Δρυμού-Μελίας.....	26
3.2. Ο Τριτογενής μαγματισμός της λεκάνης Αισύμης-Κίρκης.....	27
3.3. Κοιτασματολογία στην περιοχή της Κίρκης.....	29
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΚΛΙΜΑ.....	33
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΟΞΙΝΗ ΑΠΟΡΡΟΗ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ.....	36
5.1. Αντιδράσεις οξείδωσης και γένεση της όξινης απορροής.....	40
5.2. Αντιμετώπιση της όξινης απορροής.....	42
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΡΕΥΝΑΣ.....	43
6.1. Εργασίες υπαίθρου.....	43
6.1.1. Επιτόπια αναγνώριση της περιοχής.....	43
6.1.2. Δειγματοληψία.....	44
6.2. Εργαστηριακές αναλύσεις.....	50
6.2.1. Επιτόπου καθορισμός pH των υδάτων.....	50
6.2.2. Μετρήσεις φυσικών παραμέτρων των υδάτων.....	51
6.2.3. Περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD).....	55
6.2.4. Μικροαναλύσεις θεικών αλάτων.....	58
6.2.5. Χημικές αναλύσεις θεικών αλάτων.....	59
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....	60
7.1. Μετρήσεις pH των υδάτων.....	60
7.2. Μετρήσεις φυσικών παραμέτρων των υδάτων.....	61
7.3. Περιθλασιμετρία ακτίνων X.....	62
7.4. Μικροαναλύσεις.....	74
7.5. Χημικές αναλύσεις θεικών αλάτων.....	74

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8: ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....	76
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	82
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	84
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ.....	92

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Το κοιτασματολογικό ενδιαφέρον στην ευρύτερη περιοχή του χωριού Κίρκη στο Νομό Έβρου, καταγράφηκε για πρώτη φορά επίσημα το 1880. Έκτοτε και μέχρι σήμερα η περιοχή έλκει το ενδιαφέρον των επιστημόνων λόγω του γεγονότος ότι η μεταλλοφορία που παρουσιάζει χαρακτηρίζεται ιδιόμορφη και σπάνια. Ιδιαίτερο στοιχείο είναι και η παρουσία θειοαλάτων στα τέλματα απόθεσης των αποβλήτων.

Αν και τα μεταλλεία σταμάτησαν τις δραστηριότητές τους το 1997, από τότε και μέχρι σήμερα λίγα έγιναν για την αποκατάσταση του περιβάλλοντος, με αποτέλεσμα ο χώρος όπου εδραζόταν το εργοστάσιο εμπλουτισμού καθώς και τα μεταλλεία να αποτελούν πλέον μία «ωρολογιακή βόμβα» για το περιβάλλον και την υγεία των κατοίκων της ευρύτερης περιοχής λόγω παρουσίας τοξικών υλικών.

Η παρούσα διπλωματική εργασία πραγματεύεται την ορυκτολογία και τη γεωχημεία των θειικών αλάτων που εμφανίζονται στα μεταλλευτικά τέλματα και συμπεκνώματα της ανενεργής μονάδας εμπλουτισμού των μεταλλείων Κίρκης καθώς και την συμπεριφορά αυτών υπό την επίδραση ατμοσφαιρικών παραγόντων, όπως είναι το νερό και η θερμοκρασία, όπως επίσης και την συμβολή τους στη δημιουργία της όξινης απορροής των μεταλλείων.

Ακόμη αναγνωρίζεται η τοξικότητά τους με βάση τα αποτελέσματα εργαστηριακών μεθόδων που πραγματοποιήθηκαν, καθώς είναι φορείς χημικών στοιχείων, όπως είναι το αρσενικό, ο μόλυβδος, το κάδμιο, όπου και εστιάζεται η επικινδυνότητά τους για την ανθρώπινη υγεία.

ABSTRACT

“Mineralogical and geochemical study of the secondary sulfate minerals in the tailing ponds and in the concentrates from the inactive flotation plant at Kirki mines, Evros, NE GREECE”

The ore mineral deposits of the broader area around Kirki at Evros County first were recognized in 1880, according to the public records. Since then, the region has been attracting scientific notice due to its rare and distinctive metallogeny. As well as the presence of the certain secondary sulfate minerals, at the mine waste tailings.

Although the mines ceased their activities in 1997, since then, few things have been done of in terms of environmental rehabilitation and landscape restoration. As a result, the site of the flotation plant where the enrichment of the ore minerals took place, along with the mines, due to the presence of toxic wastes, seems like serious danger for the environment and the health of residents in the broader area.

The present thesis focuses on the mineralogy and geochemistry of the sulfates in the tailing ponds and the concentrates from the inactive flotation plant at Kirki mines. Furthermore, our intention is to observe how these sulfates interact with specific parameters, such as water and temperature, and their role in the phenomenon of the Acid Mine Drainage.

In addition, we utilized the results of analytical methods to identify the toxic chemical elements, such as As, Pb, Cd that are potentially harmful to the human health.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον Καθηγητή μου κ. Βασίλη Μέλφο, για την άριστη συνεργασία που είχαμε, για τις γνώσεις τις οποίες μου μεταλαμπάδευσε καθώς και για το αμείωτο ενδιαφέρον του καθόλη τη διάρκεια της συνεργασίας μας.

Ιδιαίτερα δε αισθάνομαι την υποχρέωση να ευχαριστήσω τον Δρ Κυριάκο Αρίκα, Υφηγητή του Ινστιτούτου Ορυκτολογίας-Πετρογραφίας του Πανεπιστημίου του Αμβούργου, ο οποίος είχε την ευγενή καλοσύνη να μας παραχωρήσει μικροαναλύσεις και υλικό από την υπό μελέτη περιοχή, στοιχεία πολύτιμα για την πραγματοποίηση της εργασίας και την εξαγωγή συμπερασμάτων.

Ευχαριστώ θερμά την χημικό κυρία Μαρία Καπνιστή, Καθηγήτρια στην σχολή τεχνολογικών εφαρμογών του γενικού τμήματος θετικών επιστημών των ΑΤΕΙ Θεσσαλονίκης, για τις αναλύσεις δειγμάτων νερού που πραγματοποίησε. Η βοήθεια της ήταν πολύτιμη. Την ευχαριστώ για την προθυμία που πάντοτε επεδείκνυε στο να δίνει λύσεις στα προβλήματα αλλά και για τα καλά της λόγια που πάντοτε μου έδιναν θάρρος και δύναμη. Ευχαριστώ τον Λέκτορα του ΑΠΘ κύριο Αλέξανδρο Χατζηπέτρο για την ανάγνωση των εγκάρσιων τομών της περιοχής που πραγματοποιήσαμε, καθώς και τον πρόεδρο του Πολιτιστικού Συλλόγου Κίρκης, κύριο Αλέξανδρο Κατσίκια, και τον υπεύθυνο δημοσίων σχέσεων του πολιτιστικού συλλόγου, κύριο Παναγιώτη Τσολάκη, για την άμεση ανταπόκρισή τους στο αίτημά μας για εύρεση πληροφοριών και φυσικά για τα καλά τους λόγια που μου έδωσαν δύναμη για την διεκπεραίωση του έργου αυτού.

Ευχαριστώ όλους που ποικιλοτρόπως με βοήθησαν στην προσπάθεια μου αυτή και ιδιαίτερα τη φίλη μου Ντίνα Μπασιά γιατί υπέστη μεγάλη ταλαιπωρία μέχρι να διεκπεραιωθεί αυτή η έρευνα, καθώς και το φίλο μου Θάνο Τσικερδέκη που φρόντισε για τη μετάβασή μου στο χώρο των μεταλλείων.

Τέλος, αισθάνομαι τη βαθιά υποχρέωση να ευχαριστήσω την οικογένειά μου για την ηθική συμπαράσταση και την υλική υποστήριξη, όπως και την αμέριστη ενθάρρυνση καθόλη τη διάρκεια των σπουδών μου.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η περιοχή έρευνας βρίσκεται στο γεωγραφικό διαμέρισμα της Θράκης, η οποία απλώνεται στη ΒΑ πλευρά της Ελλάδας και συνορεύει με τη Βουλγαρία στα βόρεια και την Τουρκία στα ανατολικά, ενώ νότια απλώνεται το Θρακικό πέλαγος (Σχήμα 1).



Σχήμα 1. Η Θράκη και οι νομοί της. Πηγή: Γεωγραφικός Άτλας, Εκδόσεις Μαλλιάρης, 1998.

Η μελέτη περιλαμβάνει την ευρύτερη περιοχή του χωριού Κίρκη. Η Κίρκη βρίσκεται στους πρόποδες της οροσειράς της Ροδόπης, η οποία καλύπτει μεγάλο μέρος της Θράκης προς τα ελληνοβουλγαρικά σύνορα. Το τοπίο χαρακτηρίζεται από εναλλαγές λόφων, βραχωδών εξάρσεων καθώς και καλλιεργήσιμων εκτάσεων.

Η Κίρκη απέχει από την Αλεξανδρούπολη 25 km οδικώς προς τα βορειοανατολικά, ενώ τα μεταλλεία εντοπίζονται 5 km βόρεια του σιδηροδρομικού σταθμού Κίρκης και της γραμμής Θεσσαλονίκης-Αλεξανδρούπολης (Σχήμα 2).

Κατά την ελληνική μυθολογία, η Κίρκη ήταν θυγατέρα του Ήλιου και της Ωκεανίδας Πέρσης, αδελφή του Αιήτη, η οποία κατοικούσε στο νησί Αιαία και θεωρείτο μάγισσα. Κατά τον Ησίοδο, η Κίρκη απέκτησε δύο γιους από τον Οδυσσέα, τον Άγριο και τον Λατίνο (Τσοτάκου-Καρβέλη 2012).



Σχήμα 2. Σιδηροδρομικός σταθμός Κίρκης.

Το όνομα του χωριού δεν μπορεί να συσχετιστεί με την Κίρκη της μυθολογίας παρά μόνο στο ότι το χωριό συνοδεύεται από τη μαγεία και τα κάλλη που το προικίζει η φύση. Πάντως, επικρατέστερη άποψη για την ονομασία του χωριού είναι αυτή που το συνδέει με τον αριθμό 40, γιατί σύμφωνα με τον Καζαντζή (2008) τα караβάνια που ταξίδευαν από την Ευρώπη προς την Κωνσταντινούπολη αναπαύονταν και ανεφοδιάζονταν στα χάνια που υπήρχαν στην περιοχή, 45 τον αριθμό. Το 40^ο χάνι βρισκόταν στην Κίρκη. Έτσι η Κίρκη παίρνει το όνομά της από το τούρκικο Κίρκ-Χαν – Τεσσαρακοστό Χάνι.

Παραθέτουμε αυτούσιο το απόσπασμα από την έρευνα της φιλόλογου Θέμιδος Χατζηγεωργίου, που εκδόθηκε το 1958, σελ. 61-62: «Λέγεται ότι από Ήπειρο μέχρι Κωνσταντινουπόλεως υπήρχαν τεσσαράκοντα πέντε χάνια, έκαστον αποστάσεως

πορείας μιας μέρας από του άλλου, σωζόμενα μέχρι των τελευταίων ετών της Τουρκοκρατίας, εν δ' εξ αυτών, το τουρκιστί ονομαζόμενο Κιρκ-Χαν ονομάζεται σήμερα Κίρκη, αναπτυχθέν εις το χωρίον όπως και πολλά άλλα».

Το όνομα Κίρκη σήμερα το συναντούμε και στην Αστρονομία. Αστεροειδής που ανακαλύφθηκε το 1855 από τον Ζαν Σακορνάκ ονομάστηκε «34 Κίρκη» (34 Circe).

Σήμερα το χωριό Κίρκη είναι γνωστό για τα αρχαιολογικά ευρήματά του, τα οποία θεωρούνται σπουδαία για τους ερευνητές στη μελέτη και έρευνα της θρησκείας των αρχαίων Θρακών. Στην περιοχή εντοπίστηκε υπαίθριο θρακικό Ιερό και βορειοανατολικά του χωριού Κίρκη, σε μια βραχώδη πλαγιά του όρους Πανηγύρι ανακαλύφθηκε η Νεκρόπολη της αρχαίας θρακικής φυλής των Κικόνων που χρονολογείται από τον 11^ο ως τον 6^ο αιώνα π.Χ. Σύμφωνα με την ορφική αντίληψη η ψυχή του νεκρού διψά (Κιοτσεκόγλου 2003). Έτσι η παρουσία της Νεκρόπολης δεικνύει την παρουσία νερού στην περιοχή, κάτι το οποίο θα μας απασχολήσει αργότερα.

Επίσης, η Κίρκη είναι γνωστή για τα μεταλλεία της, με τα οποία θα ασχοληθούμε αναλυτικότερα στα επόμενα κεφάλαια.

Ακόμα, έντονο επιστημονικό ενδιαφέρον παρουσιάζεται και για ένα σπάνιο είδος πεταλούδας που υπάρχει στην περιοχή των μεταλλείων, το ενδημικό είδος «Άρχων Λεπτοκαρέας» (Σχήμα 3).



Σχήμα 3. Η πεταλούδα της Κίρκης «Άρχων Λεπτοκαρέας». Πηγή: www.newsbeast.gr.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. ΙΣΤΟΡΙΚΟ ΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΥΤΙΚΩΝ ΔΡΑΣΤΗΡΙΟΤΗΤΩΝ ΣΤΗΝ ΠΕΡΙΟΧΗ ΤΟΥ ΧΩΡΙΟΥ ΚΙΡΚΗ

Η περιοχή της Κίρκης ήταν γνωστή από το 1880 για την παρουσία μεταλλοφορίας μικτών θειούχων. Και στην αρχαιότητα επίσης η ευρύτερη περιοχή της Θράκης ήταν γνωστή για τον ορυκτό πλούτο από τα «εν Σκαπτή Ύλη» του Θουκυδίδη. Για τον λόγο αυτό πολλές ξένες και ελληνικές εταιρείες προσπάθησαν να αξιοποιήσουν τα κοιτάσματα αυτά, μέχρι και το 1997, όταν και τα μεταλλεία σταμάτησαν τη λειτουργία τους. Το μεταλλείο Κίρκης, ή Άγιος Φίλιππος (Σχήμα 4) όπως είναι γνωστότερο, βρίσκεται περίπου 20 km Β-ΒΔ της Αλεξανδρούπολης.



Σχήμα 4. Η εικόνα των μεταλλείων Αγίου Φιλίππου Κίρκης όπως είναι σήμερα.

Οι εγκαταστάσεις του βρίσκονται σε υψόμετρο 310-420 m. Παλαιότερα το μεταλλείο συνδεόταν με το χωριό Κίρκη «διά στενής αμαξιτής οδού» μήκους 7 km.

Το μεταλλείο χωριζόταν σε 2 μεταλλευτικούς χώρους, τον Δημόσιο χώρο στα βόρεια και τον Ιδιωτικό χώρο «Ιατρίδη» νοτιότερα (Maratos and Andronopoulos 1965).

Η πρώτη παραχώρηση του χώρου γίνεται το 1880 με τουρκικό φερμάνι με την επωνυμία «παραχώρησης εις Καρά-Καγιά» (Μαύρη Πέτρα). Κατά το διάστημα αυτό η «Καρά-Καγιά» αλλάζει πολλούς ιδιοκτήτες. Οι πρώτοι γνωστοί ιδιώτες που ενδιαφέρθηκαν για την περιοχή ήταν ο Αυστριακός Βιξ και ο Π. Μυστακόπουλος. Μετά την απελευθέρωση της Θράκης το 1920, το ελληνικό κράτος θέλησε να κρατικοποιήσει τον χώρο ο οποίος είχε παραχωρηθεί σε ιδιώτες. Το 1926 όμως, ο Άγγλος Άλφρεντ Τζάκσον ήγειρε αξιώσεις επί της κρατικοποίησης της περιοχής και τελικά το κράτος τού παραχώρησε τον χώρο υπό όρους σύμβασης για διάστημα 50 ετών (Maratos and Andronopoulos 1965).

Το 1932 τα δικαιώματα του μεταλλευτικού χώρου παραχωρούνται στην αγγλική εταιρεία Thracian Union, η οποία μετονομάστηκε σε Thracian Mineral Products το 1934. Τα δικαιώματα της Thracian Mineral Products μεταβιβάζονται στην εταιρεία Kirka-Mines Ltd, επίσης αγγλικών συμφερόντων, μετά από έγκριση του Δημοσίου το 1936. Μετά την χρεοκοπία και την αυτοκτονία του ιδιοκτήτη, του οποίου το όνομα δεν γνωρίζουμε, οι εργασίες των Άγγλων διακόπηκαν οριστικά το 1939. Η αγγλική δραστηριότητα άφησε πίσω της 1.600 m ερευνητικών μεταλλευτικών στοών. Η παραγωγή είχε ανέλθει σε 15.000 τόνους μεταλλεύματος tout-venant (σε μορφή χαλκιού) το οποίο είχε εξαχθεί στην Ευρώπη μέσω του σιδηροδρομικού σταθμού (Σχήμα 5) της Κίρκης (Maratos and Andronopoulos 1965).

Επίσης, από την αγγλική εταιρεία διασώζονται χημικές αναλύσεις Pb και Zn από τις στοές, οι οποίες παρουσιάζονται στο τέλος της εργασίας αυτής όπου παραθέτονται και οι απόψεις μας. Τις προαναφερθείσες χημικές αναλύσεις που πραγματοποίησαν οι Άγγλοι, μετά από έρευνα που πραγματοποιήσαμε σχεδόν σε ολόκληρη την Ελλάδα, τις εντοπίσαμε το 2011 σε παλαιοπωλείο στην Αθήνα. Λόγω του ότι ήταν δυσανάγνωστες και φθαρμένες από την πάροδο του χρόνου, τις καταγράψαμε και τις επεξεργαστήκαμε σε H/Y με το λογισμικό υπολογιστικών φύλλων Excel της Microsoft.

Το 1940 η ελληνογερμανική εταιρεία African Bergwerks AG αναλαμβάνει την εκμετάλλευση των μεταλλείων και κατά τον Β΄ Παγκόσμιο Πόλεμο και την Κατοχή, το 1942-1944, η εταιρεία περιέρχεται σε βουλγαρικό-γερμανικό έλεγχο με την ονομασία Thrazich Bergwerks AG. Τότε πραγματοποιήθηκαν επιπλέον 1.900 m υπόγειων έργων. Κατά την περίοδο αυτή, οι Γερμανοί κατασκεύασαν ένα

υπερσύγχρονο για την εποχή εργοστάσιο εμπλουτισμού μεταλλεύματος, αποτελούμενο από 2 μεγάλα κτήρια για την κατεργασία, καθώς και μονάδες θραύσης πετρωμάτων, λειοτρίβισης, εμπλουτισμού με τη μέθοδο επίπλευσης κ.ά. (Prigopoulos 2010).



Σχήμα 5. Σημείο όπου γινόταν η φόρτωση μεταλλεύματος σε βαγόνια, για την εξαγωγή του στην Ευρώπη, μέσω της σιδηροδρομικής γραμμής.

Κατά την επίσκεψή μας στο χώρο της ανενεργής μονάδας εμπλουτισμού αντικρίσαμε με δέος τις πελώριες εγκαταστάσεις και διαπιστώσαμε το μέγεθος της επένδυσης που έκαναν οι Γερμανοί την εποχή εκείνη. Εικάζουμε ότι η επένδυση αυτή πραγματοποιήθηκε στο πλαίσιο των αυξημένων αναγκών που είχε η Γερμανία για μεταλλεύματα, τα οποία χρησιμοποιούσε για την κατασκευή πολεμικών υλικών.

Το όλο έργο περιλάμβανε επίσης εκτεταμένες εγκαταστάσεις για όλες τις βαθμίδες προσωπικού, και όλες παρείχαν ύδρευση και αποχέτευση. Οι βίλες των διευθυντών ήταν ένα θαύμα της αρχιτεκτονικής. Το κάλλος και η τεχνική συνδυάστηκαν για να δώσουν αριστουργήματα. Οι μεγάλες βεράντες, τα τζάκια, η τοποθέτηση στον χώρο, η συμμετρία των κατοικιών έδιναν την εικόνα μιας άψογης αισθητικής. Σήμερα τα γραφεία της εταιρίας, οι εγκαταστάσεις του προσωπικού και

οι βίλες των διευθυντών βρίσκονται σε άθλια κατάσταση γκρεμισμένες και κατεστραμμένες (Σχήμα 6).



Σχήμα 6. Τα γραφεία των εργαζομένων όπως είναι σήμερα.

Ο χρόνος φρόντισε να αφήσει τα σημάδια του. Επίσης είναι εμφανής η αδιαφορία της πολιτείας, αφού οι προαναφερθείσες εγκαταστάσεις θα μπορούσαν σήμερα να αποτελούν μουσειακούς χώρους και χώρους επιμόρφωσης για τη μεταλλευτική ιστορία της χώρας μας.

Αυτή την περίοδο, στα «Πάνω Μεταλλεία», όπως ονομαζόταν ο χώρος όπου γινόταν η εξόρυξη, λειτούργησε ένας κεντρικός σταθμός φόρτωσης μεταλλεύματος. Δημιουργήθηκε επίσης μια κύρια γαλαρία με το άνοιγμα του στομίου της να χωρά 4 σιδηροτροχιές βαγονιών. Αυτή η κύρια σήραγγα διακλαδιζόταν σε επιμέρους σήραγγες και επικοινωνούσε με πηγάδι βάθους 100 m, όπου γινόταν η ανάσυρση υλικών με τα «βαρούλκα». Στα «Κάτω Μεταλλεία», όπως ονομαζόταν ο χώρος όπου δημιουργήθηκαν οι προαναφερθείσες εγκαταστάσεις εμπλουτισμού και διαχωρισμού του μεταλλεύματος, θεωρούμε ότι είχαν επενδυθεί υπέρογκα κεφάλαια. Ο χώρος αυτός ονομαζόταν «Φολτάτσι» και υπήρχαν δύο πανύψηλες κτηριακές εγκαταστάσεις

που συνδέονταν με επιμήκη εναέριο κιβωτό διάδρομο που μετέφερε μεταλλευτικό υλικό, οι οποίες δεσπόζουν ακόμη και σήμερα, 68 περίπου χρόνια μετά (Σχήμα 7).



Σχήμα 7. Ο εναέριος κιβωτός διάδρομος που ένωνε τα δύο κτήρια για τη μεταφορά του μεταλλεύματος.

Τότε κατασκευάστηκαν το χημείο και τα γραφεία ελέγχου. Αξιοθαύμαστη είναι επίσης και η κατασκευή κατά την περίοδο αυτή ενός εναέριου σιδηροδρόμου μεταφοράς υλικού από τα «Πάνω Μεταλλεία» προς ένα κεντρικό σημείο στις εγκαταστάσεις θραύσης και εμπλουτισμού των «Κάτω Μεταλλείων». Τα βαγονέτα κάλυπταν μια απόσταση περίπου 10 km μέσα από δάση και βουνοκορφές (Καζαντζής 2008). Όλες οι εγκαταστάσεις τροφοδοτούνταν με ηλεκτρική ενέργεια από μια γεννήτρια η οποία είχε εγκατασταθεί στη βιομηχανική μονάδα του εργοστασίου εμπλουτισμού (Σχήμα 8).

Παραθέτουμε αυτούσιο το κείμενο από την έκθεση του οργανισμού UNRRA (1947): «Αι εγκαταστάσεις αύται αποτελούνται από κεντρικών ηλεκτρικών σταθμών 490 HP μετά δύο αεροσυμπιεστών και δεξαμενής πεπιεσμένου αέρος χωρητικότητας 12 m³ δια την λειτουργίαν των διατρητικών μηχανημάτων εξορύξεως, ως και από πλήρη εγκατάστασιν εμπλουτισμού δι' επιπλεύσεως προς επεξεργασίαν 100 t

μεταλλεύματος ημερησίως, με ίδιον ηλεκτρικόν σταθμόν ισχύος 650 HP, μετά γεννητρίας και όλων των εξαρτημάτων και των αναγκαίων υδραυλικών εγκαταστάσεων. Επίσης εγένετο εγκατάστασις εναερίου σιδηροδρόμου δύο καλωδίων μήκους 5 km μεταξύ του μεταλλείου και του εργοστασίου εμπλουτισμού, ως και φράγματος προς εναποθήκευσιν της απαιτούμενης ποσότητος ύδατος διά την λειτουργίαν της εγκαταστάσεως επιπλεύσεως κατά τους θερινούς μήνας. Τέλος κατασκευάσθησαν αμαξιτή οδός 7 km μήκους και 3 km πλάτους μεταξύ μεταλλείου και εργοστασίου εμπλουτισμού και διάφορα οικήματα. Η αξία των εγκαταστάσεων υπολογίζεται εις 170.000.000 δραχμάς του 1938».



Σχήμα 8. Η ηλεκτρογεννήτρια των 650 HP όπως είναι σήμερα.

Το 1945 τα μεταλλεία εισέρχονται στην κυριότητα του ελληνικού Κράτους αφού εκείνη τη χρονιά έχουμε τη λήξη του Β΄ Παγκοσμίου πολέμου και την οπισθοχώρηση των Γερμανών.

Το 1946 την περιοχή αναλαμβάνει η αμερικανική εταιρεία Mediterranean Mines, η οποία και ξεκινάει εργασίες μερικής υποστύλωσης των προϋπαρχόντων στοών, τη χαρτογράφηση καθώς και, το 1951, την πραγματοποίηση νέων

δειγματοληψιών (αναλύονται και παραθέτονται στο υπόμνημα στο τέλος της εργασίας). Η εξόρυξη μεταλλεύματος σταματά και η μονάδα εμπλουτισμού υπολειπόμενης για ένα διάστημα από το 1951 μέχρι και το 1962. Κατά το διάστημα αυτό το εργοστάσιο εμπλουτισμού αποτελούσε πόλο έλξης για εκπαιδευτικές εκδρομές μαθητών, φοιτητών και προσκόπων (Σχήμα 9). Τον Σεπτέμβριο του 1962 ο χώρος των μεταλλείων εκμισθώνεται με σύμβαση στην Ελληνική Τράπεζα Βιομηχανικής Ανάπτυξης, πρώην Οργανισμό Βιομηχανικής Ανάπτυξης (Maratos and Andronopoulos 1965).



Σχήμα 9. Εκδρομή μαθητών στα μεταλλεία Κίρκης τον Νοέμβριο του 1957. Πηγή: www.alexandroupoli.gr.

Το 1974 τα μεταλλευτικά δικαιώματα περνούν στον ιδιώτη Κυπριανίδη, ο οποίος ξεκινά την εξόρυξη και θέτει σε λειτουργία το εργοστάσιο εμπλουτισμού και το εναέριο σύστημα μεταφοράς, ιδρύοντας έτσι την «Κίρκη Μεταλλευτική ΕΠΕ». Η παραγωγή το 1975-76 ανήλθε σε 40.000 τόνους μεταλλεύματος και 3.000 τόνους συμπυκνωμάτων γαληνίτη (PbS) και σφαλερίτη/βουρτσίτη (ZnS).

Το 1977 το κεντρικό σύστημα στοών κατέρρευσε λόγω της μη εφαρμογής των απαραίτητων μέτρων ασφαλείας και άρχισε μια ληστρική εκμετάλλευση με υπαίθρια

ανοικτή εξόρυξη και το 1980 έχουμε τη λήξη των εργασιών λόγω των μη αναμενομένων οικονομικών αποτελεσμάτων.

Το 1980 το ΙΓΜΕ αρχίζει ερευνητικές εργασίες, αλλά το 1981 τα μεταλλευτικά δικαιώματα της περιοχής αποκτά και πάλι ο Κυπριανίδης, ιδρύοντας τη «Μεταλλεία Έβρου ΕΠΕ». Ωστόσο, οι ποσότητες και η ποιότητα του μεταλλεύματος από την επιφανειακή εξόρυξη περιορίζονταν. Οι μεγάλες ποσότητες στείρων τοποθετούνταν στον γύρω χώρο του μεταλλείου δημιουργώντας περιβαλλοντικά προβλήματα. Προβλήματα παρουσιάζονται επίσης και στο ίδιο το μεταλλείο, το οποίο είχε αποκτήσει μεγάλες διαστάσεις, δημιουργώντας έτσι κίνδυνο κατακρήμνισης υλικού. Αντλίες απομάκρυναν τα λιμνάζοντα επιφανειακά νερά προς τα βαθύτερα σημεία του μεταλλείου. Τελικά λόγω δυσχερειών το 1997 τα μεταλλεία σταματούν τις δραστηριότητές τους και κλείνουν οριστικά (ΙΓΜΕ 2006).

Σύμφωνα με το Mining Annual Review του 1976-1980 (Αρίκας et al. 2007α), η παραγωγή κατά τα έτη 1974-1980 ανήλθε συνολικά σε 159.000 τόνους μεταλλεύματος, από τους οποίους ανακτήθηκαν 12.000 τόνοι συμπυκνώματος. Συνολικά στο μεταλλείο Άγιος Φίλιππος εξορύχτηκαν 200.000-220.000 τόνοι μεταλλεύματος.

Από το 1997 και μέχρι σήμερα τα μεταλλεία Κίρκης είναι εγκαταλελειμμένα και η κατάσταση στην οποία βρίσκονται μπορεί να χαρακτηριστεί ως άθλια. Δεν έχει ληφθεί κανένα στοιχειώδες μέτρο ασφάλειας και ο χώρος των μεταλλείων και το εγκαταλελειμμένο εργοστάσιο εμπλουτισμού είναι προσιτά στον οποιονδήποτε (Σχήμα 10). Τραγικός επίλογος στην απαράδεκτη κατάσταση που επικρατεί στα μεταλλεία Κίρκης είναι ο θάνατος 24χρονου ο οποίος έπεσε σε πηγάδι βάθους περίπου σαράντα μέτρων το 2011 στο χώρο των μεταλλείων, λόγω αδυναμίας και αδιαφορίας της πολιτείας να σφραγίσει το μεταλλείο (www.xronos.gr).

Πέραν από τις «παγίδες» που εντοπίζονται λόγω φθοράς του εργοστασίου εμπλουτισμού, χημικά υλικά που βρίσκονται εκτεθειμένα στο χώρο αυτό (Σχήμα 11, 12), τα οποία λόγω της τοξικότητάς τους είναι άκρως επικίνδυνα για το περιβάλλον και τη ζωή ανθρώπων και ζώων. Μερικά από τα επικίνδυνα χημικά υλικά που εντοπίζονται στο χώρο των μεταλλείων είναι: ξανθάτες (οργανικά θειούχα άλατα), καυστικό νάτριο, θειούχο νάτριο, θειικός ψευδάργυρος, κυανιούχο νάτριο κ.α. Τα πιο πάνω χημικά αντιδραστήρια χρησιμοποιούνταν για τη ρύθμιση των φυσικών ιδιοτήτων των ορυκτών του μεταλλεύματος (Αρίκας κ.ά. 2007α). Μετά την επεξεργασία του μεταλλεύματος και την ανάκτηση των μεταλλευτικών

συμπυκνωμάτων ο άκρως δηλητηριώδης πολφός με κυάνιο διοχετευόταν στις λίμνες τελμάτων (Σχήμα 13).



Σχήμα 10. Το εγκαταλελειμμένο εργοστάσιο εμπλουτισμού όπως είναι σήμερα.



Σχήμα 11. Τοξικά υλικά εκτεθειμένα στο χώρο του εργοστασίου εμπλουτισμού όπως είναι σήμερα.

Τα χημικά αντιδραστήρια, μαζί με την συνεισφορά θείου καθώς και άλλων μεταλλικών στοιχείων όπως είναι το κάδμιο, το αρσενικό, το μαγγάνιο, ο σίδηρος, ο μόλυβδος, ο ψευδάργυρος κ.α. που προκύπτουν λόγω εξαλλοίωσης των θειούχων ορυκτών, συντελούν στο σχηματισμό δευτερογενών ορυκτών θεικών αλάτων, τα οποία συγκεντρώνονται κυρίως στην επιφάνεια των μεταλλευτικών τελμάτων, και σε περιόδους ξηρασίας δημιουργούν ένα ξασπρισμένο τοπίο. Τα άλατα αυτά, λόγω της διαλυτότητάς τους στο νερό συμβάλλουν στην δημιουργία της όξινης απορροής των μεταλλείων και την διασπορά τοξικών μετάλλων. Οι λίμνες αυτές σήμερα, λόγω της μη προβλεπόμενης, πρόχειρης κατασκευής τους και την απουσία αργίλικών υλικών και υδατοστεγών γεωφασμάτων, υποχωρούν με τις βροχοπτώσεις με αποτέλεσμα να ρυπαίνουν την ευρύτερη περιοχή.



Σχήμα 12. Τοξικά χημικά αντιδραστήρια τα οποία βρίσκονταν στον χώρο του χημείου, σήμερα βρίσκονται πεταγμένα στις τουαλέτες των γραφείων του μεταλλείου, δεικνύοντας έτσι τον τρόπο με τον οποίον έγινε η διαχείριση αυτών των υλικών.



Σχήμα 13. Λίμνη τελμάτων με τοξικά υλικά όπως είναι σήμερα.

Η Νομαρχία Έβρου αντιλαμβανόμενη τον κίνδυνο για τη δημόσια υγεία, το 2001 φροντίζει για την απομάκρυνση βαρελιών με κυανιούχο νάτριο. Δεν γνωρίζουμε, όμως, ποιες διαδικασίες ακολουθήθηκαν για την καταστροφή αυτών των βαρελιών. Ακολούθως το 2005 αναλαμβάνει το ΙΓΜΕ ένα επιδοτούμενο έργο (Σχήμα 14) για την καταγραφή της ρύπανσης και την πιλοτική εφαρμογή τεχνικών απορρύπανσης. Το πρόγραμμα θα περιελάμβανε την εφαρμογή μεθόδων εκτίμησης του περιβαλλοντικού προβλήματος, την πειραματική λειτουργία συστήματος παρακολούθησης της ποιότητας των νερών, τη μοντελοποίηση της ρύπανσης, καθώς και τη διερεύνηση οικονομικών εφικτών μεθόδων απορρύπανσης. Παρόλα αυτά, ακόμη και σήμερα τοξικά υλικά παραμένουν εκτεθειμένα και αποτελούν διαρκή πηγή διαρροής τοξικών ουσιών στο περιβάλλον όπως θα δούμε και παρακάτω (Σχήμα 15, 16).



Σχήμα 14. Πινακίδα που βρίσκεται στο χώρο του εργοστασίου εμπλουτισμού, που αναφέρει τον προϋπολογισμό του έργου ανάδειξης της ευρύτερης περιοχής των μεταλλείων.



Σχήμα 15. Οξειδωμένο μέταλλευμα εκτεθειμένο στις ατμοσφαιρικές συνθήκες στο χώρο του εργοστασίου εμπλουτισμού όπως είναι σήμερα.

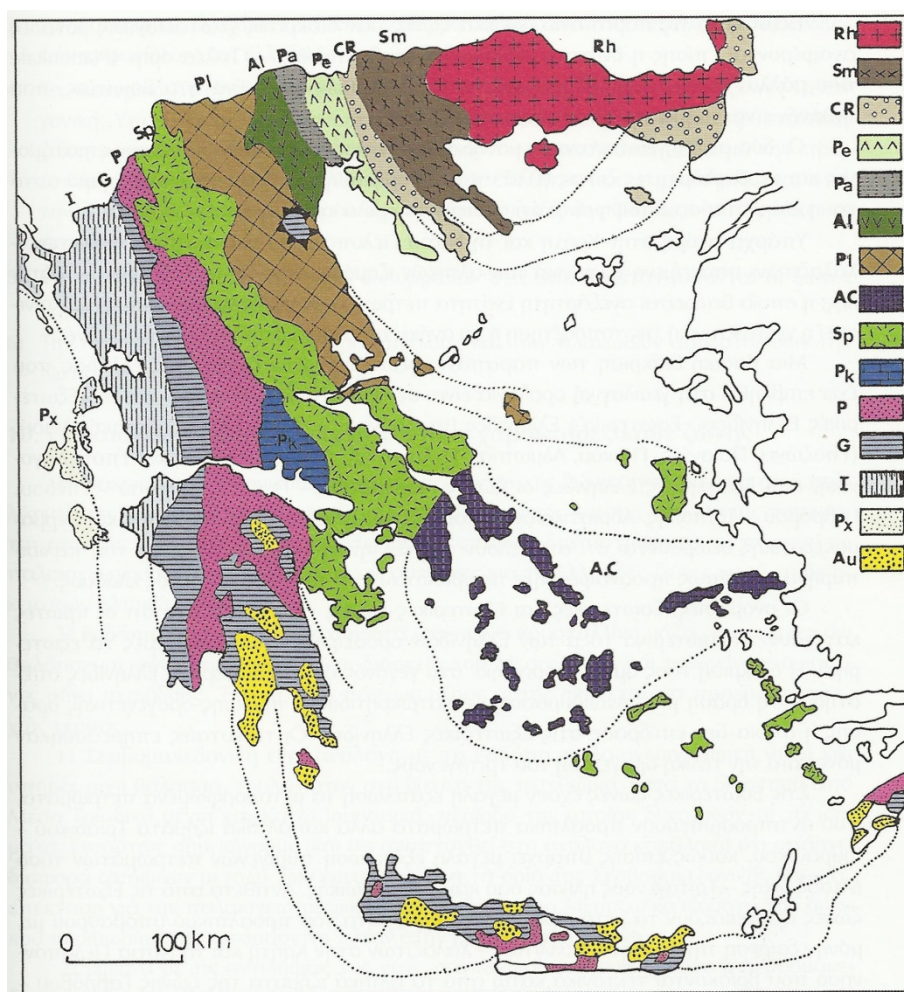


Σχήμα 16. Στο βάθος διακρίνουμε συσσώρευση στείων υλικών, δίπλα στη μονάδα θραύσης του μεταλλεύματος, που συμβάλουν στην εμφάνιση όξινης απορροής, λόγω της παρουσίας θειούχων ορυκτών. Βλέπουμε επίσης ένα μεταλλικό πυργίσκο, απομεινάρι του εναέριου συστήματος μεταφοράς μεταλλεύματος.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. ΓΕΩΛΟΓΙΑ ΤΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ

Η περιοχή έρευνας βρίσκεται στη γεωτεκτονική ζώνη της μάζας της Ροδόπης (Σχήμα 17). Η ζώνη αυτή βρίσκεται μεταξύ του Διναρικού και του Αλπικού κλάδου, δηλαδή μεταξύ των Διναρίδων οροσειρών και των Κάρπαθο-Βαλκανίδων (Μουντράκης 2010).

Η γεωτεκτονική ζώνη της μάζας της Ροδόπης περιλαμβάνει το όρος Ροδόπη στη Θράκη και τη Βουλγαρία, καθώς και την Ανατολική Μακεδονία με δυτικό όριο τη γραμμή του Στρυμώνα. Η ζώνη αυτή περιλαμβάνει και το νησί της Θάσου. Ανατολικά της μάζας της Ροδόπης βρίσκεται η Περιοδοπική ζώνη, ενώ δυτικά έχουμε την Σερβομακεδονική μάζα, η οποία μαζί με τη Ροδόπη αντιπροσώπευαν ηπειρωτικό φλοιό, πιθανότατα τμήμα της Ευρασίας.



Σχήμα 17. Γεωτεκτονικές ζώνες της Ελλάδος. Rh: Μάζα της Ροδόπης, Sm: Σερβομακεδονική μάζα, CR: Περιοδοπική ζώνη, Ζώνη Αξιού: (Pe: Υποζώνη Παιονίας, Pa: Υποζώνη Πάικου, Al: Υποζώνη Αλμωπίας), PL: Πελαγονική ζώνη, Ac: Αττικό-Κυκλαδική ζώνη, Sp: Υποπελαγονική ζώνη, Pk: Ζώνη Παρνασσού-Γκιώνας, P: Ζώνη Πίνδου, G: Ζώνη Γαβρόβου-Τρίπολης, I: Ιόνιος ζώνη, Px: Ζώνη Παξών, Au: Ενότητα πιθανόν της Ιονίου ζώνης. (Μουντράκης 2010).

3.1 ΛΙΘΟΣΤΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ ΤΗΣ ΜΑΖΑΣ ΤΗΣ ΡΟΔΟΠΗΣ

Λόγω της έλλειψης σαφούς στρωματογραφίας καθώς και ιζηματογενών πετρωμάτων, οι απόψεις των ερευνητών δίστανται αναφορικά με την ηλικία και την τεκτονική της μάζας της Ροδόπης όπως και για την στρωματογραφία αυτής. Οι ερευνητές, βασιζόμενοι σε λιθολογικά κριτήρια και γεωχημικές μελέτες,

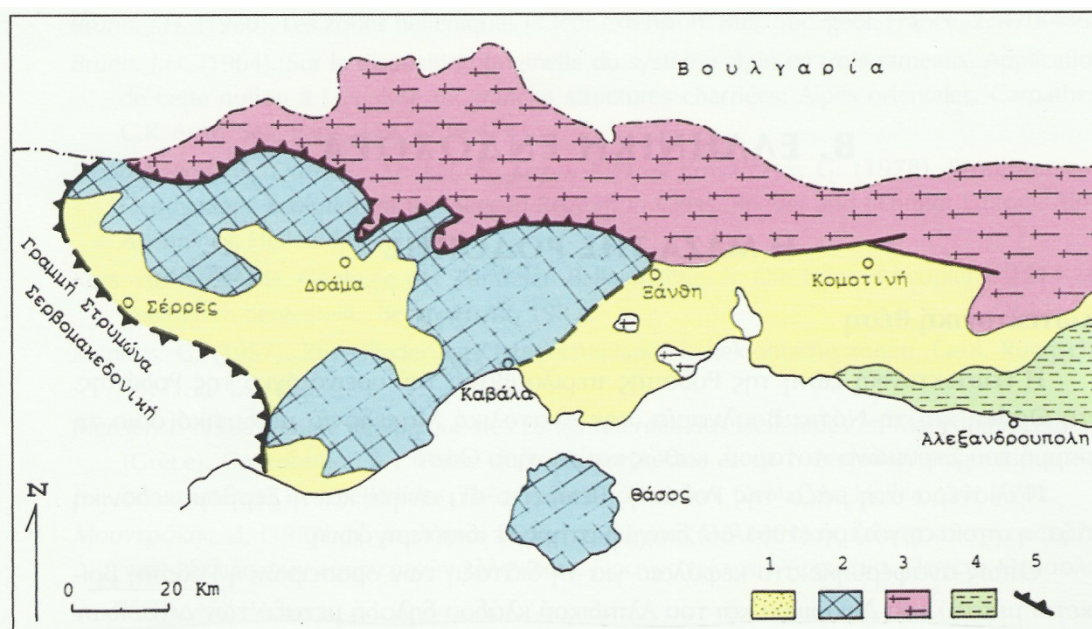
προσπάθησαν να δημιουργήσουν υποδιαιρέσεις της μάζας της Ροδόπης με στόχο την καλύτερη κατανόησή της.

Σύμφωνα με τους Papanikolaou and Panagopoulos (1981) και Μουντράκης (2010), η μάζα της Ροδόπης στην Ελλάδα χωρίζεται σε 2 τεκτονικές ενότητες:

1) την ανώτερη τεκτονική ενότητα του Σιδηρόνερου, που αποτελείται κυρίως από ορθογενείς, μαρμαρυγιακούς σχιστόλιθους και αμφιβολίτες με λεπτές ενστρώσεις μαρμάρων και μιγματιτών. Η ενότητα αυτή βρίσκεται στα βόρεια, κατά μήκος των ελληνοβουλγαρικών συνόρων.

2) την κατώτερη τεκτονική ενότητα του Παγγαίου, που συγκροτείται από ορθογενείς, σχιστόλιθους και αμφιβολίτες στον κατώτερο ορίζοντα, από μάρμαρα μεγάλου πάχους στο μεσαίο ορίζοντα και τέλος από εναλλαγές σχιστόλιθων και μαρμάρων στον ανώτερο ορίζοντα, ο οποίος αποτελεί και τη νεότερη ενότητα πετρωμάτων. Η ενότητα αυτή καταλαμβάνει τη δυτική-νοτιοδυτική Ροδόπη.

Στα ανατολικά και πάνω στη μάζα της Ροδόπης τοποθετούνται ασύμφωνα τα πετρώματα της Περιοδοπικής ζώνης στη Θράκη (Σχήμα 18) που διαιρείται στην ενότητα Μάκρης και στη ενότητα Δρυμού-Μελίας (Παπαδόπουλος 1982).



Σχήμα 18. Τεκτονικό σκαρίφημα της μάζας της Ροδόπης. 1: Μεταλπικά ιζήματα, 2: Ενότητα Παγγαίου, 3: Ενότητα Σιδηρόνερου, 4: Σχηματισμοί Περιοδοπικής ζώνης, 5: Γραμμή επώθησης (Μουντράκης 2010).

3.1.1 Ενότητα Μάκρης

Η ενότητα αυτή αποτελείται από μια ανώτερη σειρά από αλβιτικούς, χλωριτικούς, σχιστόλιθους και χαλαζίτες, πετρώματα της πρασινοσχιστολιθικής φάσης, ενώ η κατώτερη σειρά αποτελείται από ανθρακικά πετρώματα με παρεμβολές φυλλιτικών γραφιτικών σχιστόλιθων καθώς επίσης και μετακροκαλοπαγή. Τα ανώτερα στρώματα της φυλλιτικής σειράς έχουν ηλικία Άνω Ιουρασικό-Κάτω Κρητιδικό.

Οι γεωλογικοί σχηματισμοί της ενότητας Μάκρης αναπτύσσονται δυτικά και βορειοδυτικά της Αλεξανδρούπολης, νότια της Κίρκης και βορειοανατολικά της Νέας Σάντας.

3.1.2 Ενότητα Δρυμού-Μελιάς

Η ενότητα αυτή αποτελείται από αργιλικούς σχιστόλιθους, αργιλικές βιτουμενιούχες μάργες, χαλαζίτες, χαλαζιακούς ψαμμίτες και μέτα-πυροκλαστικά, πετρώματα (Παπαδόπουλος 1979). Μαζί με τα στρώματα αυτά παρατηρούνται και μεταμορφωμένα εκρηξιγενή πετρώματα με τη μορφή pillow λαβών (Παπαδόπουλος 1982). Όσον αφορά την ηλικία της ενότητας αυτής, υπάρχουν αντιφάσεις ανάμεσα στους διάφορους ερευνητές. Σύμφωνα με τον Κουρή (1980), η ενότητα αυτή κατατάσσεται στο Άνω Κρητιδικό, ενώ ο Παπαδόπουλος (1982) δέχεται την Ιουρασική-Κάτω Κρητιδική ηλικία.

Οι γεωλογικοί σχηματισμοί της ενότητας Δρυμού-Μελιάς αναπτύσσονται κυρίως βορειοανατολικά της Αλεξανδρούπολης και σε περιορισμένη έκταση στην περιοχή νότια και νοτιοανατολικά της Κίρκης, καθώς και ανατολικά της Ξυλαγανής.

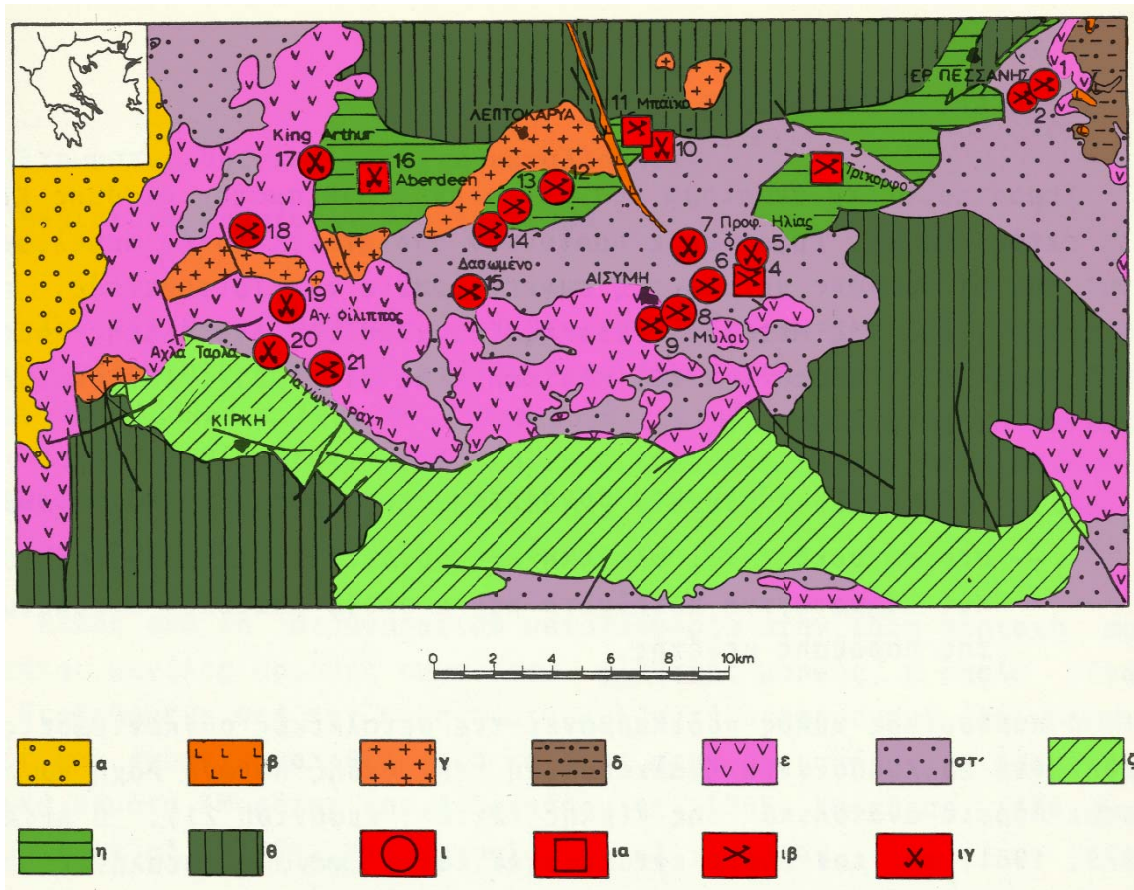
3.2 Ο ΤΡΙΤΟΓΕΝΗΣ ΜΑΓΜΑΤΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΛΕΚΑΝΗΣ ΑΙΣΥΜΗΣ-ΚΙΡΚΗΣ

Χαρακτηριστικό γνώρισμα της μάζας της Ροδόπης είναι οι μεγάλες ρηξιγενείς ιζηματογενείς λεκάνες του Τριτογενούς. Η λεκάνη της Αισύμης-Κίρκης βρίσκεται στο ανατολικό άκρο της μάζας της Ροδόπης μαζί με τη λεκάνη της Ορεστιάδας, ενώ προς τα δυτικά έχουμε τις λεκάνες Ξάνθης-Κομοτηνής, Νέστου, Πρίνου, Φιλίππων ή Δράμας και Στρυμόνα ή Σερρών. Μέσα στις ιζηματογενείς λεκάνες παρεμβάλλονται ηφαιστειακά-ηφαιστειοκλαστικά πετρώματα, ενώ έντονη είναι και η παρουσία πλουτωνικών διεισδύσεων.

Ως αποτέλεσμα των τεκτονικών κινήσεων και της σύγκρουσης της Αφρικανικής με την Ευρασιατική πλάκα, που έλαβε χώρα στην περιοχή του Βόρειου Αιγαίου από το Ηώκαινο μέχρι το Μειόκαινο, σχηματίστηκαν οι τεκτονικές λεκάνες που βρίσκονται στην ευρύτερη περιοχή της Θράκης. Οι λεκάνες αυτές συνδέονται με έντονη ηφαιστειακή δράση και σημαντικά επιθερμικά συστήματα (Μιχαήλ και Δημήτρουλα 2004).

Ο μαγματισμός στη λεκάνη Αισύμης-Κίρκης (Σχήμα 19) χαρακτηρίζεται από την παρουσία πλουτωνικών, ηφαιστειακών και ηφαιστειοϊζηματογενών πετρωμάτων, με τα τελευταία να επικρατούν και να καταλαμβάνουν κυρίως το δυτικό τμήμα της λεκάνης (Ρεντζεπέρης 1956, Bitzios 1973, Σιδέρης 1975 και Arikas 1980) και εμφανίζονται με τη μορφή λαβών και πυροκλαστικών (Κατιρτζόγλου 1986). Τα πετρώματα αυτά έχουν ανδεσιτική έως δακιτική σύσταση (Μουντράκης 2010).

Στα ηφαιστειογενή πετρώματα ανήκουν και τα φλεβικά πετρώματα τα οποία είναι ρυολιθικής-ρυοδακιτικής σύστασης, τα οποία τέμνουν τα πλουτωνικά σώματα (Κατιρτζόγλου 1986). Αυτά χαρακτηρίζονται ως γρανοδιορίτες, μονζονίτες, χαλαζιακοί διορίτες και διορίτες, ανάλογα με την ορυκτολογική τους σύσταση, η οποία παρουσιάζει διαφοροποιήσεις (Σιδέρης 1975). Οι ραδιοχρονολογήσεις που πραγματοποίησαν οι Bitzios (1973) και Σιδέρης (1975) με τη μέθοδο K/Ar σε πλουτωνικά σώματα, έδειξαν ότι ο γρανοδιορίτης και ο γρανοδιοριτικός πορφύρης στην περιοχή Αγ. Φίλιππος Κίρκης είναι Ολιγοκαινικής ηλικίας (35-25 Ma).



Σχήμα 19. Γεωλογικός-Κοιτασματολογικός χάρτης περιοχής Αισύμης-Κίρκης (προσαρμοσμένος από Κατιρτζόγλου 1986). α: Τεταρτογενείς αποθέσεις, β: Φλέβες (dykes) ρυολιθικής-ρυσσολιθικής σύστασης, γ: Γρανодиόριτες-μονζονίτες-χαλαζιακοί διορίτες, δ: Όξινοι τόφφοι και ρυόλιθοι (Σειρά Ολιγοκαίνου), ε: Διεσδύσεις, λάβες, λαχάρ (lahar) και πυροκλαστικά του Πριαμπονίου (?), στ: Ψαμμίτες και πηλίτες του Πριαμπονίου, ζ: Αργιλομαργακικά ιζήματα, λατυποκροκαλοπαγή και ασβεστόλιθοι του Λουτησίου, η: Χλωριτο-αμφοβολιτική σειρά, θ: Ενότητα Δρυμού-Μελίας, Μάκρης και σειρά γενεσίων της μάζας της Ροδόπης, ι, ια: Τριτογενείς και Προτριτογενείς θειούχες μεταλλοφορίες αντίστοιχα, ιβ, ιγ: Θειούχες μεταλλοφόρες εμφανίσεις και εμφανίσεις ή κοιτάσματα που έχουν διερευνηθεί με υπόγειες εργασίες αντίστοιχα. ΕΜΦΑΝΙΣΕΙΣ ΜΕ ΤΗΝ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΤΟΥΣ ΣΥΣΤΑΣΗ: 1,2: Ερ. Πεσσάνη-Βυρίνη (Σφαλερίτης + γαληνίτης + χαλκοπυρίτης), 3: Τρίκορφο (Σιδηροπυρίτης ± χαλκοπυρίτης), 4: Ανατολική ζώνη Προφ. Ηλία (Σφαλερίτης + σιδηροπυρίτης), 5,6,7,8: Ανατολική, Δυτική, Νότια ζώνη Προφ. Ηλία και Μύλοι αντίστοιχα (Σιδηροπυρίτης + σφαλερίτης ± γαληνίτης ± χαλκοπυρίτης), 9: Μύλοι (Σφαλερίτης + γαληνίτης + σιδηροπυρίτης), 10: Μπάικο (Σιδηροπυρίτης + χαλκοπυρίτης), 11: Μπάικο (Σιδηροπυρίτης ± χαλκοπυρίτης), 12,13,14,15: Λεπτοκαρύα-Δασωμένο (Σφαλερίτης + γαληνίτης + χαλκοπυρίτης + σιδηροπυρίτης), 16: Aberdeen (Σιδηροπυρίτης + χαλκοπυρίτης), 17: King Arthur (Σφαλερίτης + γαληνίτης + χαλκοπυρίτης + σιδηροπυρίτης), 18: Καπακλί-Αρμουτσούκ (Γαληνίτης + σφαλερίτης + χαλκοπυρίτης + σιδηροπυρίτης), 19: Άγιος Φίλιππος (Σφαλερίτης + γαληνίτης + σιδηροπυρίτης ± χαλκοπυρίτης), 20: Αχλά Ταρλά (Σιδηροπυρίτης ± χαλκοπυρίτης), 21: Παγώνη Ράχη (Σιδηροπυρίτης ± μολυβδαινίτης ± χαλκοπυρίτης).

3.3 ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΟΛΟΓΙΑ ΣΤΗΝ ΠΕΡΙΟΧΗ ΤΗΣ ΚΙΡΚΗΣ

Στην λεκάνη Αισύμης-Κίρκης εντοπίζεται ένας αριθμός από μεταλλοφόρες εμφανίσεις, όπως αυτές στις θέσεις Ραγάδα, Πίσκα Καλύβια, Καμπή, Μοναστήρι, Σάпка Τας Σέιτ λόφος, Λεπτοκαρυά, Κουρτουλού Ρέμμα, Τσιγγενέ Μπουρούμ, Κιτ Κατά, Προφήτης Ηλίας, Ακ Μπομπά στην περιοχή Αχλά Ταρλά, Κονατζίκι, Μαυρόπετρα, Ρέμμα Αρμουτσούκ, Φρέαρ Αρμουτσούκ, Καπακλή Μπουνάρ, Αντά Λόφος, Αχάτκιοι, Aberdeen, King Arthur, Αγ. Φίλιππος ή κοιτάσμα Ιατρίδη, Παγώνη Ράχη. Οι πιο γνωστές μεταλλοφόρες εμφανίσεις βρίσκονται στην Αχλά Ταρλά, στο King Arthur, στον Άγιο Φίλιππο (Maratos and Andronopoulos 1965, Δήμου 1993, Skarpelis 1999) και Παγώνη Ράχη (Voudouris et al. 2005, 2009).

Οι προαναφερθείσες εμφανίσεις αποτελούνται κυρίως από θειούχα ορυκτά του Pb, Zn, Cu, Fe με κύρια ορυκτά τον γαληνίτη, τον σφαλερίτη, τον χαλκοπυρίτη και τον σιδηροπυρίτη.

Το κοιτάσμα του Αγίου Φιλίππου, αν και έχει δημιουργηθεί σε μεγαλύτερα βάθη απ' ό,τι τα τυπικά επιθερμικά κοιτάσματα (Δήμου 1993, Skarpelis 1999), παρόλα αυτά, χαρακτηρίζεται ως πολυμεταλλικό, επιθερμικού τύπου υψηλής-ενδιάμεσης θείωσης (Skarpelis 1999).

Τα επιθερμικά αυτά κοιτάσματα αναπτύσσονται κοντά στην επιφάνεια, κάτω από την επίδραση υδροθερμικών διαλυμάτων στα πετρώματα και σε βάθος που φθάνει έως 1,5 km (Taylor 2007). Χαρακτηρίζονται από χαμηλές θερμοκρασίες σχηματισμού που κυμαίνονται μεταξύ 50 °C και 300 °C, συνήθως μεταξύ 160 °C και 270 °C (Simmons et al. 2005). Τα κοιτάσματα αυτού του τύπου, γεωλογικά σχετίζονται με γεωτεκτονικά περιβάλλοντα σύγκλισης λιθοσφαιρικών πλακών (Hedenquist et al. 2000, Simmons et al. 2005, Richards 2011). Σύμφωνα με τον Taylor (2007) εμφανίζονται σε κέντρα μαγματισμού και συνδέονται με την ηφαιστειακή δραστηριότητα. Σημαντική είναι επίσης και η σύνδεση των κοιτασμάτων αυτών με μεταλλοφορίες χρυσού και αργύρου (Taylor 2007).

Το κοιτάσμα του Αγίου Φιλίππου, το οποίο είναι και το σημαντικότερο, χαρακτηρίζεται από ασυνήθιστη ορυκτολογική σύσταση που απαρτίζεται από μεγάλο αριθμό θειοαλάτων του Pb, As, Cu, Ag, Bi, Sn (Δήμου 1993, Voudouris et al. 2005). Κάποια από αυτά τα θειοάλατα που εμφανίζονται σε αυτή την περιοχή αναφέρονται για πρώτη φορά παγκοσμίως, όπως ο κιρκίτης ($Pb_{10}Bi_3As_3S_{19}$) και ο λεβικλοντίτης

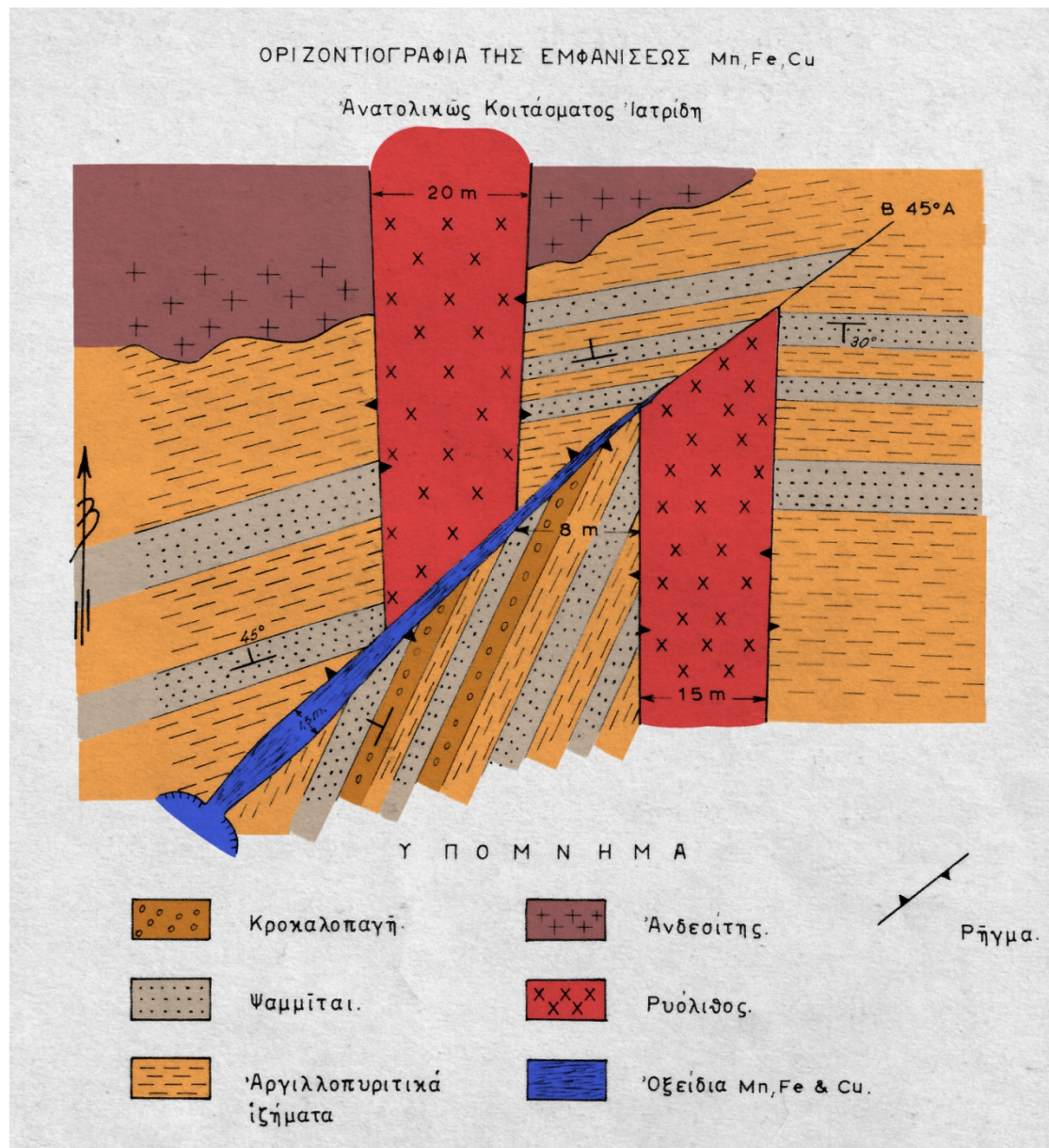
($\text{Pb}_8\text{SnCu}_3(\text{BiSb})_3\text{S}_{28}$) (Δήμου 1993, Skarpelis 1999). Σύμφωνα με τον Skarpelis (1999) το κοίτασμα του Αγίου Φιλίππου είναι πλούσιο και σε Ag ο οποίος ανέρχεται σε 2200 g/t, ενώ ο Au κυμαίνεται από 100 έως 500 g/t. Σύμφωνα με τον ίδιο στο κοίτασμα αυτό εντοπίζονται και τα μέταλλα Cd (έως 5390 g/t), Ga (έως 2862 g/t), Ge (έως 811 g/t), In (έως 1090 g/t), Sn (έως 3100 g/t).

Η μεταλλοφορία στο κοίτασμα του Αγίου Φιλίππου εμφανίζεται υπό μορφή φλεβών και περιορίζεται σε μία ζώνη ρηγμάτων μήκους 1500 m και πλάτους ως 40 m (Αρίκας κ.ά. 2007α). Τα συγκεκριμένα μεταλλοφόρα ρήγματα αποτελούνται από πυριτωμένο λατυποπαγές και μυλονιτωμένο υλικό. Τα ρήγματα αυτά τέμνουν τα Τριτογενή πετρώματα και κυρίως τα προπυλιτωμένα ιζήματα με ενστρώσεις κροκαλοπαγών, εξαλλοιωμένους υποηφαιστίτες, όπως δακίτες, ανδεσίτες και προπυλιτωμένους μονζονίτες. Κατά μήκος της μεταλλοφορίας συναντάμε επίσης συντεκτονικούς φλεβικούς ρυολίθους (Σχήμα 20).

Τα ορυκτά υδροθερμικής εξαλλοίωσης στο κοίτασμα του Αγίου Φιλίππου είναι ο καολινίτης, ο πυροφυλλίτης και σπάνια ο σερικήτης (Αρίκας κ.α. 2007α). Τα ορυκτά αυτά εμφανίζονται και στα μεταλλευτικά τέλματα.

Η Δήμου (1993) επίσης χαρακτηρίζει τη μεταλλοφορία ως αρκετά ιδιόμορφη και σπάνια, όπου η ιδιαιτερότητά της έγκειται στην παρουσία θειοαλάτων που παρουσιάζουν στο πλέγμα τους Bi και As, ενώ το Sb απουσιάζει. Η ορυκτολογική παραγένεση της μεταλλοφορίας αποτελείται από τα κύρια ορυκτά: σιδηροπυρίτης FeS_2 , σφαλερίτης ZnS , βουρτσίτης ZnS , γαληνίτης PbS , ιορδανίτης $\text{Pb}_{14}\text{As}_6\text{S}_{23}$, τενναντίτης $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$ και σε μικρότερη ποσότητα: κεσιτερίτης $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, χαλκοπυρίτης CuFeS_2 , μαρκασίτης FeS_2 , βισμούθινίτης Bi_2S_3 , κοζαλίτης PbBi_2S_5 , εναργίτης Cu_3AsS_4 , λουζονίτης Cu_3SbS_4 , σελιγμαννίτης CuPbAsS_3 .

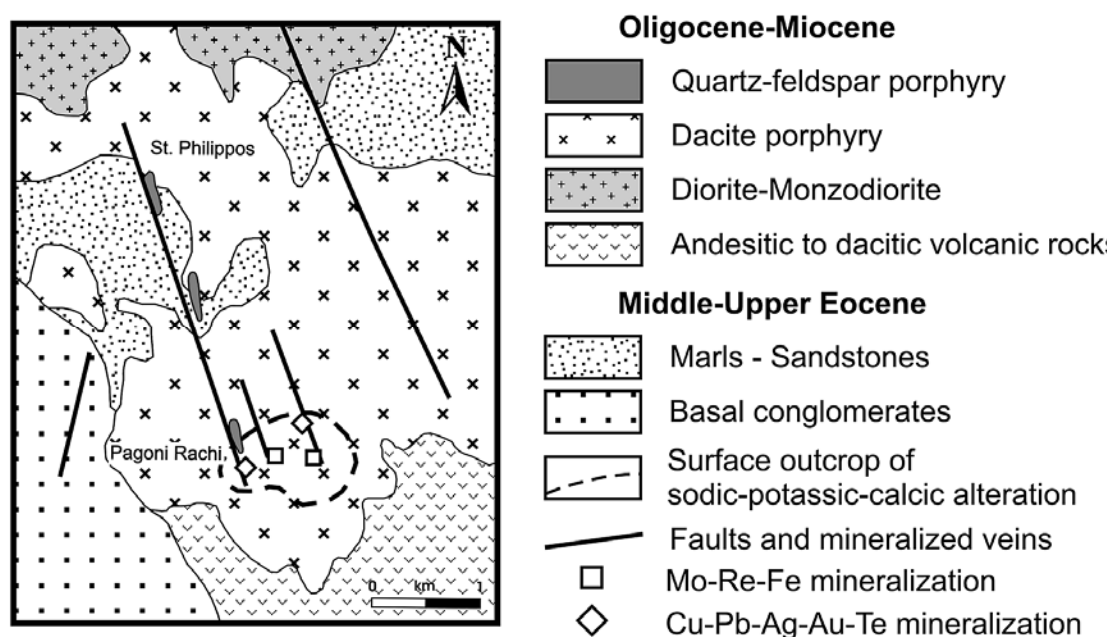
Στα κύρια ορυκτά αναφέρεται και ο κερκίτης, με χημικό τύπο $\text{Pb}_{12}\text{Bi}_3\text{As}_3\text{S}_{19}$, ο οποίος αποτέλεσε την πρώτη διεθνή ανακάλυψη στο μεταλλείο Αγ. Φιλίππος το 1985 από μια ομάδα Γάλλων ερευνητών (Δήμου 1993). Η δυσκολία στην αναγνώρισή του έγκειται στο ότι έχει μεγάλη ομοιότητα με τον γαληνίτη, τόσο μακροσκοπικά όσο και μικροσκοπικά, καθώς και εξαιτίας της στενής συνύπαρξης των δύο ορυκτών. Ο κερκίτης παρουσίαζε μεγάλο ενδιαφέρον διότι ενώ έχει σημαντικές ποσότητες Pb και As, κατά τον εμπλουτισμό ήταν μηχανικά δύσκολο να αφαιρεθεί το As και χαρακτηριζόταν ως επιβλαβές. Η Δήμου (1993) αναφέρει επίσης σύνδρομα ορυκτά τα οποία είναι ο χαλαζίας, ο χαλκηδόνιος, ο βαρύτης και ο ασβεστίτης για το κοίτασμα του Αγίου Φιλίππου.



Σχήμα 20. Εγκάρσια τομή ανατολικά του κοιτάσματος του Αγίου Φιλίππου Κίρκης. (προσαρμοσμένη από Μαρότο και Ανδρονόπουλο 1965).

Σημαντικό είναι επίσης να αναφερθεί ότι στη θέση Παγώνη Ράχη (Σχήμα 21), κατά μήκος των σουλφιδίων και μέσα στις χαλαζιακές φλέβες αυτών, αναγνωρίζονται ο μολυβδαινίτης και το σπάνιο ορυκτό ρηνίτης (ReS_2). Ειδικά ο μολυβδαινίτης από την Παγώνη Ράχη περιέχει τις υψηλότερες περιεκτικότητες σε ρήνιο (Re) στον κόσμο το οποίο ανέρχεται σε 4.7 wt% (Voudouris et al. 2009). Οι μολυβδαινίτες που εμφανίζονται σε κοιτάσματα πορφυριτικού τύπου από την Βόρεια Ελλάδα (Μαρώνεια, Παγώνη ράχη, Μελιταίνη) περιέχουν ποσότητες από 1 wt%, (Melfos et

al. 2001). Επίσης στη θέση Παγώνη Ράχη εκτός από Mo και Re αναφέρονται και τα στοιχεία Bi, Sn, Pb, Zn, Au, As, Cu, Te (Voudouris et al. 2009).



Σχήμα 21. Γεωλογικός χάρτης της περιοχής των μεταλλείων Κίρκης και η μεταλλοφορία που εμφανίζεται στην περιοχή Παγώνη Ράχη (Voudouris et al. 2009).

Με την πρώτη ματιά στα ορυκτά που αναφέραμε και στους χημικούς τύπους αυτών, διακρίνουμε τοξικά χημικά στοιχεία, όπως είναι το Αρσενικό (As), ο μόλυβδος (Pb) και το κάδμιο (Cd), να λαμβάνουν μέρος στο πλέγμα των ορυκτών αυτών. Αυτό αποτελεί πρόβλημα σήμερα γιατί τα στοιχεία αυτά βρίσκονται μέσα στα τέλματα και στα ανενεργά μεταλλεία, καθώς και στο ανενεργό εργοστάσιο εμπλουτισμού. Αυτά τα τοξικά χημικά στοιχεία μεταφέρονται με τα κατάκρημνίσματα μέσω του ρέματος Κιρκάλων στο υδρογραφικό δίκτυο του ποταμού Ειρήνης μέχρι την Αλεξανδρούπολη (Αρίκας κ.ά. 2007α).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. ΚΛΙΜΑ

Το κλίμα στην ευρύτερη περιοχή της Θράκης χαρακτηρίζεται από έντονες βροχοπτώσεις. Σύμφωνα με την παράδοση, η λέξη Θράκη προέρχεται από τον μετασχηματισμό της λέξης Τραχεία, «Διότι τραχύ ήτο το κλίμα της περιοχής» (Γκέρτσος 1967). Επίσης, σύμφωνα με τον ύμνο Βορέου από τους ορφικούς ύμνους, αναφέρεται για τον χειμώνα στη Θράκη:

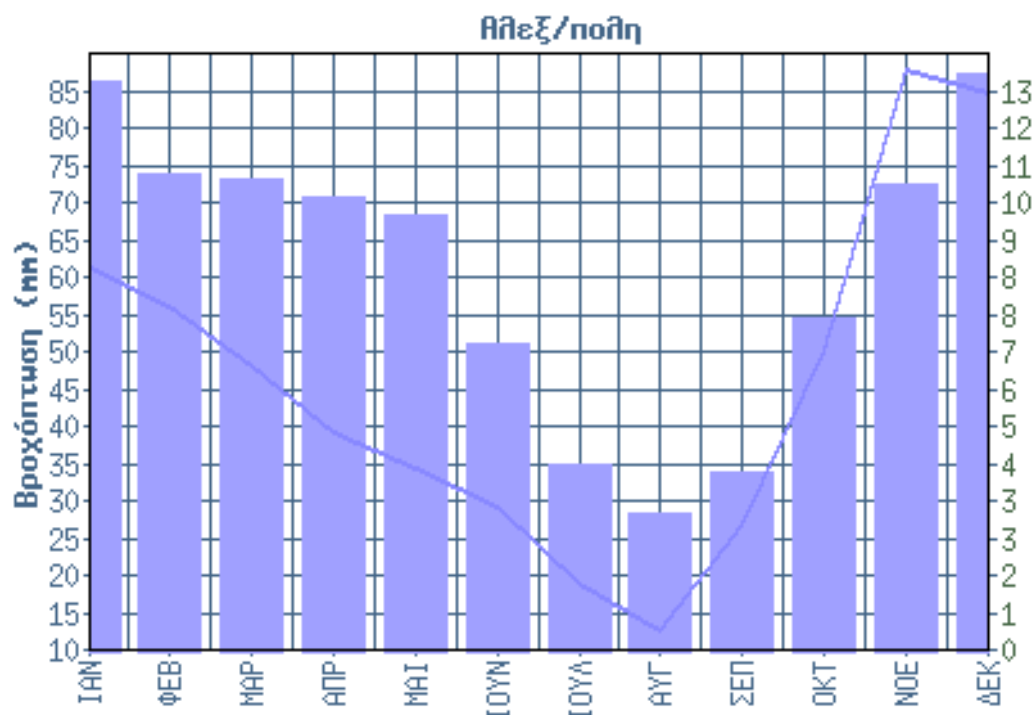
Χειμερίοις αύραισι δονών βαθύν ήερα κόσμου,
κρυμοπαγής Βορέα, χιονώδεος έλθ' από Θράκης
λυέ τε παννέφελον στάσιν ήερος υγροκελεύθου
ριπίζων ικμάσιν νοτεραίς ομβρηγενές ύδωρ,
αίθρια πάντα τιθείς, θαλερόμματον αιθέρα τεύχων
ακτίνες ως λάμπουσιν επί χθονός ηελίοιο.

(Ω συ πού με τις χειμωνιάτικες αύρες δονείς τον βαθύν αέρα του κόσμου,
συ ο παγετώδης Βορέας, έλα από την χιονοσκεπή θράκη
και λύσε την στάσιν, που είναι σκεπασμένη από σύννεφα, του αέρος, που έχει
τον δρόμο του στα νερά)

Σύμφωνα με τα στοιχεία του μετεωρολογικού σταθμού Αλεξανδρούπολης, ο οποίος βρίσκεται σε γεωγραφικό μήκος 25° 35' 0'', γεωγραφικό πλάτος 40° 51' 0'' και υψόμετρο 2,5 μέτρα από την επιφάνεια της θάλασσας, καθόλη τη διάρκεια του έτους έχουμε βροχοπτώσεις με το μέσο ετήσιο ύψος βροχής να ανέρχεται στα 553,2 mm (Σχήμα 22).

Αναφερθήκαμε στο κλίμα και τις βροχοπτώσεις της περιοχής για να μπορέσουμε να κατανοήσουμε το πρόβλημα που παρουσιάζουν τα ανενεργά μεταλλεία της Κίρκης, διότι διαμέσου των υδάτων γίνεται διασπορά των στοιχείων από σημειακές πηγές και ρύπανση της ευρύτερης περιοχής. Επίσης αναφερθήκαμε στην ένταση των βροχοπτώσεων γιατί σύμφωνα με τον Φιλιππίδη (2007) οι βροχοπτώσεις διαφοροποιούν τις περιεκτικότητες των μετάλλων στα ύδατα με αποτέλεσμα τη δυσχέρεια στην ερμηνεία των γεωχημικών ανωμαλιών, δηλαδή στον

εντοπισμό της πραγματικής διασποράς βλαβερών στοιχείων πάνω από ένα καθορισμένο όριο, πράγμα το οποίο θα μας απασχολήσει στα επόμενα κεφάλαια.



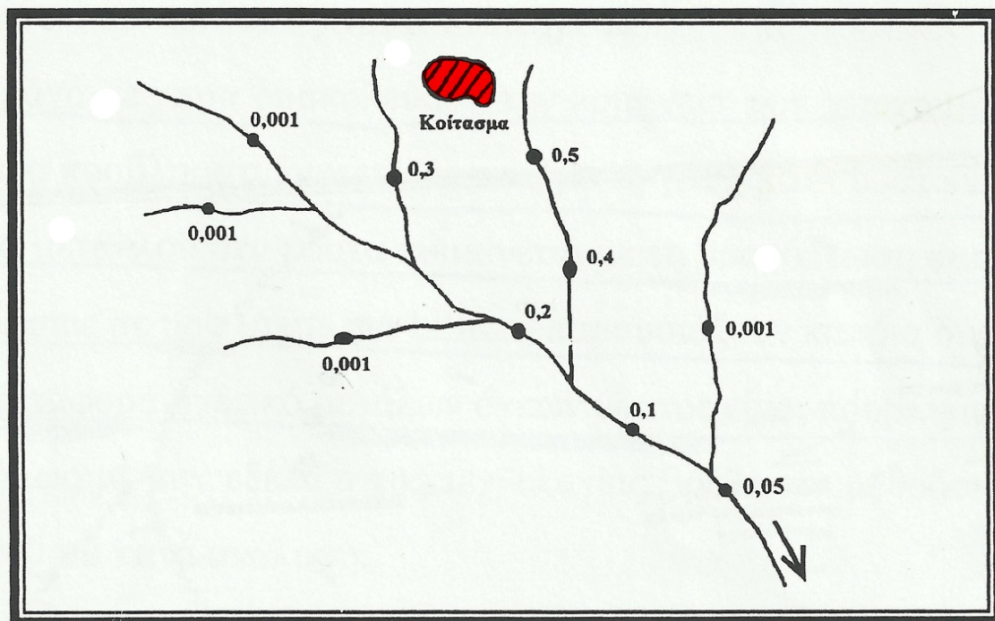
Σχήμα 22. Διάγραμμα βροχοπτώσεων για το σταθμό Αλεξανδρούπολης. Περίοδος δεδομένων 1951-1997. Πηγή: www.hnms.gr/hnms/greek/climatology.

Σε ιδανικές περιπτώσεις τα διαλυμένα στοιχεία δημιουργούν μια αλληλουχία στη διασπορά. Οι αυξημένες τιμές πάντοτε βρίσκονται κοντά στην πηγή

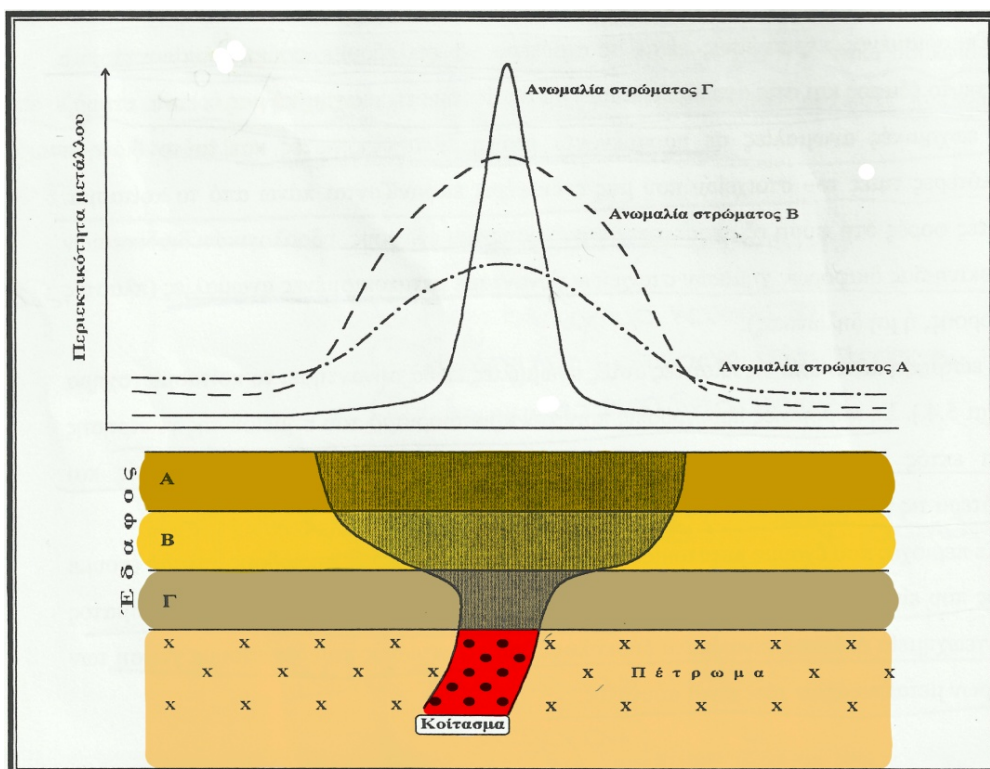
Στο Σχήμα 23 βλέπουμε αυτή την αλληλουχία στη διασπορά. Οι υδρογραφικοί κλάδοι που βρίσκονται πιο κοντά στο κοίτασμα, τα επιφανειακά ύδατα που διέρχονται από τους κλάδους αυτούς, έχουν υψηλό φορτίο, δηλαδή οι συγκεντρώσεις στοιχείων-ιχνοστοιχείων είναι αυξημένες. Οι κλάδοι που βρίσκονται βορειοδυτικά έχουν μηδενικές συγκεντρώσεις, αφού βρίσκονται μακριά από το κοίτασμα, ωστόσο, λόγω της συμβολής και άλλων υδρογραφικών κλάδων οι οποίοι είναι ρυπασμένοι, δίνουν μια ανωμαλία στο τέλος του υδρογραφικού δικτύου στα νοτιοανατολικά. Ως συνήθως τα στοιχεία που διασπείρονται ακολουθούν μια γκαουσιανή κατανομή γύρω από μια πηγή (Σχήμα 24).

Σύμφωνα με τον Φιλιππίδη (2007) πρέπει να είμαστε προσεκτικοί και στις πλαστές ανωμαλίες λόγω της μεταφοράς χημικών στοιχείων από τα επιφανειακά

αλλά και τα υπόγεια ύδατα και της εναπόθεσής τους σε άλλα σημεία. Η δειγματοληψία στα σημεία αυτά είναι ελαττωματική, πχ. σημεία μαιάνδρου.



Σχήμα 23. Ιδανική περίπτωση διασποράς χημικών στοιχείων σε επιφανειακά ύδατα (Φιλιππίδης 2007).



Σχήμα 24. Γεωχημικές ανωμαλίες σε έδαφος τριών στρωμάτων (προσαρμοσμένο από Φιλιππίδης 2007).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5. ΟΞΙΝΗ ΑΠΟΡΡΟΗ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ

Στο προηγούμενο κεφάλαιο αναφερθήκαμε στο κλίμα και στην ένταση των βροχοπτώσεων και πως αυτές επηρεάζουν την ορθή ερμηνεία των γεωχημικών ανωμαλιών. Οι βροχοπτώσεις και γενικά τα ύδατα συμβάλλουν και στη δημιουργία της όξινης απορροής των μεταλλείων (ΟΑΜ) (Σχήμα 25).



Σχήμα 25. Όξινη απορροή από τα Μεταλλεία Αγίου Φιλίππου Κίρκης.

Στους νομούς Έβρου και Ροδόπης οι θέσεις όπου βρίσκονται μεταλλεία μπορούν να αποτελέσουν σημεία διερεύνησης ως προς τη δημιουργία ΟΑΜ, αφού στις περιοχές αυτές εντοπίζονται κοιτάσματα με πολυμεταλλικά θειούχα μεταλλεύματα όπως το μεταλλείο Αγ. Φίλιππος στην Κίρκη. Τα μίκτα αυτά θειούχα μεταλλεύματα, επειδή συχνά περιέχουν βαρέα μέταλλα, όπως μόλυβδο, ψευδάργυρο, υδράργυρο, κάδμιο, αρσενικό κλπ., αποτελούν σημαντική αιτία ρύπανσης του περιβάλλοντος. Με την επίδραση υπεργενών παραγόντων, όπως είναι το νερό σε συνδυασμό με τη δράση του οξυγόνου, οξειδώνονται με εξώθερμες αντιδράσεις,

γεγονός το οποίο έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία της όξινης απορροής των μεταλλείων.

Η όξινη απορροή σήμερα αποτελεί το σημαντικότερο πρόβλημα της μεταλλευτικής βιομηχανίας διεθνώς. Δεν υπάρχει κανένα μεταλλείο θειούχων πετρωμάτων πουθενά στον κόσμο που να μην αντιμετωπίζει αυτό το πρόβλημα (Σχήμα 26).



Σχήμα 26. Όξινη απορροή από τα μεταλλεία Καλαβασού, Κύπρος.

Κατά την οξείδωση των μεταλλευμάτων και των στείρων αποβλήτων (Σχήμα 27), το παραγόμενο θείο με την παρουσία νερού και αέρα αντιδρά με το Η και το Ο (Akabzaa et al. 2007) και δημιουργείται το θειικό οξύ, το οποίο είναι γνωστό για την ισχυρή διαλυτική του ικανότητα, καθώς διαλύει και τα βαρέα μέταλλα.

Η ταχύτητα οξείδωσης των προαναφερθέντων πετρωμάτων, βέβαια, εξαρτάται και από την κοκκομετρία των ορυκτών. Με τη μείωση του μεγέθους των κόκκων των ορυκτών έχουμε αύξηση της ταχύτητας οξείδωσης.

Η λειοτρίβιση των πετρωμάτων που είναι απαραίτητη κατά το στάδιο πριν τον εμπλουτισμό, αυξάνει δραματικά τη διαθέσιμη επιφάνεια αντίδρασης των πετρωμάτων με την ατμόσφαιρα και τα επιφανειακά ύδατα. Κατά συνέπεια, οι σωροί κονιοποιημένων μεταλλευμάτων και τα απόβλητα από την εξόρυξη είναι πιο επιρρεπή στην οξείδωση και η δημιουργία των όξινων απορροών είναι αναπόφευκτη.

Σύμφωνα με τους Κομνίτσα και Ξενίδη (2001) οι απορροές αυτές χαρακτηρίζονται από χαμηλές τιμές pH και υψηλές συγκεντρώσεις μετάλλων. Η τοξικότητα των απορροών αυτών, είναι αδιαμφισβήτητη για τη βιολογική δραστηριότητα. Σύμφωνα με τους ίδιους, η όξινη απορροή των μεταλλείων προκαλεί περιβαλλοντική επιβάρυνση σε περίπτωση που έλθει σε επαφή με επιφανειακά και υπόγεια νερά ή εδάφη.



Σχήμα 27. Οξειδωμένα πετρώματα από τα Μεταλλεία Αγίου Φιλίππου Κίρκης.

Σύμφωνα με τον Τριανταφυλλίδη (2006), η αρχή της δημιουργίας της όξινης απορροής βασίζεται στην παραγωγή οξειδωτικών παραγόντων ταχύτερα από τον ρυθμό εξουδετέρωσής τους από αλκαλικούς παράγοντες. Σύμφωνα με τους Ξενίδη και Κομνίτσα (2001) στον ρυθμό εξουδετέρωσης της ΟΑΜ συμβάλλουν κυρίως τα ανθρακικά ορυκτά και οι αντιδράσεις εξουδετέρωσης προκαλούν σχηματισμό γύψου, υδροξειδίων των μετάλλων και άλλων ενώσεων. Στην περίπτωση που το δυναμικό εξουδετέρωσης είναι μεγαλύτερο από την παραγόμενη οξύτητα, η απορροή που προκύπτει είναι αλκαλική ή ουδέτερη. Η παρουσία αλκαλικού παράγοντα στην περιοχή, όπως τα ανθρακικά πετρώματα, βέβαια δεν αποτρέπει τη δημιουργία όξινης απορροής τοπικά, από κάποιο μέρος των αποβλήτων.

Σύμφωνα με τον Φιλιππίδη (2002), μαζί με τα μεταλλικά ορυκτά συνυπάρχουν και σύνδρομα ορυκτά, όπως είναι τα αργιλικά και τα πυριτικά, τα οποία συμμετέχουν και αυτά κατά την οξείδωση των μεταλλικών ορυκτών με αποτέλεσμα να έχουμε τη δημιουργία δευτερογενών ορυκτών, τα οποία με τη σειρά τους δημιουργούν όξινα διαλύματα, με αποτέλεσμα στο τέλος να έχουμε ένα έντονα ρυπασμένο διάλυμα, του οποίου η περιεκτικότητα σε βαρέα τοξικά μέταλλα όπως As, Cd, Cu, Fe, Mn, Zn, Pb να είναι αυξημένη και με την πάροδο του χρόνου, καθώς η οξείδωση προχωρά, να εμπλουτίζεται ακόμα περισσότερο (Σχήμα 28).

Οι παράγοντες που επηρεάζουν τον ρυθμό του φαινόμενου της ΟΑΜ είναι η συγκέντρωση του οξυγόνου, η θερμοκρασία, το pH, η κοκκομετρία του μεταλλεύματος, το είδος των θειούχων ορυκτών, η περιεκτικότητα του μεταλλεύματος σε σίδηρο (Fe), η αντίσταση των πετρωμάτων στην αποσάθρωση, αν κατά την οξείδωση έχουμε οξειδωμένες ή ανηγμένες μορφές μετάλλων και αν ο οξειδωτικός παράγοντας είναι ο ένυδρος Fe^{3+} (Akcil and Koldas 2006).

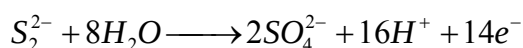


Σχήμα 28. Όξινα ύδατα που εγκλωβίζονται στις λίμνες τελμάτων του ανενεργού εργοστασίου εμπλουτισμού στη Κίρκη. Με τις έντονες βροχοπτώσεις πραγματοποιείται υπερχείλιση και τα όξινα ρυπασμένα ύδατα διαφεύγουν προς τον ποταμό Ειρήνη.

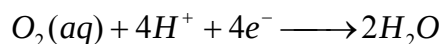
5.1 ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΟΞΕΙΔΩΣΗΣ ΚΑΙ ΓΕΝΕΣΗ ΤΗΣ ΟΞΙΝΗΣ ΑΠΟΡΡΟΗΣ

Οι αντιδράσεις οξείδωσης των θειούχων μεταλλευμάτων δεν προκαλούν μόνο την όξινη απορροή αλλά συμβάλλουν και στη διαλυτοποίηση και την κινητοποίηση βαρέων μετάλλων. Όπως αναφέρουν οι Κομνίτσας και Ξενίδης (2001) και Hammarstrom et al. (2005), ο σιδηροπυρίτης (FeS_2) είναι το σημαντικότερο ορυκτό που συμβάλλει στην παραγωγή οξύτητας. Με παρουσία νερού και αέρα σε επιφανειακές συνθήκες ο σιδηροπυρίτης οξειδώνεται.

Σύμφωνα με τους Κομνίτσα και Ξενίδη (2001) και Hammarstrom et al. (2005), η ανοδική οξείδωση του ιόντος S_2^{2-} σε θειικό ιόν SO_4^{2-} δίνει:



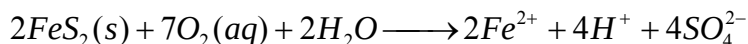
καθώς συνοδεύεται από την καθοδική αναγωγή του διαλυμένου O_2 :



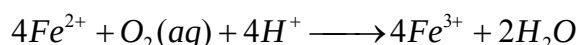
Με βάση τις δυο παραπάνω αντιδράσεις έχουμε:



Έτσι, η οξείδωση του FeS_2 εκφράζεται συνολικά ως:

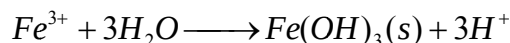


Η παραπάνω αντίδραση παράγει οξύτητα και αν το δυναμικό οξείδωσης διατηρείται ψηλά, τότε ο παραγόμενος Fe^{2+} οξειδώνεται σε Fe^{3+} , καταναλώνοντας μέρος των παραγόμενων υδρογονοκατιόντων.

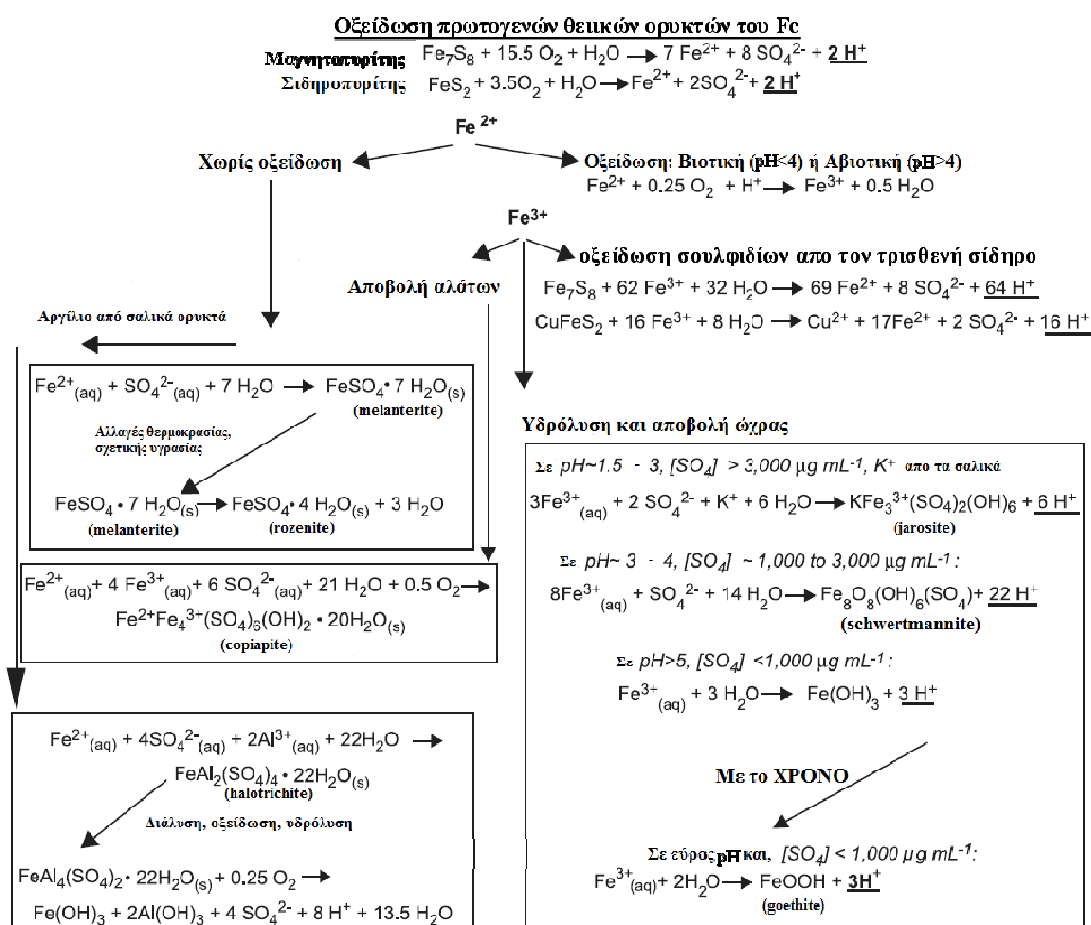


Σύμφωνα με τους Hammarstrom et al. (2005) και όπως φαίνεται στο σχεδιάγραμμα του σχήματος 29, ο Fe^{2+} μπορεί να οξειδωθεί απουσία οξυγόνου σε συνθήκες $\text{pH} > 4$. Σύμφωνα με τους Κομνίτσα και Ξενίδη (2001), απουσία οξυγόνου και σε υψηλές τιμές pH (σχεδόν ουδέτερες) η ταχύτητα οξείδωσης είναι ταχύτερη από ότι σε όξινο περιβάλλον και σε συνθήκες έλλειψης οξυγόνου. Το σχεδιάγραμμα μας δείχνει επίσης την οξείδωση του Fe^{3+} που πραγματοποιείται με τη βοήθεια και τη δράση των βακτηριδίων. Σύμφωνα με τους Colmen and Hinkel (1947) η οξείδωση γίνεται με τη δράση των βακτηρίων *Thiobacillus*. Τα εν λόγω βακτήρια αναφέρονται και από τους Κομνίτσα και Ξενίδη (2001), ενώ ο Τριανταφυλλίδης (2006) αναφέρει επίσης τα βακτήρια: *Sulfolobus*, *Gallionella* spp, *leptothrix* spp, *Metallogenium*, *Sphaevotilus*.

Αν το pH του παραγόμενου διαλύματος είναι μεγαλύτερο από 3 τότε λαμβάνει χώρα υδρόλυση του Fe^{3+} και καταβύθισή του ως υδροξείδιο:

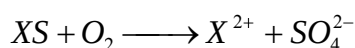


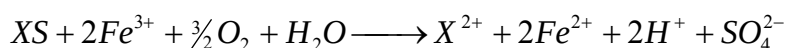
Επίσης, ο Fe^{3+} που παράγεται οξειδώνει έμμεσα τον σιδηροπυρίτη βάσει των ακόλουθων αντιδράσεων:



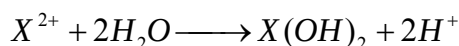
Σχήμα 29. Σχηματική περιγραφή διαδικασίας σχηματισμού δευτερογενών ορυκτών από πρωτογενή θειικά ορυκτά (προσαρμοσμένο από Hammarstrom et al. 2005).

Πέραν του σιδηροπυρίτη υπάρχουν και άλλα θειούχα ορυκτά που μπορούν να συνεισφέρουν στην ΟΑΜ, όπως είναι αυτά με χημικό τύπο XS, όπου X=Zn, Cd, Pb, Cu, Ni κ.ά.





Οι παραπάνω αντιδράσεις δεν δημιουργούν οξύτητα εφόσον τα ιόντα X^{2+} δεν υδρολυθούν. Αν πραγματοποιηθεί υδρόλυση, τότε έχουμε:



Η διαλυτότητα των ιόντων αυτών (X^{2+}) είναι υψηλή σε pH 4,5-7. Γενικά, η συνεισφορά τους είναι σημαντική στην αύξηση της συγκέντρωσης σε βαρέα μέταλλα.

5.2 ΑΝΤΙΜΕΤΩΠΙΣΗ ΤΗΣ ΟΞΙΝΗΣ ΑΠΟΡΡΟΗΣ

Η αντιμετώπιση της όξινης απορροής αποτελεί πρόβλημα γιατί σήμερα δεν υπάρχει άμεση και φθηνή λύση και σε συνδυασμό με το ότι δεν υπάρχει σχετική νομοθεσία για τα εγκαταλειμμένα μεταλλεία στην Ελλάδα, αφού κατά 80% τα όξινα νερά προέρχονται από αυτά, δυσχεραίνει ακόμα πιο πολύ το έργο. Σύμφωνα με τον Κούρτη (2008) έχουμε τέσσερις μεθόδους αντιμετώπισης:

- A. πρόληψη
- B. απομάκρυνση των όξινων νερών
- Γ. αραίωση των όξινων νερών
- Δ. εξουδετέρωση των όξινων νερών

Οι μέθοδοι A και Δ είναι σήμερα οι πιο εφαρμόσιμες αφού η μέθοδος B έχει μεγάλο κόστος και πολλά μειονεκτήματα, ενώ η Γ μέθοδος απαγορεύεται βάσει της ισχύουσας νομοθεσίας.

Όπως αναφέρει ο Κούρτης (2008), στην πρόληψη εντάσσονται οι εργασίες σφραγίσματος του μεταλλείου και η κάλυψη των σωρών των στείρων και των εκσκαφών. Η μέθοδος της εξουδετέρωσης των όξινων νερών βρίσκει ευρεία εφαρμογή, τόσο σε λειτουργούντα όσο και σε εγκαταλειμμένα μεταλλεία. Η επεξεργασία αυτή γίνεται με δυναμικές μεθόδους ώστε τα υγρά απόβλητα να ικανοποιούν τα περιβαλλοντικά όρια απόρριψης σε υδάτινους αποδέκτες. Αυτό γίνεται με τη βοήθεια αντιδραστηρίων όπως ο ασβεστόλιθος ($CaCO_3$), η υδράσβεστος ($Ca(OH)_2$), ο ασβέστης (CaO), το άνυδρο νάτριο (Na_2CO_3), το καυστικό νάτριο ($NaOH$), η αμμωνία (NH_4OH), και το υδρόθειο (H_2S), με τα οποία προκαλείται καθίζηση των ρυπαντών ως αδιάλυτες ενώσεις. Σε άλλες περιπτώσεις ακολουθούνται παθητικές μέθοδοι επεξεργασίας, οι οποίες είναι και πιο οικονομικές (Sheoran and

Sheoran 2006), που στοχεύουν στη βελτίωση της ποιότητας των νερών με τη βοήθεια της βαρύτητας, της ενέργειας μεταβολισμού των βακτηρίων που υπερτερεί λόγω μεγάλης ικανότητας αφαίρεσης βαρέων μετάλλων ακόμη και σε χαμηλές τιμές pH (Neculita and Bissière 2007), της φωτοσύνθεσης και άλλων. Δηλαδή χρησιμοποιούνται μόνο φυσικές διαθέσιμες πηγές ενέργειας. Έτσι εκμεταλλευόμαστε τις αντιδράσεις ανταλλαγής ιόντων με το οργανικό υπόστρωμα για καταβύθιση πχ. υδροξειδίων Fe^{3+} και Mn, καθώς και την αναγωγή θεικών ιόντων με τη βοήθεια φυτικών ειδών.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6. ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΡΕΥΝΑΣ

Για την πραγματοποίηση της μελέτης έγινε αναζήτηση στοιχείων για την ιστορία των μεταλλείων και της ευρύτερης περιοχής της Κίρκης, συλλογή φωτογραφιών, αναζήτηση γεωλογικών χαρτών και δημιουργία εγκάρσιων τομών, καταγραφή παλαιών και νέων χημικών αναλύσεων και επεξεργασία αυτών καθώς και συλλογή και μελέτη της υπάρχουσας βιβλιογραφίας. Επίσης πραγματοποιήθηκαν εργασίες υπαίθρου όπως και εργαστηριακές εξετάσεις.

6.1 ΕΡΓΑΣΙΕΣ ΥΠΑΙΘΡΟΥ

6.1.1 Επιτόπια αναγνώριση της περιοχής

Με βάση τον χάρτη του ΙΓΜΕ «Φύλλον Αλεξανδρούπολης» (Μαράτος κ.ά. 1977) προσεγγίστηκε η περιοχή που μελετάμε και πραγματοποιήθηκε αναγνώριση του τμήματος που παρουσιάζει το πρόβλημα, δηλαδή τα «πάνω» και «κάτω» μεταλλεία Κίρκης. Αυτό θεωρήθηκε αναγκαίο για την πλήρη κατανόηση του προβλήματος και της περιοχής, της τοπογραφίας (Σχήμα 33) και γεωλογίας αυτής, καθώς και για την επισήμανση προβληματικών ζωνών που θα βοηθούσαν αργότερα στην απόφασή μας για την πραγματοποίηση δειγματοληψιών.

6.1.2 Δειγματοληψία

Αφού αναγνωρίστηκε η περιοχή, επιλέχθηκαν στρατηγικά σημεία ή σημεία υψηλής επικινδυνότητας για την πραγματοποίηση δειγματοληψιών. Έτσι έγινε μια δειγματοληψία στο μεταλλείο Αγ. Φίλιππος, ή «πάνω» μεταλλεία, με κωδικό ΧΔ20-1023 και δύο δειγματοληψίες στον χώρο όπου βρίσκεται το εργοστάσιο εμπλουτισμού, ή «κάτω» μεταλλεία, με κωδικούς ΚΓΚ1 και ΚΡΚ2 από τα μπάζα που βρίσκονται κοντά στις λίμνες τελμάτων. Στο χώρο του εργοστασίου πραγματοποιήθηκαν δύο δειγματοληψίες, όπου θεωρήθηκε πως θα ήταν ευνοϊκότερη η αναγνώριση δευτερογενών ορυκτών, αφού ο χώρος εκεί παρουσιάζει το μεγαλύτερο πρόβλημα από την οξείδωση των θεικών ορυκτών. Επίσης παλαιότερα είχαν πραγματοποιηθεί δειγματοληψίες με κωδικούς Β33, Β23, Β2α, Β35, Κ3α, Κ8α, Κ16, Κ17 (Πίνακας 1) από τον Καθηγητή Κυριάκο Αρίκα, του πανεπιστημίου του Αμβούργου.

Το δείγμα Β33 συλλέχτηκε από τις λίμνες τελμάτων, το δείγμα Β23 από την επιφάνεια τελμάτων της λεκάνης καθίζησης με αριθμό 3 (Σχήμα 30), το δείγμα Β2α από την επιφάνεια της λεκάνης καθίζησης με αριθμό 1 (Σχήμα 30), το δείγμα Β35 από την επιφάνεια της λεκάνης καθίζησης με αριθμό 4 (Σχήμα 30), το οποίο αποτελείτο από σκέτο λευκό, εύθρυπτο υλικό θεικού άλατος. Τα δείγματα Κ3α, Κ8α, Κ16 και Κ17 συλλέχτηκαν από το εργοστάσιο εμπλουτισμού (Σχήμα 31), από το επιφανειακό λευκό υλικό θεικών αλάτων προερχόμενο από τους σωρούς συμπυκνωμάτων που υπήρχαν εκτεθειμένοι στον χώρο του εργοστασίου.

Αναφέρεται επίσης και το δείγμα γύψου με κωδικό ΚΙΡ13, το οποίο προκύπτει σύμφωνα με τη διάταξη που περιγράφεται στις μεθόδους έρευνας, στο υποκεφάλαιο 6.2.4 των Μικροαναλύσεων.

Επίσης, στο πλαίσιο της παρούσας εργασίας λήφθηκαν τρία δείγματα ύδατος: ένα από την λίμνη τελμάτων με αριθμό 3 (δείγμα water1), ένα από το εργοστάσιο εμπλουτισμού (δείγμα water2) και ένα από τον ποταμό Ειρήνη (δείγμα water3), μπροστά από το εργοστάσιο εμπλουτισμού, σε απόσταση 40 m από αυτό (Σχήμα 32).

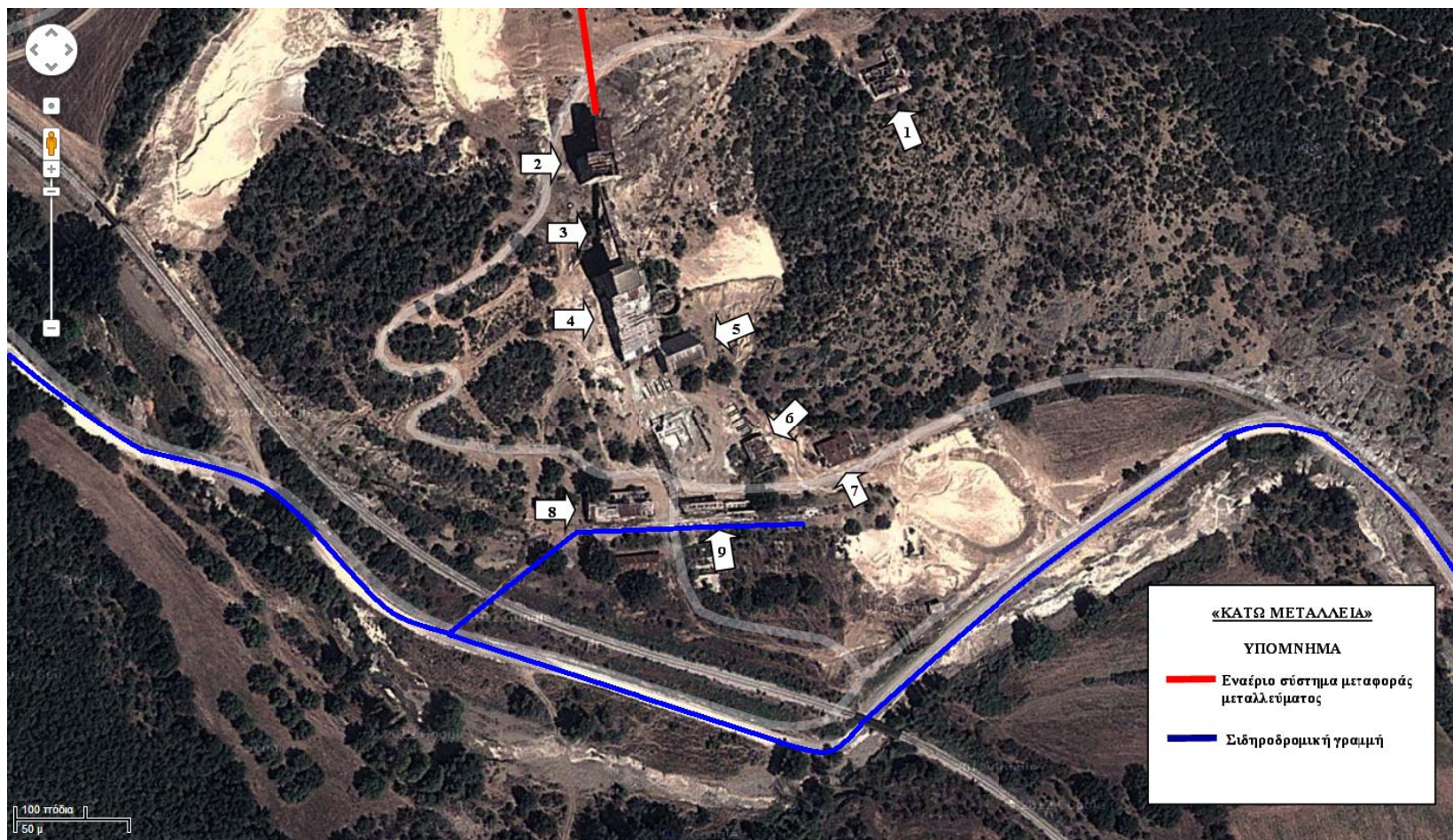
Για την αποτύπωση των σημείων δειγματοληψίας έγινε χρήση και του λογισμικού ArcGIS που παρέχει μια πλατφόρμα για διαδικασίες χωρικής ανάλυσης, διαχείρισης δεδομένων και απεικόνισης. Έτσι, με βάση αυτό το λογισμικό ψηφιοποιήσαμε την περιοχή που μελετάμε και με βάση τους χάρτες του ΙΓΜΕ δημιουργήσαμε ένα ψηφιακό χάρτη.

Πίνακας 1. Τα δείγματα από την Κίρκη που αναλύθηκαν, με τους κωδικούς τους, τα σημεία δειγματοληψίας, η περιγραφή τους καθώς και η μέθοδοι ανάλυσης τους για το κάθε ένα.

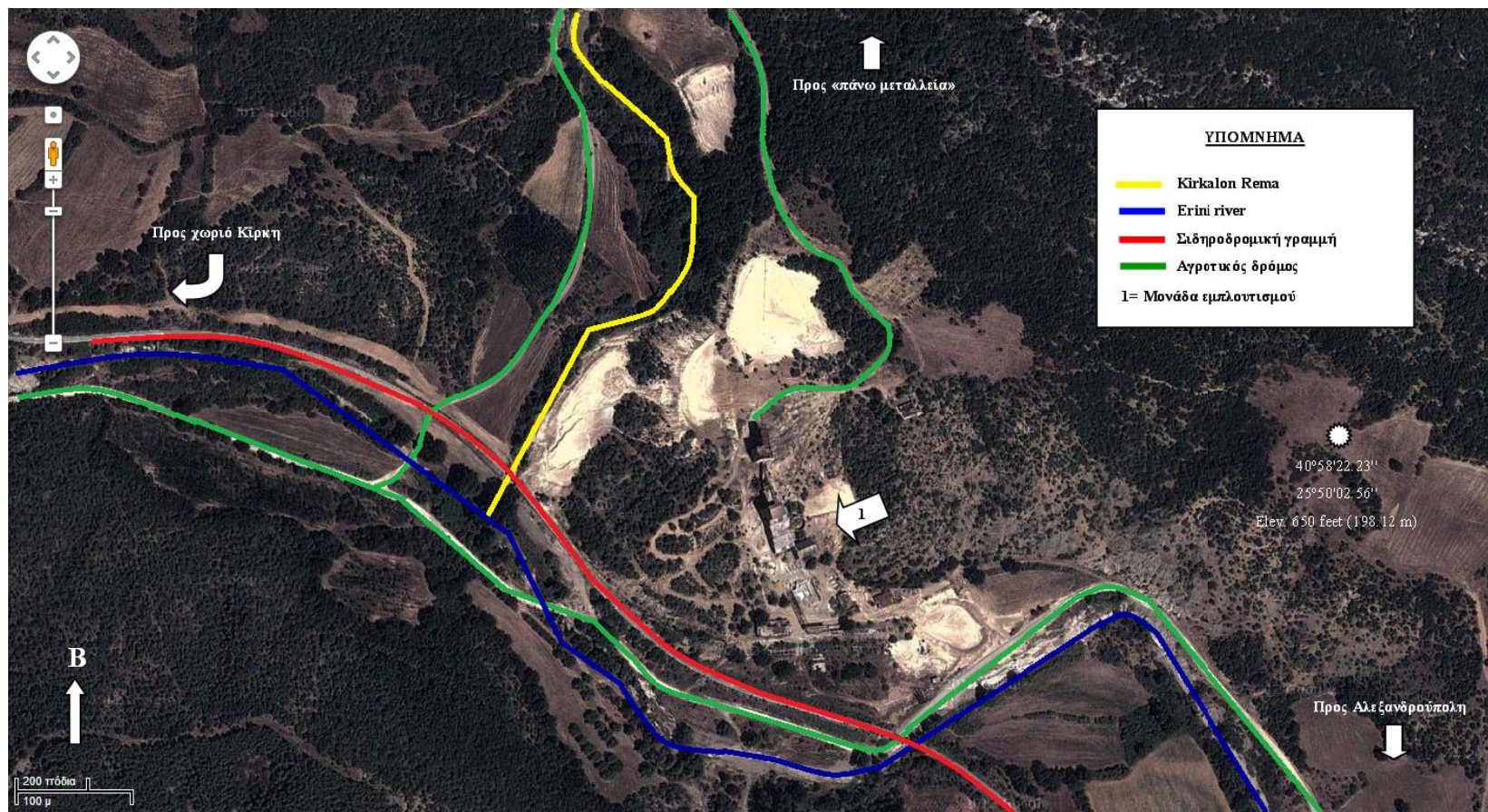
ΚΩΔΙΚΟΙ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ	ΣΗΜΕΙΟ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ	ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ	ΜΕΘΟΔΟΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ
XΔ20-1023	Μεταλλείο Αγ. Φίλιππος ή "πάνω" μεταλλεία	Υγιές πέτρωμα	XRD
KrK1	Εργοστάσιο εμπλουτισμού ή "κάτω" μεταλλεία, κοντά στις λίμνες τελμάτων	Μπάζα με λευκό υλικό	XRD
KRK2	Εργοστάσιο εμπλουτισμού ή "κάτω" μεταλλεία, κοντά στις λίμνες τελμάτων	Μπάζα με λευκό υλικό	XRD
B33	Λίμνες τελμάτων		XRD
B23	Επιφάνεια τελμάτων από τη λεκάνη καθίζησης Αρ. 3		XRD
B2a	Επιφάνεια της λεκάνης καθίζησης Αρ. 1		XRD
B35	Επιφάνεια της λεκάνης καθίζησης Αρ. 4	Σκέτο λευκό, εύθρυπτο υλικό θεικών αλάτων	XRD Χημική ανάλυση
K3a	Εργοστάσιο εμπλουτισμού ή "κάτω" μεταλλεία	Επιφάνεια σωρών μεταλευτικών συμπυκνώματων	XRD
K8a	Εργοστάσιο εμπλουτισμού ή "κάτω" μεταλλεία	Επιφάνεια σωρών μεταλευτικών συμπυκνώματων	XRD Χημική ανάλυση
K16	Εργοστάσιο εμπλουτισμού ή "κάτω" μεταλλεία	Επιφάνεια σωρών μεταλευτικών συμπυκνώματων	Χημική ανάλυση
K17	Εργοστάσιο εμπλουτισμού ή "κάτω" μεταλλεία	Επιφάνεια σωρών μεταλευτικών συμπυκνώματων	Χημική ανάλυση
KIR13	Προκύπτει σύμφωνα με τη διάταξη που περιγράφεται στο υποκεφάλαιο 6.2.3	Κρύσταλλοι γύψου	XRD Μικροανάλυσεις
water1	Λίμνη τελμάτων Αρ. 3	Νερό-υποκίτρινο	Μέτρηση φυσικών παραμέτρων
water2	Εργοστάσιο εμπλουτισμού	Νερό-υποκίτρινο	Μέτρηση φυσικών παραμέτρων
water3	Ποταμός Ειρήνη	Νερό-διαυγές	Μέτρηση φυσικών παραμέτρων



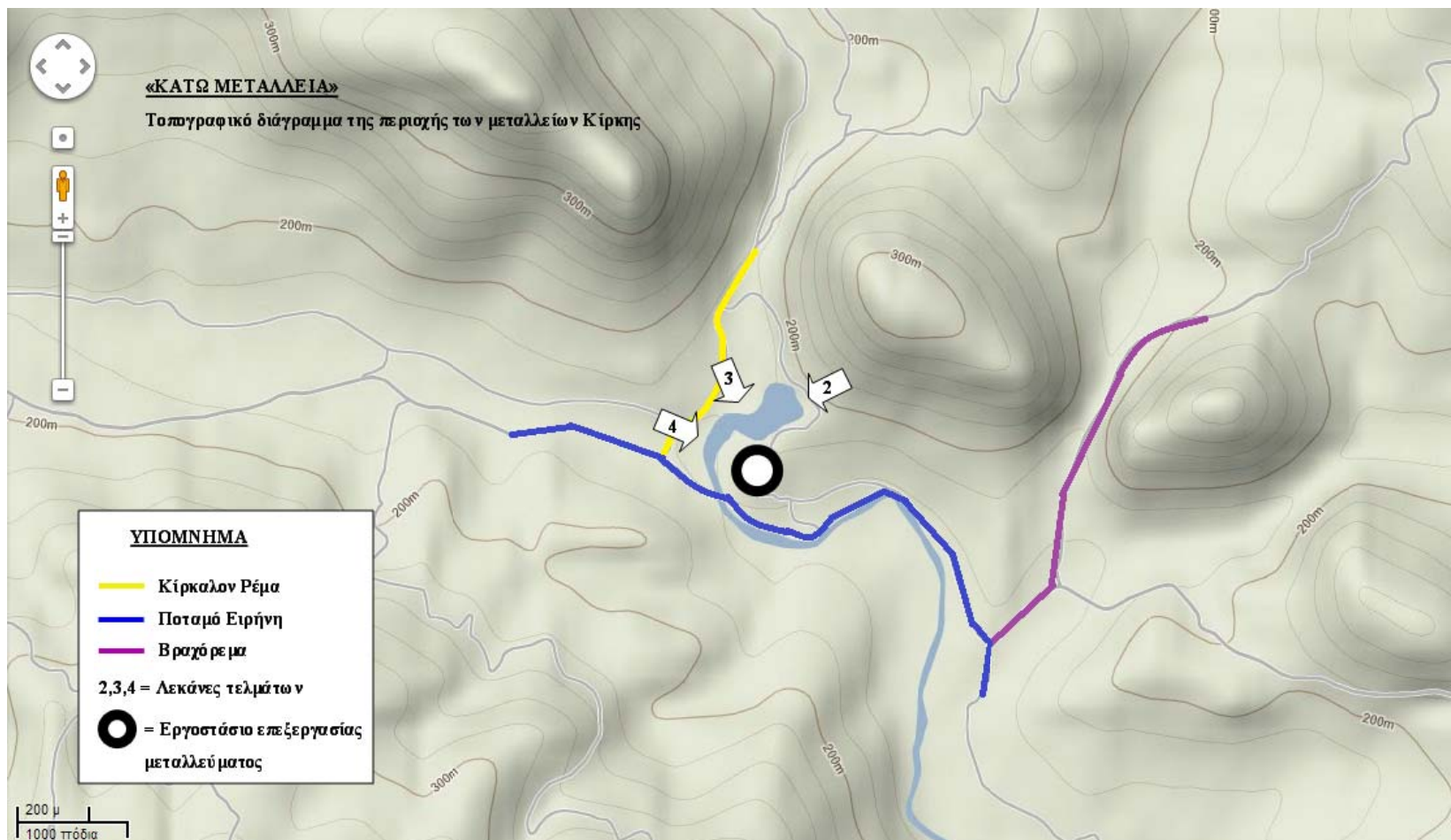
Σχήμα 30. Αεροφωτογραφία από το Google Earth (προσπέλαση: 2012) όπου φαίνονται τα «κάτω μεταλλεία», δηλαδή η μονάδα επεξεργασίας και εμπλουτισμού του μεταλλεύματος: 1-6 οι λεκάνες τελμάτων.



Σχήμα 31. Αεροφωτογραφία από το Google Earth (προσπέλαση: 2012) όπου φαίνονται τα «κάτω μεταλλεία», δηλαδή η μονάδα επεξεργασίας και εμπλουτισμού του μεταλλεύματος και οι σχετικές εγκαταστάσεις: 1. Έπαυλη Αξιωματικού, 2: Εγκατάσταση εκφότρωσης εναέριου σιδηροδρόμου και κτίριο εγκαταστάσεων θραύσης μεταλλεύματος, 3: Ιμάντας μεταφοράς μεταλλεύματος, 4: Κτίριο εγκαταστάσεων λειοτρίβησης και εμπλουτισμού μεταλλεύματος, 5: Εργοστάσιο παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας, 6: Χημείο, 7: Γραφεία εργαζομένων, 8: Αποθήκες, 9: Σημείο φόρτωσης μεταλλεύματος.



Σχήμα 32. Αεροφωτογραφία από το Google Earth (προσπέλαση: 2012) όπου φαίνονται τα «κάτω μεταλλεία», δηλαδή η μονάδα επεξεργασίας και εμπλουτισμού του μεταλλεύματος, το Κίρκαλο ρέμα, ο ποταμός Ειρήνη, η σιδηροδρομική γραμμή και ο αγροτικός δρόμος.



Σχήμα 33. Τοπογραφικό διάγραμμα της περιοχής των μεταλλείων Κίρκης. Google Earth (προσπέλαση: 2012).

6.2 ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ

6.2.1 Επιτόπου καθορισμός pH των υδάτων

Ο επιτόπου καθορισμός του pH των υδάτων στη μονάδα εμπλουτισμού έγινε χρωματομετρικά με τη βοήθεια ταινιών μέτρησης pH της εταιρίας Merck-Germany. (Σχήμα 34). Επιλέχθηκαν τρία σημεία για την αναγνώριση της ενεργούς οξύτητας των υδάτων. Μία μέτρηση έγινε στη λίμνη τελμάτων με αριθμό 3, μια εντός του εργοστασίου εμπλουτισμού και ακόμα μια στον ποταμό Ειρήνη, που κυλάει μπροστά από το εργοστάσιο εμπλουτισμού σε απόσταση 40 m.



Σχήμα 34. Μέτρηση pH των υδάτων εντός του εργοστασίου εμπλουτισμού (1), στη Λίμνη τελμάτων Αρ. 3 (2) και στον Ποταμό Ειρήνη (3) με την βοήθεια ταινιών μέτρησης pH της εταιρίας Merck-Germany (4).

Επίσης συλλέχθηκαν τρία δείγματα ύδατος για αναλύσεις στο εργαστήριο. Τα δείγματα ύδατος με κωδικούς water1, water2 και water3 αναλύθηκαν στο εργαστήριο ανόργανης χημείας, του τμήματος χημείας του ΑΠΘ και στο εργαστήριο χημείας του γενικού τμήματος θετικών επιστημών της σχολής τεχνολογικών εφαρμογών του ΤΕΙ Θεσσαλονίκης για τον καθορισμό του pH, ενώ τα δείγματα water 1 και water3,

αναλύθηκαν στο εργαστήριο χημείας του γενικού τμήματος θετικών επιστημών της σχολής τεχνολογικών εφαρμογών του ΤΕΙ Θεσσαλονίκης για τον καθορισμό της σκληρότητας, των ολικών διαλυμένων στερεών και των ολικών στερεών.

6.2.2 Μετρήσεις φυσικών παραμέτρων των υδάτων

Εκτός από τον επιτόπιο έλεγχο του pH στα δείγματα ύδατος που συλλέχθηκαν, έγιναν αναλύσεις στο εργαστήριο, για τον ακριβέστερο έλεγχο του pH αλλά και για τον καθορισμό και άλλων παραμέτρων, όπως είναι η σκληρότητα, τα ολικά διαλυμένα στερεά και τα ολικά στερεά.

Θα παραθέσουμε παρακάτω τους ορισμούς των παραμέτρων καθώς και τη μεθοδολογία που ακολουθήσαμε.

Σύμφωνα με τους Χαριστό κ.α. (1998), οι εκθετικοί αριθμοί που αναφέρονται στη συγκέντρωση ιόντων υδρογόνου ή υδροξυλίου και χαρακτηρίζουν ένα διάλυμα όξινο ή αλκαλικό, περιγράφουν την ενεργό οξύτητα και συμβολίζονται ως pH. Έτσι pH ενός διαλύματος είναι το αντίθετο του δεκαδικού λογαρίθμου της συγκέντρωσης των ιόντων υδρογόνου του διαλύματος.

$$\text{pH} = -\text{LOG}[\text{H}^+]$$

$$[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}}$$

Έτσι, ένα διάλυμα με pH=7 χαρακτηρίζεται ως ουδέτερο, ενώ με pH<7 όξινο και αντίστοιχα με pH>7 ως βασικό (αλκαλικό). Το pH των δειγμάτων προσδιορίστηκε στο εργαστήριο ανόργανης χημείας, του τμήματος χημείας του ΑΠΘ και στο εργαστήριο χημείας του γενικού τμήματος θετικών επιστημών της σχολής τεχνολογικών εφαρμογών του ΤΕΙ Θεσσαλονίκης. Το pH των δειγμάτων νερού προσδιορίστηκε ηλεκτρομετρικά με τη χρήση ειδικού οργάνου, γνωστού ως πεχάμετρο. Το όργανο αυτό αποτελείται από αισθητήρα ηλεκτροδίου υάλου και ηλεκτροδίου αναφοράς. Ο προσδιορισμός του pH θα πρέπει να γίνεται κατά προτίμηση αμέσως μετά τη δειγματοληψία. Για αυτόν το λόγο οι μετρήσεις στο τμήμα Χημείας του ΑΠΘ έγιναν αμέσως μετά τη δειγματοληψία, ενώ οι μετρήσεις που έγιναν στο ΤΕΙ Θεσσαλονίκης έγιναν μια μέρα μετά (για τον καθορισμό και άλλων παραμέτρων) αφού τα δείγματα φυλάχθηκαν σε μέρος με σταθερή θερμοκρασία και μακριά από τον ήλιο.

Η μέτρηση του pH με τη βοήθεια των πεχάμετρων (Σχήμα 35) δεν επηρεάζεται από το χρώμα και τη θολότητα του ύδατος, από τις αναγωγικές και

οξειδωμένες ουσίες που βρίσκονται στα διαλύματα και από την αλατότητα. Πριν από τη μέτρηση πραγματοποιήθηκε βαθμονόμηση του πεχαμέτρου σύμφωνα με τις οδηγίες του κατασκευαστή. Στη συνέχεια πάνω σε μαγνητικό αναδευτήρα τοποθετήθηκε ποτήρι ζέσεως που περιείχε το δείγμα, και αφού ξεπλύναμε τα ηλεκτρόδια με απιονισμένο νερό, τα βυθίσαμε στο ποτήρι ζέσεως. Προσοχή δόθηκε ώστε ο ρυθμός ανάδευσης να είναι τέτοιος ώστε να μην επιτρέπεται μεταφορά αέρα από την ατμόσφαιρα στο δείγμα (σπηλαιώση). Καταγράψαμε την τιμή του pH καθώς και τη θερμοκρασία του κάθε δείγματος.



Σχήμα 35. Μεθοδολογία μέτρησης pH: ηλεκτρονικό πεχάμετρο και μαγνητικός αναδευτήρας.
Πηγή: http://en.wikipedia.org/wiki/PH_meter.

Σύμφωνα με τον Βουδούρη (2009) ο όρος «ολικά διαλυμένα στερεά» (TDS) εκφράζει τη συνολική συγκέντρωση των διαλυμένων αλάτων στο νερό χωρίς να περιλαμβάνει τα αιωρούμενα ιζήματα, τα κolloειδή και τα διαλυμένα αέρια. Αν οι τιμές TDS κυμαίνονται μεταξύ 0-1.000 mg/l το νερό χαρακτηρίζεται ως γλυκό, μεταξύ 1.000-10.000 mg/l θεωρείται υφάλμυρο, ενώ μεταξύ 10.000-100.000 mg/l

αλμυρό. Τα TDS αποτελούν δείκτη μεταλλικότητας και συνδέονται και με την ηλεκτρική αγωγιμότητα (EC) η οποία με τη σειρά της συνδέεται άμεσα με την ποσότητα και τη φύση των διαλυμένων ηλεκτρολυτών. Αντίθετα, τα ολικά στερεά (Total Solids) είναι όρος που εκφράζει όλα τα στερεά στο νερό, οργανικά και ανόργανα, είτε αυτά είναι αιωρούμενα είτε διαλυμένα, και παρέχει πληροφορίες για το επίπεδο επιβάρυνσης που έχει υποστεί ο υδατικός αποδέκτης.

Για τον καθορισμό της ποσότητας του στερεού υπολείμματος ακολουθήθηκε η μέθοδος ξήρανσης. Το δείγμα υπέστη ελαφριά ξήρανση πάνω από το σημείο βρασμού του νερού στους 104 °C ώστε να απομακρυνθεί η υγρασία. Η ολική ποσότητα στερεού που παραμένει εκφράζεται σε mg/l.

Τα αιωρούμενα στερεά (TSS) καθορίστηκαν αφού πρώτα απομακρύνθηκαν από το δείγμα με τη μέθοδο της διήθησης. Ακολούθως πραγματοποιήσαμε ξήρανση του φίλτρου, το οποίο είχε διάμετρο πόρων 1 μm στους 104 °C για μια ώρα και μετρήσαμε τη μάζα του στερεού υπολείμματος η οποία παράμεινε στο φίλτρο.

Το ποσό των ολικών διαλυμένων στερεών (TDS) που διαπέρασαν το φίλτρο με τη μέθοδο της διήθησης, αποτελεί τη διαφορά μεταξύ των ολικών στερεών και των αιωρούμενων στερεών που υπάρχουν σε ένα δείγμα: $\text{TDS} = \text{TS} - \text{TSS}$.

Για τον έλεγχο της μεθόδου πραγματοποιήθηκε εξάτμιση και ξήρανση στους 180 °C για να καθορίσουμε τα σωματίδια με διάμετρο μικρότερη του 1 μm σε mg/l.

Να σημειωθεί πως κατά τη μέθοδο αυτή, δηλαδή τη διήθηση των δειγμάτων, στην πραγματικότητα δεν μπορούμε να διαχωρίσουμε επακριβώς τα στερεά σε αιωρούμενα και διαλυμένα σύμφωνα με τους ορισμούς που δώσαμε, διότι μερικά κολλοειδή μπορούν να περάσουν από το διηθητικό μέσο και να μετρηθούν μαζί με το κλάσμα των διαλυμένων στερεών καθώς επίσης και κάποια διαλυμένα στερεά προσροφούνται από το υλικό του φίλτρου.

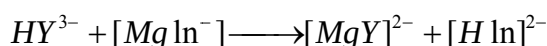
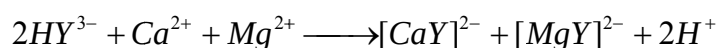
Σύμφωνα με τους Χαριστό κ.ά. (1998) σκληρότητα είναι η ιδιότητα του νερού να εμποδίζει το σχηματισμό αφρού με το σαπούνι, και οφείλεται κυρίως στα μεταλλικά ιόντα Ca^{2+} και Mg^{2+} , ενώ συνεισφέρουν και τα ιόντα Fe^{2+} και Sr^{2+} . Τα κατιόντα αυτά είναι συνήθως ενωμένα με ανιόντα όπως HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- . Η ανάλυση των δειγμάτων για τον καθορισμό της σκληρότητας έγινε με βάση τη γερμανική κλίμακα, όπου ένας γερμανικός βαθμός συμβολίζεται με 1 d° και αντιστοιχεί σε 1 mg CaO στα 100 ml νερού. Λόγω του ότι στην Ελλάδα χρησιμοποιείται η γαλλική κλίμακα (f°), η μεταξύ τους αντιστοιχία είναι η εξής: 1 f° = 0.56 d° όπου: 0-7 f° = πολύ μαλακό νερό,

7-14 f° = μαλακό, 14-22 f° = μέτρια μαλακό, 22-32 f° = αρκετά σκληρό, 32-54 f° = σκληρό, > 54 f° = πολύ σκληρό (Χαριστός κ.ά. 1998).

Για τον προσδιορισμό της σκληρότητας του νερού χρησιμοποιήσαμε τέσσερα χημικά διαλύματα: α) Πρότυπο διάλυμα από δινάτριο άλας του αιθυλενο-διαμινο-τετραοξικού οξέος (EDTA ή HY^{3-}) 0,01 M, β) Ρυθμιστικό διάλυμα $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ το οποίο έχει $\text{pH} = 10$ (αλκαλικό), γ) Διάλυμα δείκτη Erio T, H_3In (ανοικτό γαλάζιο) 0,5% M/V σε αιθανόλη.

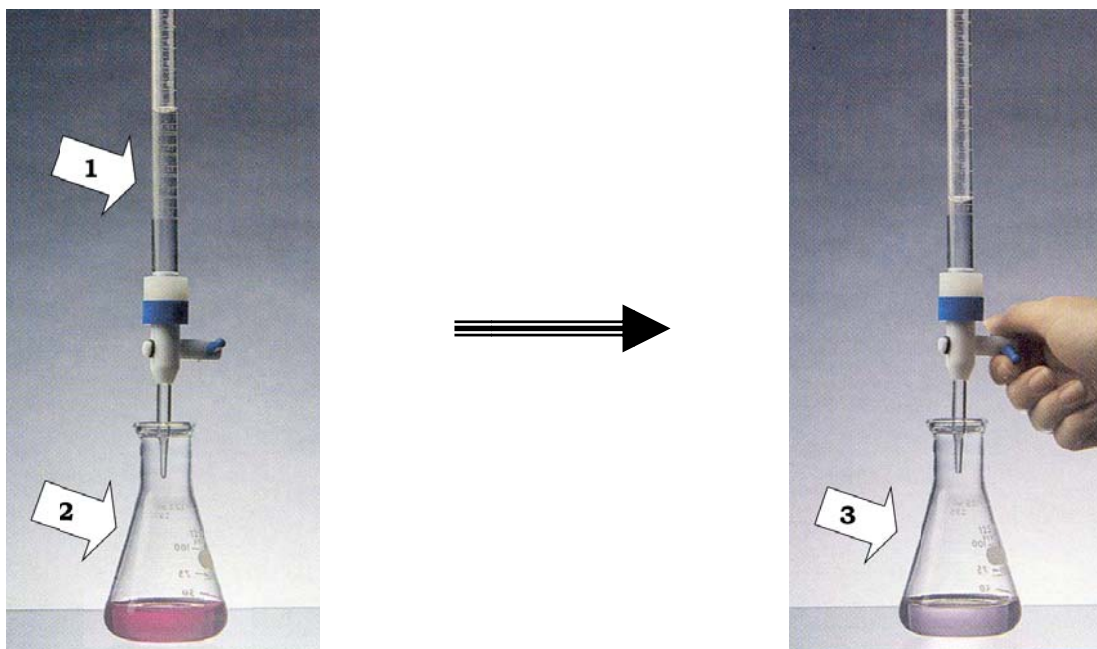
Με σιφόνιο μεταφέρθηκαν 50 ml δείγματος σε κωνική φιάλη και προστέθηκαν 2 ml του ρυθμιστικού διαλύματος και 5 σταγόνες του δείκτη. Στη συνέχεια γεμίσαμε προχοΐδα με πρότυπο διάλυμα EDTA και ογκομετρήσαμε το δείγμα του νερού μέχρι την αλλαγή του χρώματος από οινέρυθρο σε μπλε. Έτσι με την παραπάνω μεθοδολογία υπολογίστηκε η σκληρότητα του νερού (Σχήμα 36).

Η παραπάνω μεθοδολογία εκφράζεται με τις αντιδράσεις:



{οινέρυθρο}

{ανοικτό γαλάζιο}

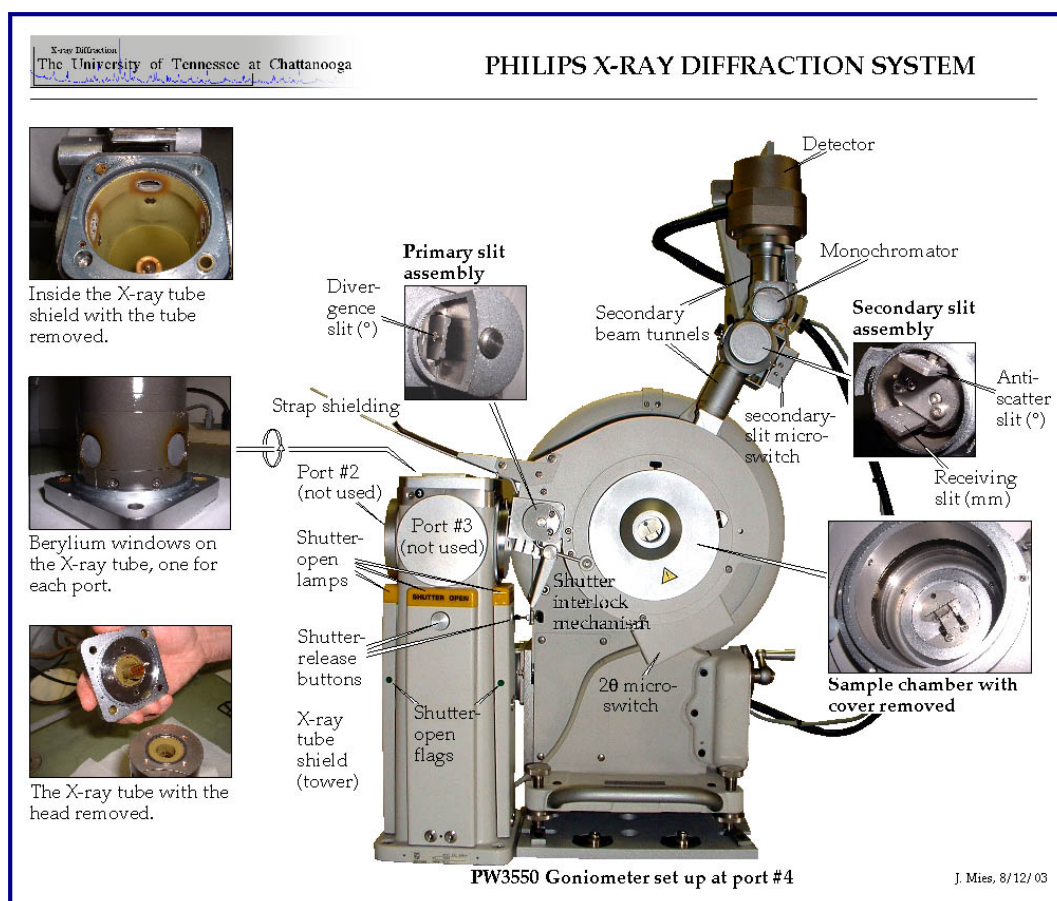


Σχήμα 36. Ογκομέτρηση νερού (ιόντων Ca^{2+} και Mg^{2+}) με EDTA. 1: Προχοΐδα με EDTA, 2: Κωνική φιάλη με δείγμα, 2ml ρυθμιστικού διαλύματος και 5 σταγόνες δείκτη (οινέρυθρο), 3: Αλλαγή χρώματος σε ανοικτό γαλάζιο σε $\text{pH}=10$.

6.2.3 Περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD)

Συνολικά πραγματοποιήθηκαν 10 ακτινογραφήματα σε 10 αντίστοιχα δείγματα. Τα δείγματα B33, B23, B2a, B35, K3a, K8a και KRK13 από τον Καθηγητή Κυριάκο Αρίκα στο Πανεπιστήμιο του Αμβούργου, ενώ τα δείγματα K_rK1, KRK2 και ΧΔ20-1023 στο Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης με την βοήθεια του περιθλασιομέτρου ακτίνων Χ.

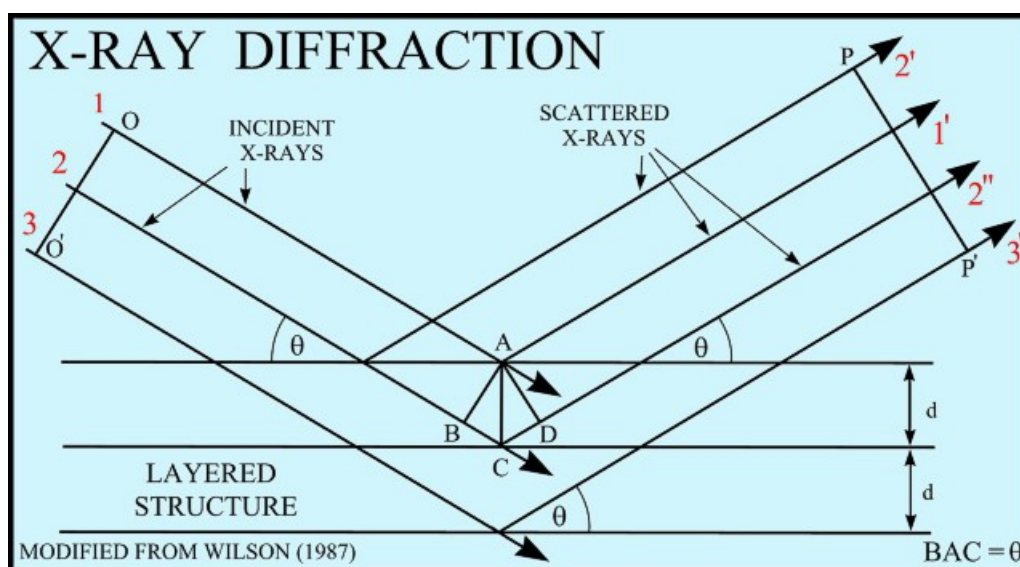
Το περιθλασιόμετρο ακτίνων Χ (Σχήμα 37), αποτελεί ένα από σημαντικότερα αναλυτικά εργαλεία για τη μελέτη της κρυσταλλικής δομής των ορυκτών. Το περιθλασιόμετρο όμως θα πρέπει να είναι ρυθμισμένο με ακρίβεια για να δώσει σωστά αποτελέσματα. Ο χειριστής ελέγχει την τάση και την έντασή του (36 KV, 24 MA), την ταχύτητα του γωνιόμετρου, την ευαισθησία και την ταχύτητα κίνησης του καταγραφέα. Πριν από κάθε μέτρηση τοποθετείται ένα πρότυπο δείγμα (standard), συνήθως Si, για τον έλεγχο του οργάνου.



Σχήμα 37. Περιθλασιόμετρο ακτίνων Χ, της εταιρίας PHILIPS που για την παραγωγή της μονοχρωματικής ακτινοβολίας μήκους κύματος $1,54184 \text{ \AA}$ χρησιμοποιείται λυχνία χαλκού CuK α . Πηγή: <http://www.utc.edu/Faculty/Jonathan-Mies/xrd/xrd.html>.

Για να κατανοήσουμε το θεωρητικό υπόβαθρο κάτω από το οποίο λειτουργεί το περιθλασιόμετρο, ας θεωρήσουμε ότι έχουμε μια δισδιάστατη συστοιχία ατόμων τα οποία αποτελούν το κρυσταλλικό επίπεδο ενός υλικού πάνω στο οποίο προσπίπτουν οι ακτίνες X (Σχήμα 38, 40).

Τα ηλεκτρομαγνητικά κύματα των ακτίνων X όταν προσπίπτουν στα άτομα αυτά επάγουν ηλεκτρική διπολική ροπή σε κάθε ένα από αυτά, με αποτέλεσμα να λειτουργούν ως δίπολα και να σκεδάζουν τις ακτίνες X. Λόγω της σκέδασης αυτής, οι ακτίνες διαδίδονται στο χώρο προς όλες τις κατευθύνσεις και παρουσιάζουν μια εικόνα ομόκεντρων κύκλων.



Σχήμα 38. Σκέδαση ακτίνων X. Πηγή: <http://pubs.usgs.gov/of/2001/of01-041/html/docs/xrpd.htm>.

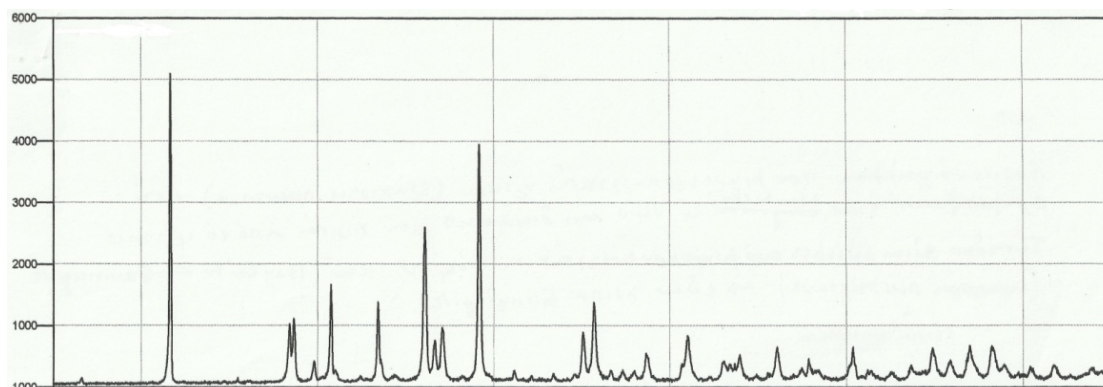
Κάποιες από τις ακτίνες αυτές συμβάλλουν σε ορισμένες κατευθύνσεις και λόγω της συμβολής η ένταση πολλαπλασιάζεται. Ο νόμος του Bragg μας δίνει τις κατευθύνσεις στις οποίες συμβαίνει η συμβολή με την ακόλουθη εξίσωση:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta$$

όπου λ είναι το μήκος κύματος της ακτινοβολίας, d η απόσταση μεταξύ διαδοχικών κρυσταλλικών επιπέδων, θ η γωνία περίθλασης και n φυσικός αριθμός (1, 2, 3,...).

Με το πέρας του ακτινογραφήματος υπολογίζουμε τις τιμές 2θ των ανακλάσεων, που αφού συγκριθούν με το standard χρησιμοποιώντας τους

αντίστοιχους πίνακες παίρνουμε τις τιμές των d. Τα ακτινοδιαγράμματα που προκύπτουν έχουν τη μορφή που φαίνεται στο Σχήμα 39.

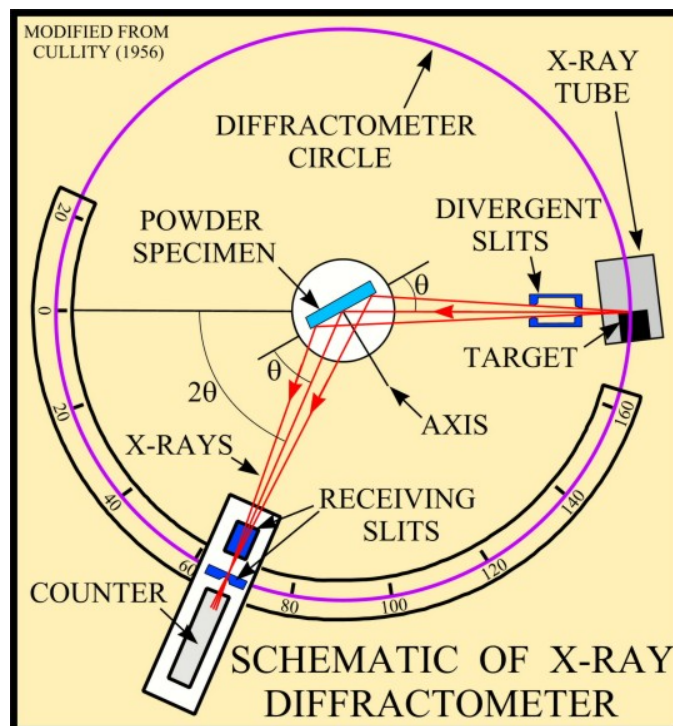


Σχήμα 39. Το αποτέλεσμα που δίνει το περιθλασιόμετρο ακτίνων X, μέσω του καταγραφέα, μετά από ανάλυση δείγματος που περιέχει τα ορυκτά γύψο και γκουινγκίτη.

Λόγω του ότι τα πετρώματα αποτελούνται από περισσότερα του ενός ορυκτά, αναμένουμε το σύνολο των d που θα πάρουμε από τα διαγράμματα περίθλασης να είναι μια ανάμιξη των d όλων των ορυκτών και θα πρέπει να αναγνωριστεί το κάθε ένα με τη βοήθεια της βάσης δεδομένων που υπάρχει.

Τα δείγματα πετρωμάτων KrK1 και KRK2 δεν χρησιμοποιήθηκαν αυτά καθαυτά για την πραγματοποίηση των ακτινογραμμάτων, αφού δεν ήταν σκοπός μας η αναγνώριση των ορυκτών πετρωμάτων από το μεταλλείο Αγίου Φιλίππου αλλά τα θειικά άλατα που δημιουργούνται στην επιφάνεια των τελμάτων. Έτσι πραγματοποιήθηκε προσεκτική απόξεση των θεικών αλάτων. Το υλικό κονιορτοποιήθηκε σε αχάτινο γουδί και η παραγόμενη σκόνη τοποθετήθηκε σε γυάλινη πλάκα υπό μορφή λεπτού στρώματος. Στη συνέχεια η σκόνη συμπίεστηκε με αντικειμενοφόρο πλάκα για να επιπεδοποιηθεί. Ακολούθησε η εκτέλεση της περιθλασιμετρίας και η παραλαβή του ακτινογραφήματος.

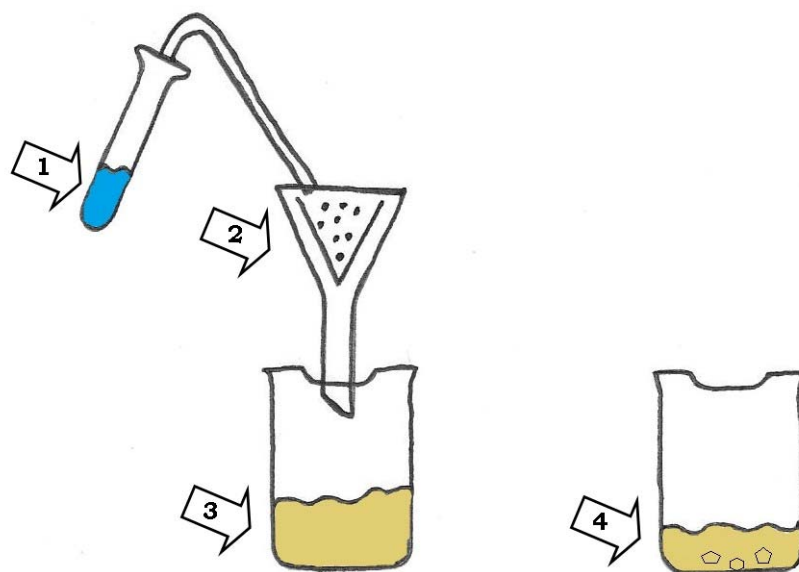
Θα πρέπει να σημειωθεί ότι όσο προσεκτικά και αν έχει γίνει η απόξεση, υπάρχουν μεγάλες πιθανότητες να παρασυρθούν και ορυκτά από το πέτρωμα, τα οποία, πέραν από τα θειικά άλατα που ερευνούμε, πιθανόν να καταγραφούν και αυτά στο ακτινόγραμμα.



Σχήμα 40. Αρχή λειτουργίας του περιθλασιόμετρου ακτίνων X και οι γωνίες 2θ και θ . Πηγή: <http://pubs.usgs.gov/of/2001/of01-041/htmldocs/xrpd.htm>

6.2.4 Μικροανάλυσεις θεικών αλάτων

Μικροανάλυσεις σε τέσσερα επιλεγμένα δείγματα θεικών αλάτων με κωδικούς B35, K8a, K16 και K17 από την περιοχή, πραγματοποιήθηκαν στο Πανεπιστήμιο του Αμβούργου υπό την επίβλεψη του Καθηγητή Κυριάκου Αρίκα. Συγκεκριμένα έγιναν αναλύσεις μικροκρυστάλλων γύψου, οι οποίοι προέκυψαν από τη διήθηση των ορυκτών του τέλματος (Σχήμα 41). Το μεταλλικό τέλμα τοποθετήθηκε σε χωνί με διηθητικό χαρτί και διαβράχθηκε με απιονισμένο νερό. Το νερό αυτό κατά την έξοδό του από το χωνί συγκεντρώθηκε σε ποτήρι ζέσεως. Το νερό κατά τη διέλευσή του από το χωνί με το μεταλλικό τέλμα παρέσυρε μαζί του άλατα. Το παραγόμενο διάλυμα αφέθηκε για αρκετές ώρες σε θερμοκρασία δωματίου ούτως ώστε αρκετή ποσότητα διαλύματος να εξατμιστεί. Με την πάροδο του χρόνου μια μικρή ποσότητα μικροκρυστάλλων κατακάθεται μετά την εξάτμιση του νερού.



Σχήμα 41. Διήθηση των ορυκτών του τέλματος. 1: Απιονισμένο νερό, 2: Φίλτρο με μεταλλικό τέλμα, 3: Διάλυμα που πέρασε από το φίλτρο, 4: Αρκετές ώρες μετά, σε θερμοκρασία δωματίου, λόγω της εξάτμισης δημιουργούνται μικροκρυστάλλοι.

Οι κρυστάλλοι αυτοί απομονώθηκαν και οδηγήθηκαν για ακτινογράφιση και μικροαναλύσεις.

6.2.5 Χημικές αναλύσεις θεικών αλάτων

Πραγματοποιήθηκαν χημικές αναλύσεις σε τέσσερα επιλεγμένα δείγματα θεικών αλάτων. Το δείγμα B35 συλλέχτηκε από την επιφάνεια της λεκάνης καθίζησης με Αριθμό 4, ενώ τα δείγματα K8a, K16 και K17 συλλέχθηκαν από την επιφάνεια σωρών μεταλλευτικών συμπυκνωμάτων που βρίσκονταν στο χώρο του εργοστασίου εμπλουτισμού. Τα δείγματα K8a, B35 αναλύθηκαν στα εργαστήρια του Ινστιτούτου Εδαφολογίας του Πανεπιστημίου του Αμβούργου ενώ τα δείγματα K16 και K17 αναλύθηκαν στο GBA Gesellschaft für Bioanalytik Hamburg mbH, Hamburg-Pinneberg, με τη μέθοδο της ημιποσοτικής ανάλυσης.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

7.1 ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ pH ΤΩΝ ΥΔΑΤΩΝ

Όπως αναφέρθηκε και στο κεφάλαιο 6 των μεθόδων έρευνας, καθορίστηκαν σημεία για τον επιτόπου καθορισμό του pH ενώ συλλέχτηκαν και δείγματα για να μετρηθούν στο εργαστήριο, για τον καθορισμό της ενεργούς οξύτητας και με εξειδικευμένα όργανα. Ο επιτόπιος καθορισμός του pH έγινε χρωματομετρικά με ταινίες μέτρησης.

Οι μετρήσεις έδωσαν τα αποτελέσματα που φαίνονται στο Πίνακα 2.

Πίνακας 2. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων pH σε επιλεγμένα δείγματα ύδατος από τη Κίρκη.

ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΥΔΑΤΟΣ	ΤΑΙΝΙΕΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ (pH)	ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΣΤΟ ΑΠΘ (pH)	ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΣΤΟ ΤΕΙ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ (pH)
water1	3	3.99	3.09
water2	1-2	2.03	2.5
water3	7-8	6.97	7.67

Με βάση τα αποτελέσματα των μετρήσεων διαπιστώνουμε ότι:

Το δείγμα με κωδικό water1 που συλλέχθηκε από τη λίμνη τελμάτων με αριθμό 3, μπορεί να χαρακτηριστεί ως όξινο. Τόσο οι ταινίες μέτρησης όσο και το ηλεκτρονικό πεχάμετρο που χρησιμοποιήθηκαν, έδωσαν παρόμοιες τιμές pH που κυμαίνονται από 3-3.99.

Το δείγμα με κωδικό water2 που συλλέχθηκε από το εσωτερικό του εργοστασίου εμπλουτισμού, μπορεί να χαρακτηριστεί ως πολύ όξινο. Τόσο οι ταινίες μέτρησης όσο και το ηλεκτρονικό πεχάμετρο που χρησιμοποιήθηκαν, έδωσαν παρόμοιες τιμές pH που κυμαίνονται από 1-2.5.

Το δείγμα με κωδικό water3 που συλλέχθηκε από τον ποταμό Ειρήνη στο σημείο μπροστά από το εργοστάσιο εμπλουτισμού, μπορεί να χαρακτηριστεί ως ουδέτερο. Τόσο οι ταινίες μέτρησης όσο και το ηλεκτρονικό πεχάμετρο που χρησιμοποιήθηκαν, έδωσαν παρόμοιες τιμές pH που κυμαίνονται από 6.97-7.67.

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων αυτών ήταν αναμενόμενα και επιβεβαιώνουν τον ισχυρισμό μας ότι το μεγαλύτερο πρόβλημα εντοπίζεται στο χώρο του εργοστασίου εμπλουτισμού και γύρω από αυτό. Το αποτέλεσμα της μέτρησης στο δείγμα με κωδικό water3 που συλλέχθηκε από τον ποταμό Ειρήνη, είναι επίσης αναμενόμενο αφού λαμβάνει χώρα αραίωση των όξινων διαλυμάτων του εργοστασίου εμπλουτισμού μέσα στον ποταμό, με αποτέλεσμα οι τιμές που παίρνουμε να χαρακτηρίζονται ως ουδέτερες με βάση την κλίμακα pH. Επίσης θα πρέπει να σημειωθεί ότι τα δείγματα συλλέχθηκαν σε περίοδο μειωμένων βροχοπτώσεων. Σε περιόδους έντονων βροχοπτώσεων πραγματοποιείται υπερχειλίση στις λίμνες τελμάτων και έκπλυση όλων των όξινων διαλυμάτων που βρίσκονται εντός του εργοστασίου με αποτέλεσμα πιθανώς να επιβαρύνεται ακόμη περισσότερο ο ποταμός.

7.2 ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΦΥΣΙΚΩΝ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ ΤΩΝ ΥΔΑΤΩΝ

Μετρήσεις για τον καθορισμό των ολικών διαλυμένων στερεών, των ολικών στερεών και το βαθμό σκληρότητας, έγιναν στα δείγματα water1 και water3 (Πίνακας 3) και έδωσαν τα ακόλουθα αποτελέσματα:

Πίνακας 3. Τα αποτελέσματα μετρήσεων των φυσικών παραμέτρων σε επιλεγμένα δείγματα ύδατος από την Κίρκη.

ΦΥΣΙΚΕΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ	WATER1	WATER3
Ολικά διαλυμένα στερεά -TDS (mg/l)	1990	610
Ολικά στερεά -TS (mg/l)	2000	615
Σκληρότητα (γερμανικοί βαθμοί)	70	30

Με βάση τα παραπάνω αποτελέσματα διαπιστώνουμε ότι:

Το δείγμα με κωδικό water1 που συλλέχτηκε από τη λίμνη τελμάτων με Αριθμό 3, μπορεί να χαρακτηριστεί «υφάλμυρο» και ακατάλληλο για ύδρευση και

άρδευση. Επίσης το δείγμα νερού από τη λίμνη τελμάτων με Αριθμό 3, χαρακτηρίζεται ως σκληρό.

Το δείγμα με κωδικό water3 που συλλέχτηκε από τον ποταμό Ειρήνη, μπορεί να χαρακτηριστεί ως «γλυκό». Επίσης τα ύδατα του ποταμού Ειρήνη χαρακτηρίζονται ως μέτρια μαλακά.

7.3 ΠΕΡΙΘΛΑΣΙΜΕΤΡΙΑ ΑΚΤΙΝΩΝ X (XRD)

Συνολικά πραγματοποιήθηκαν 10 ακτινογραφήματα σε 10 αντίστοιχα δείγματα όπως περιγράφονται στον Πίνακα 4, τα οποία παρουσιάζουν τα ακόλουθα ορυκτά: Χαλαζίας SiO_2 , Πυροφυλλίτης $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, Καολινίτης $\text{AlSi}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, Γύψος $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Σιδηροπυρίτης FeS_2 , Σφαλερίτης ZnS , Πλουμπογιαροσίτης $\text{PbFe}_6[(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2]_2$, Ροζενίτης $\text{Fe}(\text{SO}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Αλοτριχίτης $\text{Fe}^{2+}\text{Al}_2[\text{SO}_4]_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$, Μπουλέιτης $\text{Zn}[\text{SO}_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ και Γκουνινγκίτης $\text{Zn}(\text{SO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$, Βουρτσίτης $(\text{Zn}, \text{Fe})\text{S}$, Ορθόκλαστο KAlSi_3O_8 , Σερίκίτης $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3)\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, Μοντμοριλονίτης $(\text{Na}, \text{Ca})_{0.33}(\text{Al}, \text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, Χλωρίτης $(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al})_6(\text{OH})_8(\text{Al}, \text{Si})_4\text{O}_{10}$.

Πίνακας 4. Δείγματα, σημεία δειγματοληψίας και ορυκτά που αναγνωρίστηκαν από τα τέλματα της Κίρκης.

ΚΩΔΙΚΟΙ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ	ΣΗΜΕΙΟ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ	ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ	ΚΥΡΙΑ ΟΡΥΚΤΑ	ΙΧΝΗ
ΧΔ20-1023	Μεταλλείο Αγ. Φίλιππος ή "πάνω" μεταλλεία	Υγρές πέτρωμα	Χαλαζίας Καολινίτης	Ορθόκλαστο Σερίκίτης, Χλωρίτης
KrK1	Εργοστάσιο εμπλουτισμού κοντά στις λίμνες τελμάτων	Μπάζα με λευκό υλικό	Σφαλερίτης Βουρτσίτης	Χαλαζίας Καολινίτης
KRK2	Εργοστάσιο εμπλουτισμού κοντά στις λίμνες τελμάτων	Μπάζα με λευκό υλικό	Χαλαζίας	Ορθόκλαστο Σερίκίτης, Καολινίτης
B33	Λίμνες τελμάτων		Χαλαζίας Καολινίτης Πυροφυλλίτης	Σιδηροπυρίτης Σφαλερίτης
B23	Επιφάνεια τελμάτων από τη λεκάνη καθίζησης Αρ. 3		Χαλαζίας Καολινίτης	Πλουμπογιαροσίτης Πυροφυλλίτης
B2a	Επιφάνεια της λεκάνης καθίζησης Αρ. 1		Χαλαζίας Ροζενίτης	Καολινίτης Γύψος
B35	Επιφάνεια της λεκάνης καθίζησης Αρ. 4	Σκέτο λευκό, εύθρυπτο υλικό θεικών αλάτων	Αλοτριχίτης Ροζενίτης	
K3a	Εργοστάσιο εμπλουτισμού	Επιφάνεια σωρών μεταλλευτικών συμπυκνωμάτων	Χαλαζίας Μπουλέιτης	Καολινίτης Γύψος
K8a	Εργοστάσιο εμπλουτισμού	Επιφάνεια σωρών μεταλλευτικών συμπυκνωμάτων	Μπουλέιτης	Χαλαζίας
KIR13	Προκύπτει σύμφωνα με τη διάταξη που περιγράφεται στο υποκεφάλαιο 6.2.3	Κρύσταλλοι γύψου	Γύψος Γκουνινγκίτης	

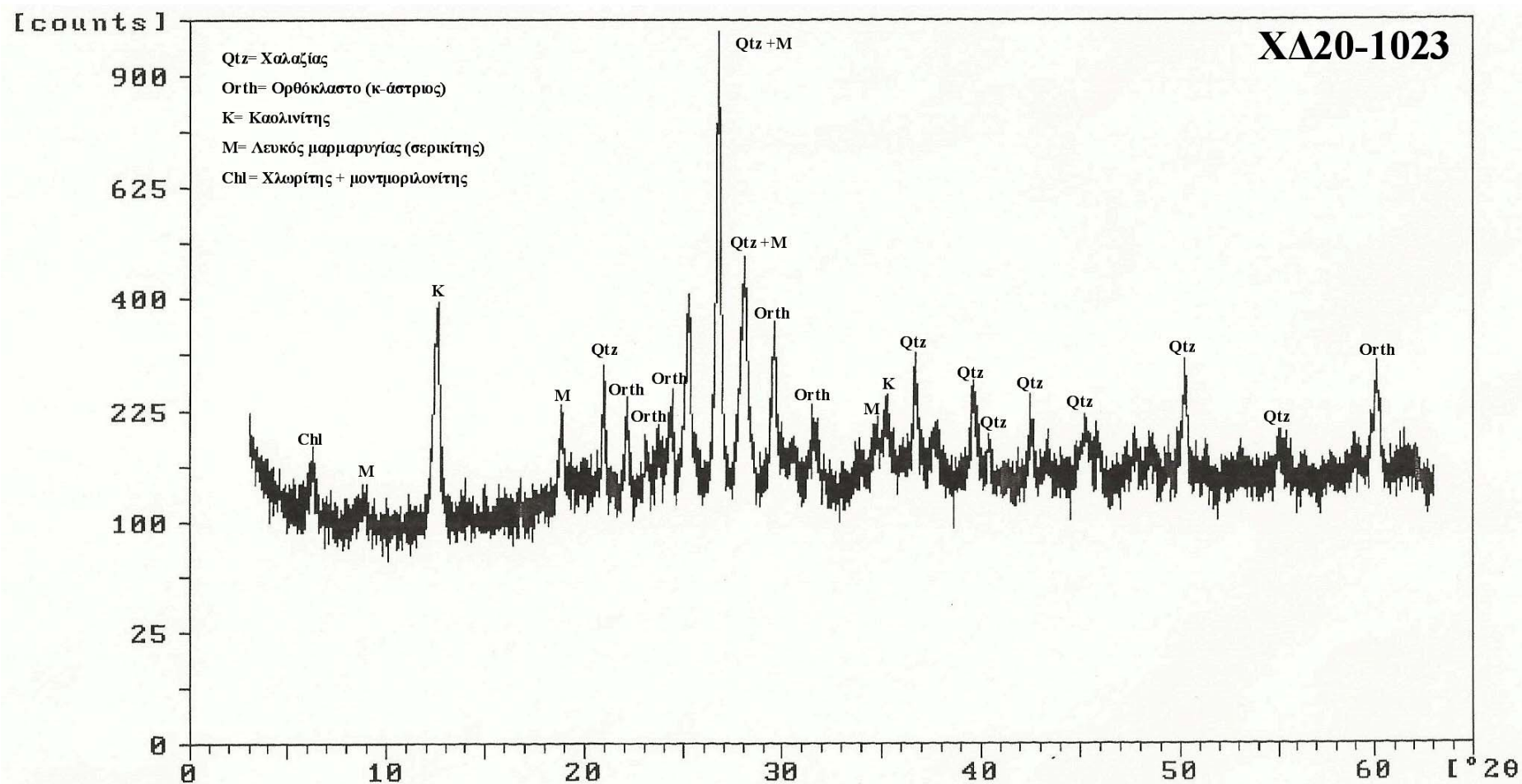
Με βάση τα ακτινογραφήματα (Σχήμα 42,43,44,45,46,47,48,49,50,51) στο σύνολο των δειγμάτων αναγνωρίστηκαν τα κύρια ορυκτά υδροθερμικής εξαλλοίωσης όπως ο χαλαζίας, ο καολινίτης, ο πυροφυλλίτης και ο γύψος. Επίσης αναγνωρίζονται τα μεταλλικά θειούχα ορυκτά όπως ο σιδηροπυρίτης και ο σφαλερίτης. Η αναλογία σε μεταλλικά θειούχα ορυκτά, βέβαια, είναι μικρή, γι' αυτό και στα ακτινογράφημα έχουμε ανακλάσεις χαμηλών εντάσεων για τα ορυκτά αυτά, με αποτέλεσμα η αναγνώρισή τους να είναι δύσκολη. Η μικρή αναλογία σε μεταλλικά θειούχα ορυκτά προκύπτει από το ότι τα ορυκτά αυτά εξαλλοιώνονται σε διάφορα θειικά άλατα. Επίσης αναγνωρίστηκαν τα θειικά άλατα Αλοτριχίτης, Ροζενίτης και Πλουμπογιαροσίτης.

Στην κατηγορία του αλοτριχίτη (Fe) ανήκει ο απγιονίτης (Mn) και ο διετριχίτης (Zn, Mn). Με βάση τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων των θεικών αλάτων που παρουσιάζονται στο κεφάλαιο 7.5, οι οποίες δείχνουν υψηλές συγκεντρώσεις σε Zn, η συμμετοχή του διετριχίτη είναι πιθανότερη.

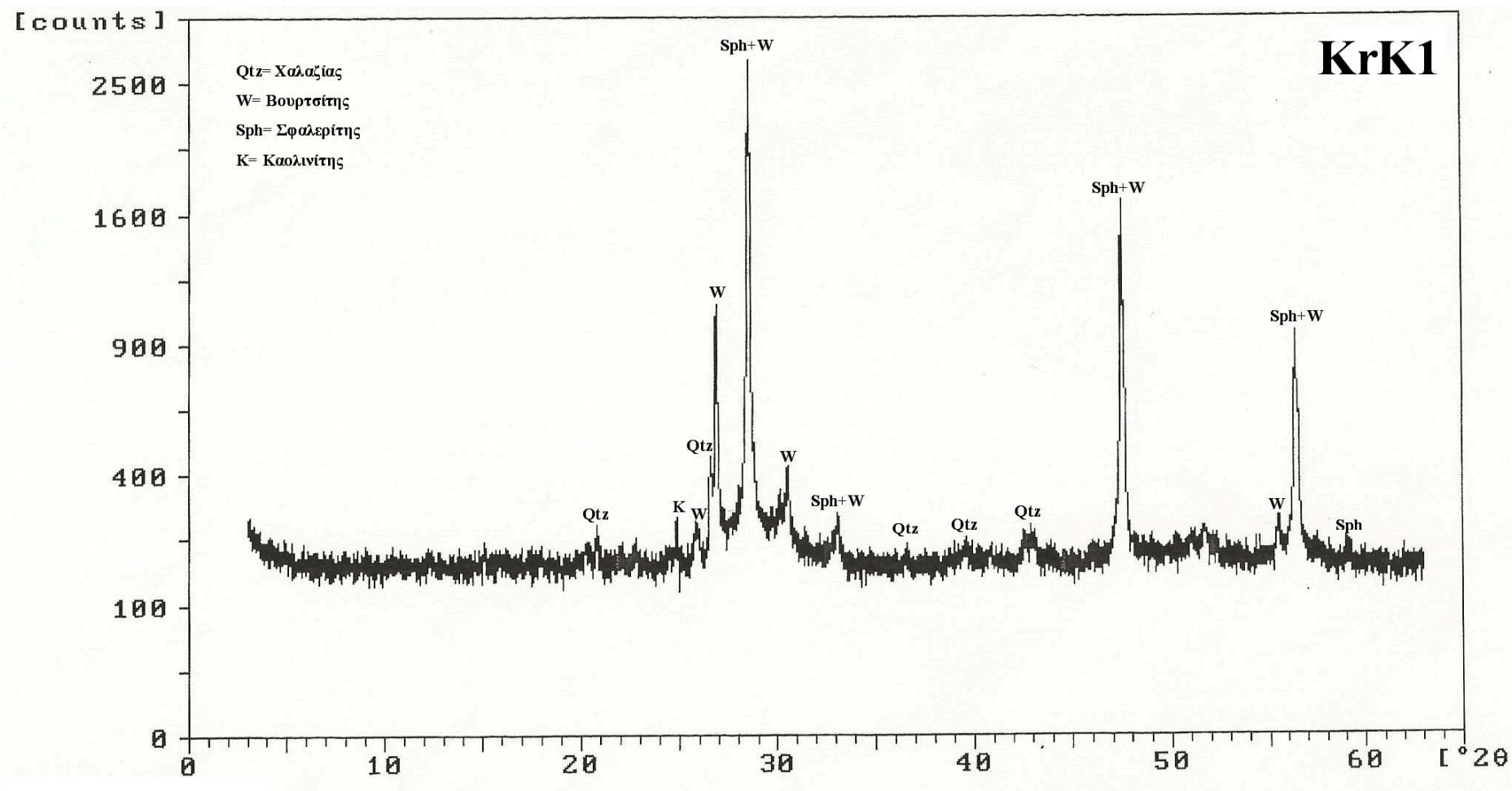
Στην κατηγορία του ροζενίτη (Fe) ανήκει ο απλοβίτης (Co, Mn, Ni), ο σταρκευίτης (Mg) και ο μποϋλεϊτης (Zn). Με βάση τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων των θεικών αλάτων που παρουσιάζονται στο κεφάλαιο 7.5, οι οποίες δείχνουν υψηλές περιεκτικότητες σε Zn, η συμμετοχή του Μποϋλεϊτη είναι πιθανότερη. Τα πιο πάνω ορυκτά αντιπροσωπεύουν μία σειρά ένυδρων θεικών ορυκτών που έχουν μεν τον ίδιο χημικό τύπο και όμοια κρυσταλλική δομή, αλλά διαφέρουν ως προς τα κατιόντα που φέρουν. Επίσης τα ορυκτά αυτά παρουσιάζουν όμοια ακτινογραφήματα γι' αυτό θεωρήθηκαν απαραίτητες οι χημικές αναλύσεις.

Ο μποϋλεϊτης στις διάφορες διακυμάνσεις της θερμοκρασίας-υγρασίας μεταβάλλεται εύκολα σε γκουνινγκίτη και αντίστροφα. Έτσι ο γκουνινγκίτης με αύξηση της υγρασίας μετατρέπεται και πάλι σε μποϋλεϊτη.

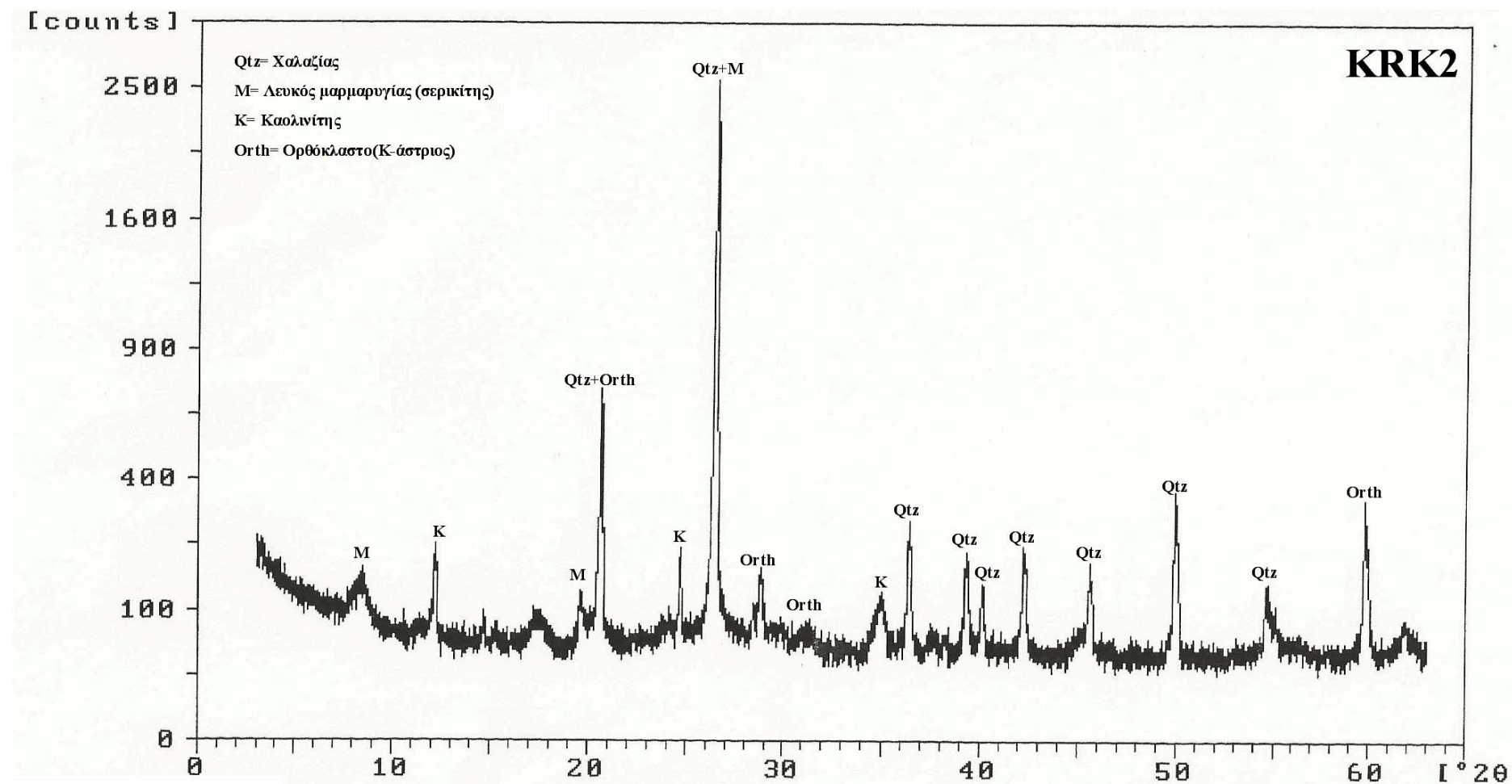
Αναγνωρίστηκε επίσης ο πλουμπογιαροσίτης, ο οποίος ανήκει στην ομάδα του Αλουνίτη. Εντοπίζεται σε ζώνες οξείδωσης θεικών ορυκτών και συνδέεται με μεγάλα ποσά Ag (Szymański 1985). Λόγω του μεγάλου ποσοστού σε Pb και Ag επιδέχεται επεξεργασία προς αποδέσμευση αυτών. Εμφανίζεται σε περιόδους ξηρασίας και σύμφωνα με τους Jambor and Dutziavac (1983), προκύπτει εξαιτίας των μεταλλουργικών διαδικασιών που χρησιμοποιούνται για αποδέσμευση του Cu, Zn, Pb από τα κοιτάσματα σουλφιδίων.



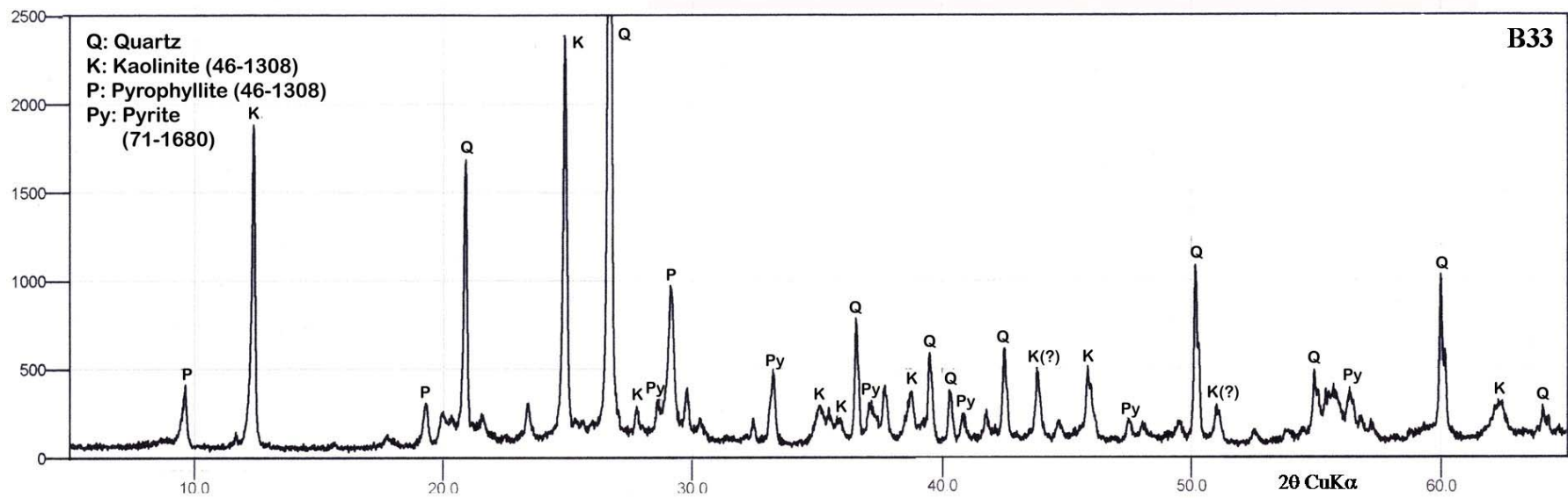
Σχήμα 42. Ακτινοδιάγραμμα Δείγματος XA20-1023.



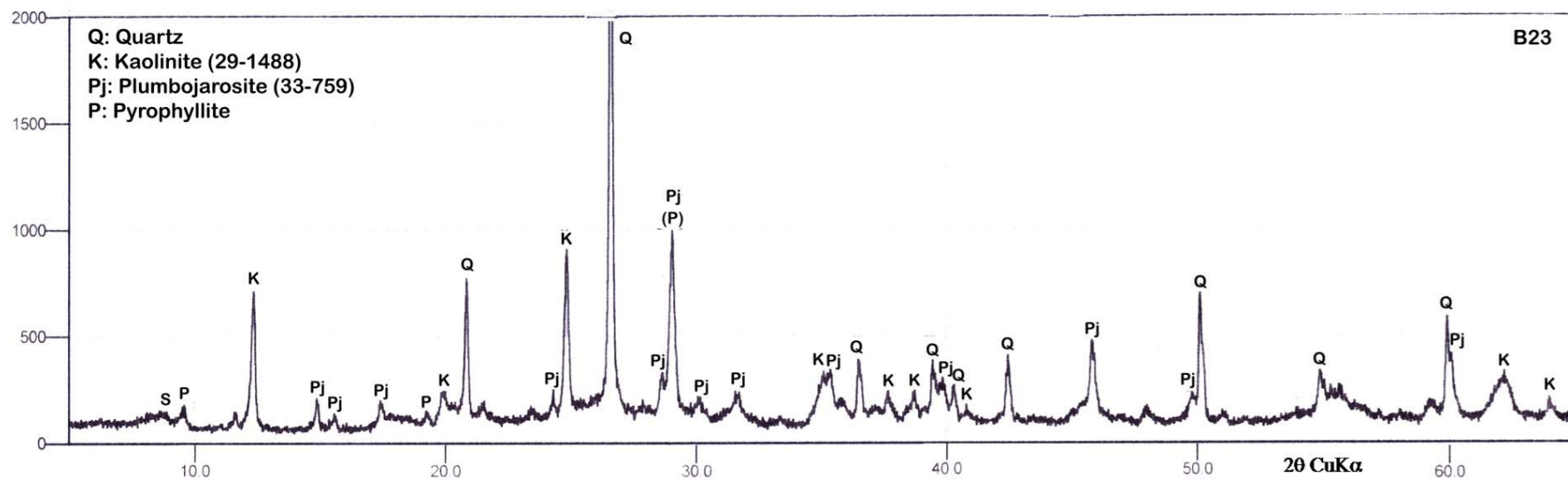
Σχήμα 43. Ακτινοδιάγραμμα Δείγματος KrK1.



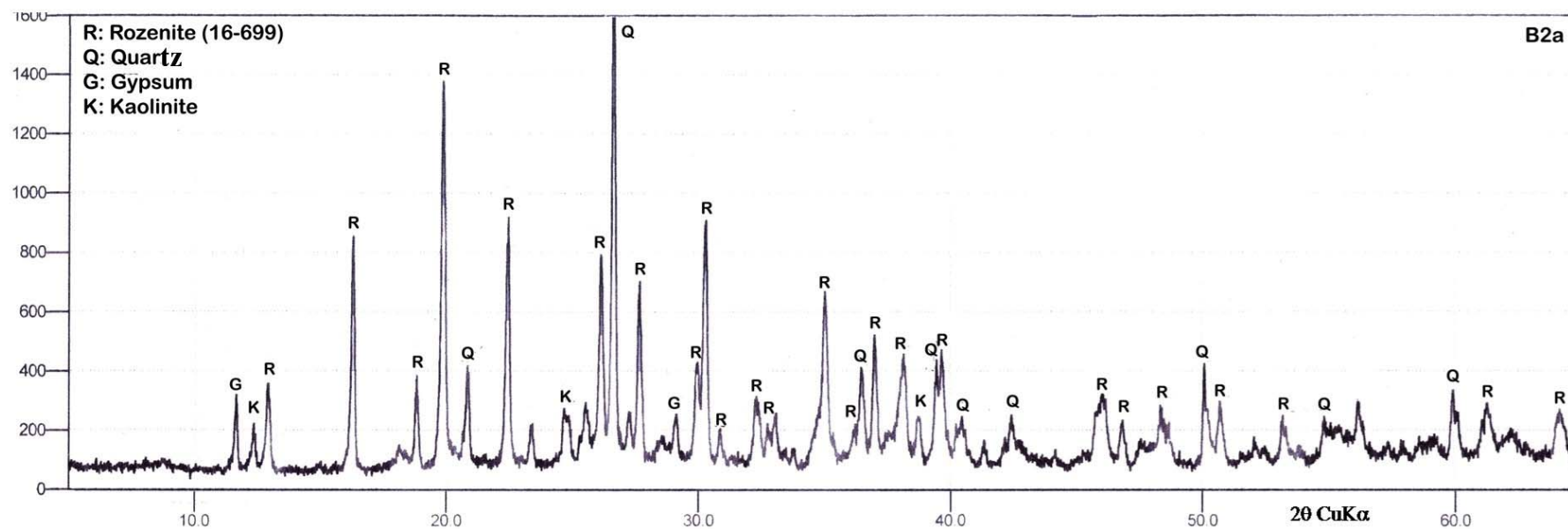
Σχήμα 44. Ακτινοδιάγραμμα Δείγματος KRK2.



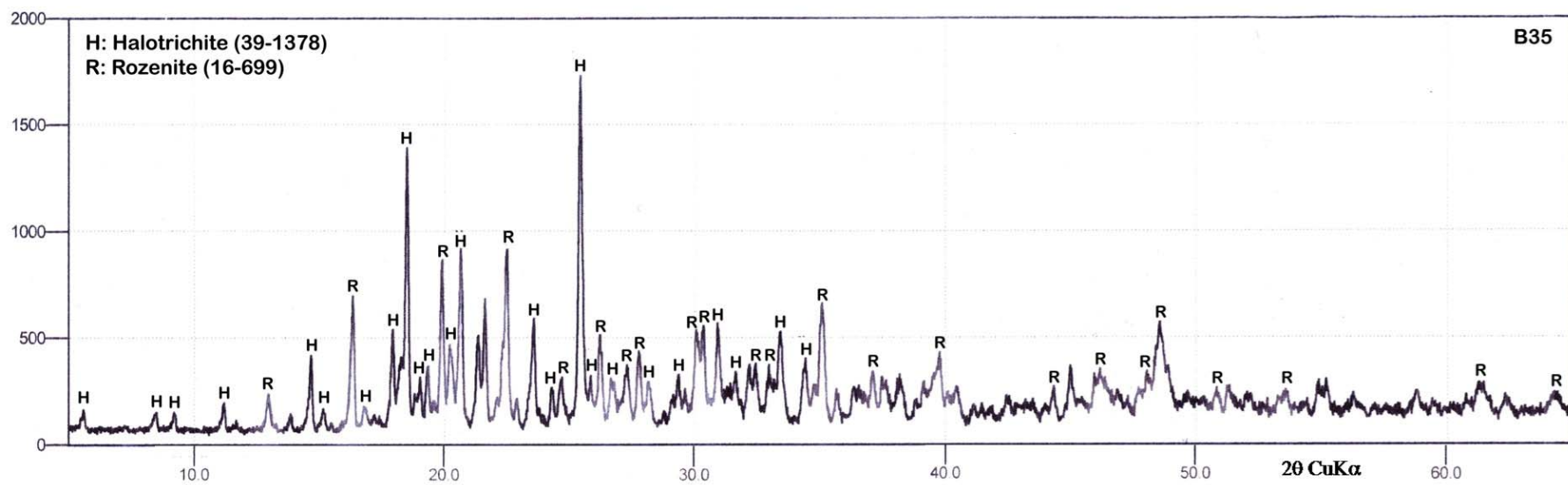
Σχήμα 45. Ακτινοδιάγραμμα Δείγματος B33.



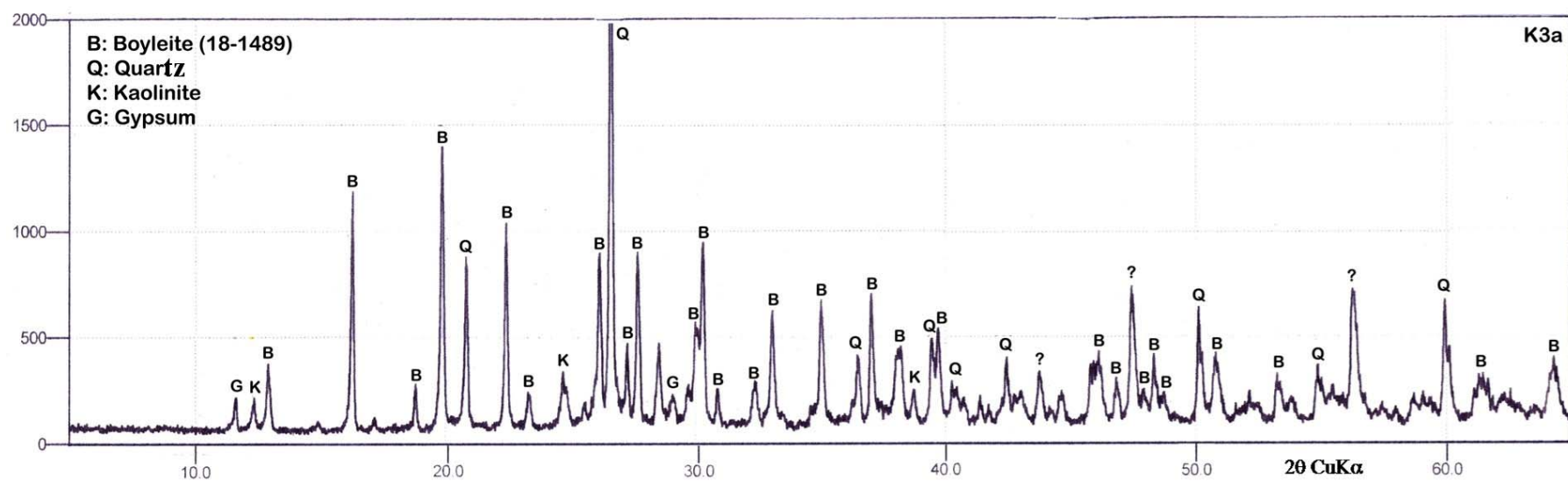
Σχήμα 46. Ακτινοδιάγραμμα Δείγματος B23.



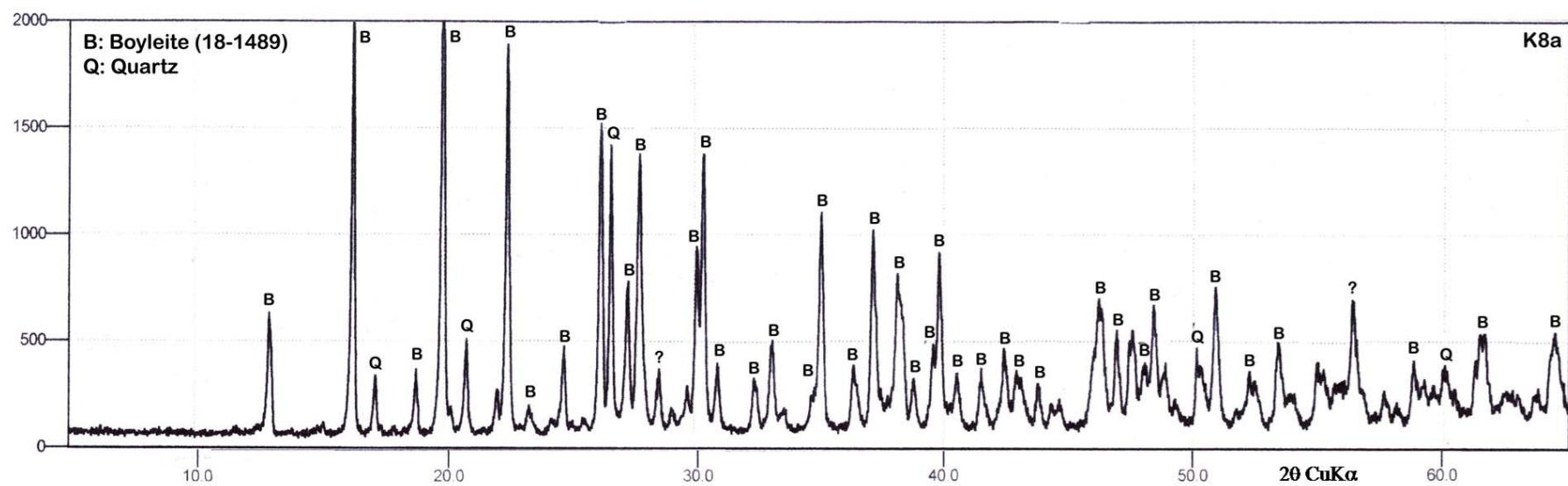
Σχήμα 47. Ακτινοδιάγραμμα Δείγματος B2a.



Σχήμα 48. Ακτινοδιάγραμμα Δείγματος B35.



Σχήμα 49. Ακτινοδιάγραμμα Δείγματος K3a.



Σχήμα 50. Ακτινοδιάγραμμα Δείγματος K8a.

7.4 ΜΙΚΡΟΑΝΑΛΥΣΕΙΣ

Μικροαναλύσεις έγιναν σε κρυστάλλους γύψου (Σχήμα 52, 53) έδωσαν τα ακόλουθα αποτελέσματα:

Πίνακας 5. Αποτελέσματα μικροαναλύσεων σε κρυστάλλους γύψου από την Κίρκη.

%	CaO	MnO	CuO	ZnO	SO ₃	Total
1	41,24	0,00	0,00	0,38	54,45	96,07
2	41,84	0,07	0,00	0,21	57,43	99,55
3	41,41	0,07	0,07	0,35	56,62	98,52
4	41,84	0,03	0,03	0,22	57,20	99,32
5	43,44	0,10	0,00	0,81	50,30	94,65
6	40,49	0,32	0,09	1,02	53,52	95,44
7	41,11	0,09	0,02	0,49	54,97	96,68
8	41,38	0,03	0,04	0,26	55,87	97,58
9	41,39	0,07	0,04	0,22	57,29	99,01
10	40,36	0,17	0,02	1,25	52,66	94,46

Οι μικροαναλύσεις του πίνακα πλησιάζουν πολύ την σύσταση του Ανυδρίτη (CaSO₄) αφού η θεωρητική χημική σύσταση αυτού σε % κ.β. είναι CaO 41.19 και SO₃ 58.81. Αυτό πιθανώς να οφείλεται στην εξάτμιση του νερού από τούς κρυστάλλους γύψου μετά τον βομβαρδισμό τους από την ηλεκτρονική ακτίνα του μικροαναλυτή. Επίσης παρατηρούμε αυξημένες τιμές σε Zn, λόγω πιθανώς της προσρόφησης της γύψου στο κρυσταλλικό της πλέγμα, μέσα στα τέλματα.

7.5 ΧΗΜΙΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ ΘΕΙΚΩΝ ΑΛΑΤΩΝ

Χημικές αναλύσεις έγιναν σε τέσσερα επιλεγμένα δείγματα θεικών αλάτων (Πίνακας 6):

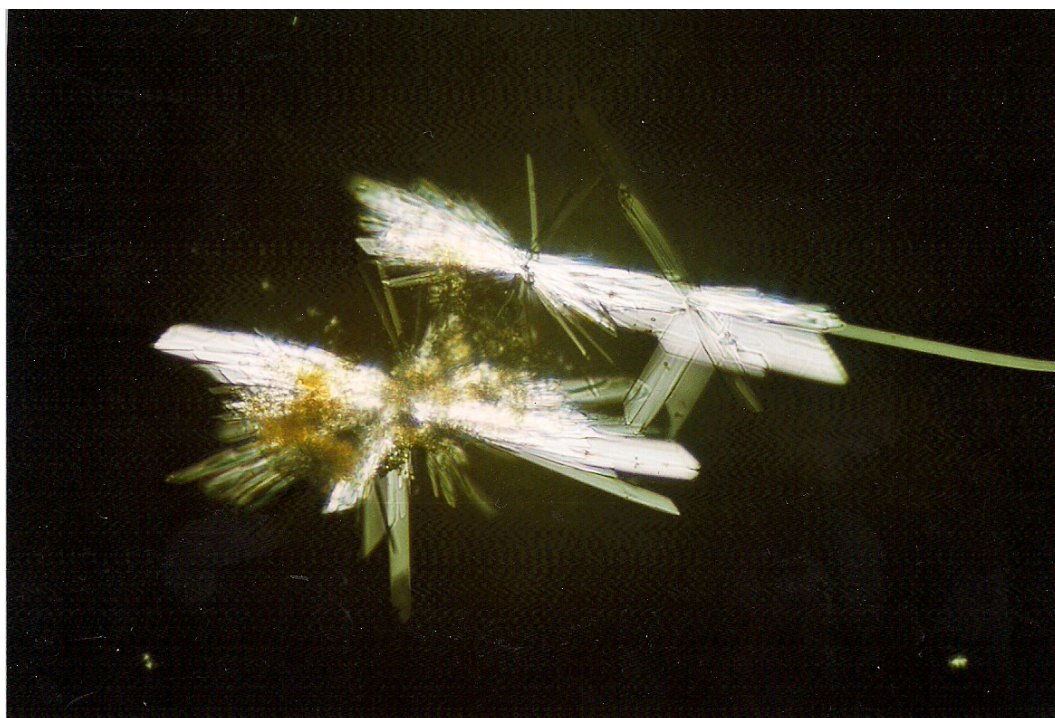
Πίνακας 6. Αποτελέσματα χημικών αναλύσεων που έγιναν σε επιλεγμένα δείγματα θεικών αλάτων με τη μέθοδο της ημιποσοτικής ανάλυσης.

Δείγμα	ppm	Fe	Mn	Zn	Pb	Cu	As	Cd	S
B35		15.800	36.830	189.400	1.380	2.050	30	2.250	327.100
K8a		20.820	1.200	254.850	23.950	2.460	415	2.550	140.800
K16		11.610	2.410	232.400	65.730	2.430	753	3.760	140.000*
K17		8.330	1.500	287.000	44.290	1.980	459	3.440	160.000*

Με βάση τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων που έγιναν σε τέσσερα επιλεγμένα δείγματα θεικών αλάτων διαπιστώνονται οι υψηλές συγκεντρώσεις σε τοξικά μέταλλα. Τα θειικά άλατα έχουν την ιδιότητα να προσροφούν μεγάλες ποσότητες χαλκού, μολύβδου, ψευδαργύρου, καδμίου και του αρσενικού. Έτσι οι πιο πάνω αναλύσεις έδωσαν πολύ υψηλές συγκεντρώσεις σε Cd, το οποίο ανέρχεται σε 3.440 ppm, ενώ με βάση τη νομοθεσία το επιτρεπτό όριο Cd στα ιζήματα είναι 0.5 ppm. Ανάλογες υψηλές συγκεντρώσεις έχουμε σε: Zn, ο οποίος ανέρχεται σε 254.850 ppm, σε SO, το οποίο βρίσκεται σε υψηλές συγκεντρώσεις και συμβάλλει στην δημιουργία της όξινης απορροής και η τιμή του ανέρχεται σε 327.000 ppm.



Σχήμα 52. Κρύσταλλοι γύψου, κάτω από το πολωτικό μικροσκόπιο με // Nicols. Μήκος εικόνας 0,56 mm.



Σχήμα 53. Κρύσταλλοι γύψου, κάτω από το πολωτικό μικροσκόπιο με X Nicols. Μήκος εικόνας 0,56 mm.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8. ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Τα μεταλλεία της Κίρκης (Αγ. Φίλιππος) καθώς το εργοστάσιο εμπλουτισμού δημιούργησαν καθ' όλο το διάστημα της λειτουργίας τους και μη, μεγάλα περιβαλλοντικά προβλήματα τα οποία παραμένουν και η περιοχή μεταξύ των μεταλλείων Κίρκης και Αλεξανδρούπολης υπόκειται μια διαρκή επιβάρυνση λόγω αδράνειας και αδυναμίας από πλευράς της πολιτείας να ασκήσει τους απαραίτητους ελέγχους όλα αυτά τα χρόνια και να διαφυλάξει το περιβάλλον και τη δημόσια υγεία. Τα παραπάνω δεν αποτελούν υπερβολή, αφού, όπως θα αναλύσουμε στη συνέχεια, η υπό μελέτη περιοχή είναι έντονα ρυπασμένη από τοξικά μέταλλα και στοιχεία.

Με βάση τα αποτελέσματα των μετρήσεων pH, συμπεραίνουμε ότι τα δείγματα που συλλέχθηκαν εντός του εργοστασίου εμπλουτισμού μπορούν να χαρακτηριστούν ισχυρά όξινα, αφού οι μετρήσεις μας έδωσαν τιμές $\text{pH} \approx 1-2,03$. Τα αποτελέσματα αυτά που έδωσαν οι μετρήσεις στο χώρο του εργοστασίου είναι αναμενόμενα, αφού σύμφωνα με τον Sengupta (1993) μια τυπική ανάλυση ύδατος από εγκαταλελειμμένα μεταλλεία σουλφιδίων Cu-Zn-Pb δίνει τιμές $\text{pH} \approx 2,6$.

Τα δείγματα που συλλέχθηκαν από τις λίμνες τελμάτων μπορούν να χαρακτηριστούν ως όξινα, αφού οι μετρήσεις μας έδωσαν τιμές $\text{pH} \approx 3-3,99$. Παρόμοια αποτελέσματα αναφέρονται από τους Triantafyllidi and Skarpeli (2006), όπου έδωσαν τιμές $\text{pH} \approx 2,9-3,1$, ενώ νεότερες μετρήσεις έδωσαν τιμές $\text{pH} \approx 3,1-4,4$ (Triantafyllidi et al. 2007). Οι Νικολαΐδης και Κωνσταντινίδης (2010) στη μελέτη επιπτώσεων από το μεταλλείο Κίρκης, έδωσαν τιμές $\text{pH} \approx 3,0-4,6$, ενώ η Ζαχαριά (2010) μέτρησε τιμές $\text{pH} \approx 3,0-4,6$. Επίσης, μεταλλεία στις Ηνωμένες Πολιτείες Αμερικής που παρουσίασαν παρόμοιο πρόβλημα στη δημιουργία δευτερογενών ορυκτών και όξινης απορροής, όπου αναγνωρίστηκαν και εκεί όμοια ορυκτά που αναγνωρίσαμε και εμείς στην Κίρκη, δίνουν τιμές $\text{pH} \approx 2,20-2,42$ (Hammarstrom et al. 2005).

Τα δείγματα που συλλέξαμε από τον ποταμό Ειρήνη μπορούν να χαρακτηριστούν ως ουδέτερα, καθώς οι μετρήσεις μας έδωσαν τιμές $\text{pH} = 7-8$. Παρόμοια αποτελέσματα έχουν δημοσιευτεί από τους Nikolaidi et al. (2010), όπου έδωσαν τιμές $\text{pH} \approx 5,96-7,12$, ενώ οι Liakopoulos et al. (2010) έδωσαν τιμές $\text{pH} \approx 7,5-8,3$. Οι Νικολαΐδης και Κωνσταντινίδης (2010) μέτρησαν τιμές $\text{pH} \approx 5,64-6,24$, και $\text{pH} \approx 6,97-7,22$.

Η οδηγία 98/83/6Κ του συμβουλίου της Ευρώπης, της 3/11/1998 μας δίνει τις ενδεικτικές τιμές pH που θα πρέπει να έχει το πόσιμο νερό, και οι οποίες είναι $6,5 \leq \text{pH} \leq 9,5$. Οι μετρήσεις pH θεωρούνται σημαντικές γιατί ο παράγοντας pH παίζει ενεργό ρόλο στην οξείδωση των θεικών ορυκτών και τη δημιουργία δευτερευόντων ορυκτών, τα οποία είναι πολλές φορές φορείς τοξικών στοιχείων.

Με βάση τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων ύδατος συμπεραίνουμε ότι τα ύδατα από τις λίμνες τελμάτων είναι υφάλμυρα και σκληρά.

Σύμφωνα με τη Ζαχαριά (2010) η αγωγιμότητα των δειγμάτων από επιφανειακά νερά του ρέματος Κιρκάλων κοντά στο εργοστάσιο εμπλουτισμού κυμαίνεται από 319 ως 2002 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (σε σταθερή θερμοκρασία 25 °C). Σύμφωνα με τον Βουδούρη (2009) η αγωγιμότητα για το πόσιμο νερό είναι 400 $\mu\text{S}/\text{cm}$, ενώ ο Τσακίρης (2004) θεωρεί ότι η αγωγιμότητα για την άρδευση δεν πρέπει να ξεπερνά τα 1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ για να θεωρείται το νερό κατάλληλο για τις καλλιέργειες. Το συμπέρασμα που προκύπτει από τα παραπάνω είναι ότι τα ύδατα από τον χώρο του μεταλλείου και πλησίον αυτού παρουσιάζονται ακατάλληλα τόσο για ύδρευση όσο και για άρδευση.

Τα ύδατα από τον ποταμό Ειρήνη είναι γλυκά και μέτρια μαλακά.

Η ορυκτολογική σύσταση των δειγμάτων από τις λίμνες τελμάτων και το εργοστάσιο εμπλουτισμού έδειξαν ότι τα κύρια ορυκτά υδροθερμικής εξαλλοίωσης του μεταλλεύματος είναι ο χαλαζίας, ο καολινίτης, ο πυροφυλλίτης, ο γύψος και ο σερίκίτης. Ο γαληνίτης που αποτελεί ένα από τα κύρια μεταλλικά θειούχα ορυκτά της μεταλλοφορίας δεν αναγνωρίστηκε, πιθανώς λόγω της μεθόδου εμπλουτισμού κατά την οποία το ορυκτό αυτό δεσμεύτηκε. Πέραν των ανωτέρω, αναγνωρίστηκαν θειικά ορυκτά άλατα της ομάδας Αλοτριχίτη-Διτριχίτη (Fe, Mn, Zn, ...) $\text{Al}_2[\text{SO}_4]_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ και ροζενίτη-μποϋλεϊτή (Zn, Fe, Mn, ...) $[\text{SO}_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, καθώς επίσης αναγνωρίστηκε και ο πλουμπογιαροσίτης $\text{PbFe}_6[(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2]_2$ και αγγλεσίτης PbSO_4 (Αρίκας κ.ά. 1997β). Οι Triantafyllidis and Skarpelis (2006) αναγνώρισαν επίσης γύψο, ροζενίτη και αγγλεσίτη. Τα θειικά ορυκτά άλατα που αναγνωρίσαμε είναι πολύ σημαντικά γιατί προέρχονται από την εξαλλοίωση/διάβρωση τελμάτων τα οποία δεσμεύουν μεγάλες ποσότητες χαλκού (Cu), μολύβδου (Pb), ψευδαργύρου (Zn) και καδμίου (Cd) και συμβάλλουν στη ρύπανση του περιβάλλοντος.

Τα χημικά αντιδραστήρια που βρίσκονταν εκτεθειμένα σε όλους τους χώρους της μονάδας εμπλουτισμού, όπως αναφέρθηκε παραπάνω, μαζί με το νερό, συνεισέφεραν στη διαλυτοποίηση, αποσύνθεση και εξαλλοίωση τόσο των μεταλλικών ορυκτών όσο και των μη μεταλλικών. Ο καολίνης-πυροφυλλίτης κατά την αποσύνθεσή τους προσέφεραν Al, τα θειούχα μεταλλικά ορυκτά προσέφεραν τα στοιχεία Mn, Fe, Pb, Zn, As, Cu, Cd και S κατά την εξαλλοίωσή τους, τα άλατα κυανιδίων προσέφεραν βαρέα μέταλλα, και τέλος τα χημικά αντιδραστήρια προσέφεραν το S. Όλα τα προαναφερθέντα συντέλεσαν στη δημιουργία ενός «ιδανικού» περιβάλλοντος για τη δημιουργία νέων δευτερογενών ορυκτών και χημικών ενώσεων οι οποίες είναι τοξικές. Σύμφωνα με τους Αρίκα κ.ά (2007) τα δείγματα που εμφάνισαν ορυκτολογική σύσταση αλοτριχίτη και ροζενίτη είχαν υψηλές περιεκτικότητες σε Mn, Fe, Pb, Cu και ιδιαίτερα σε Zn: 327.000 ppm και Cd: 2.250 ppm.

Τα παραπάνω ορυκτά και θειικά άλατα που αναγνωρίσαμε στα μεταλλεία Κίρκης με βάση τα ακτινοδιαγράμματα, αναγνωρίστηκαν με τον ίδιο τρόπο και σε μεταλλεία των Ηνωμένων Πολιτειών Αμερικής και συγκεκριμένα σε μεταλλεία στην πολιτεία Βιρτζίνια (Hammarstrom et al 2005).

Οι χημικές αναλύσεις θεικών αλάτων των δειγμάτων μας έδωσαν υψηλές περιεκτικότητες σε Zn. Αυτό υποδεικνύει την κύρια συμμετοχή του μποϋλεϊτή $\text{Zn}[\text{SO}_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ στα δείγματα. Αν και σε κάποια ακτινογραφήματα αναγνωρίστηκε ο

ροζενίτης (Fe) λόγω του ότι ο μπουλεΐτης αντιπροσωπεύει μια σειρά ένυδρων θεικών ορυκτών τα οποία έχουν μεν διαφορετικό κατιόν ωστόσο στη βάση έχουν τον ίδιο χημικό τύπο, όμοια κρυσταλλική δομή και άρα έχουν παρόμοια ακτινογραφήματα. Δύσκολα λοιπόν ο μπουλεΐτης διακρίνεται από τον ροζενίτη (Fe), σταρκεΐτη (Mg) και απλοβίτη (Co, Mn, N). Επίσης ο μπουλεΐτης βάσει της ακτινογραφικής του ανάλυσης σε διάφορα χρονικά διαστήματα και διακυμάνσεις θερμοκρασίας και υγρασίας, μεταβάλλεται σε γκουνινγκίτη και αντίστροφα. Επίσης, από τις χημικές αναλύσεις σε επιλεγμένα δείγματα διαπιστώνουμε την υψηλή περιεκτικότητα σε Cd που ανέρχεται πέραν των 3000 ppm. Μπορεί κανείς να καταλάβει πόσο υπερτοξικό είναι αυτό το στοιχείο, αν λάβει υπόψη του το επιτρεπτό με βάση τη νομοθεσία όριο του καδμίου που στα ιζήματα είναι 0,5 ppm και στο πόσιμο νερό 0,05 ppm.

Οι μικροαναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν σε ιδιόμορφους αμιγείς κρυστάλλους γύψου ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) μας έδωσαν τη σύσταση ενός ανυδρίτη CaSO_4 . Η θεωρητική χημική σύσταση του γύψου σε % κ.β. είναι $\text{CaO} = 32,57$, $\text{SO}_3 = 46,50$ και $\text{H}_2\text{O} = 20,93$ ενώ του ανυδρίτη $\text{CaO} = 41,19$ και $\text{SO}_3 = 58,81$. Τα αποτελέσματα είναι αναμενόμενα αφού οι κρύσταλλοι γύψου είναι πολύ ευαίσθητοι και χάνουν εύκολα το νερό κατά την ανάλυση στον μικροαναλυτή. Οι μικροαναλύσεις γύψου έδωσαν διαφορετικές περιεκτικότητες σε Zn που κυμαίνονται από 0,2 ως 1,3 % κ.β. που είναι ιδιαίτερα υψηλές και οφείλεται στην προσρόφηση του Zn στο πλέγμα των κρυστάλλων της γύψου.

Πληροφορίες για το Zn, Pb και Cd παίρνουμε επίσης από χημικές αναλύσεις που έγιναν σε επιλεγμένα δείγματα τα οποία προέρχονται από το χώρο του μεταλλείου και του εργοστασίου εμπλουτισμού οι: Triantafyllidis and Skarpelis (2006) αναφέρουν $\text{Zn} = 319,5\text{-}4789$ ppm, $\text{Pb} = 3219\text{-}6748$ ppm, $\text{Cd} = 22\text{-}46$ ppm. Υψηλότερες τιμές έδωσαν οι Triantafyllidis et al. (2007), όπου $\text{Zn} = 193\text{-}4125$ mg/l, $\text{Pb} = 1\text{-}3,9$ mg/l, $\text{Cd} = 1,9\text{-}35,3$ mg/l. Οι Papossiopi et al. (2009) έδωσαν αποτελέσματα $\text{Zn} = 0,10\text{-}0,68$ mg/kg, $\text{Pb} = 0,12\text{-}1,18$ mg/kg, $\text{Cd} = 16,47$ mg/kg. Με βάση νεότερες μελέτες οι Triantafyllidis and Skarpelis (2010) έδωσαν αποτελέσματα $\text{Zn} = 1,22\text{-}425,5$ mg/l, $\text{Pb} = 0,02\text{-}2,24$ mg/l, $\text{Cd} 0,06\text{-}3,82$ mg/l.

Τα δείγματα που αναλύσαμε αποτελούν «στιγμιαία δείγματα» αφού μια ραγδαία βροχή μπορεί σε διάστημα μερικών ωρών να ξεπλύνει και να παρασύρει μεγάλες ποσότητες αποβλήτων από μια περιοχή σε άλλη, με αποτέλεσμα να αυξάνονται και να ελαττώνονται οι περιεκτικότητες των τοξικών μετάλλων. Τα θειικά άλατα με υψηλές περιεκτικότητες σε τοξικά στοιχεία αποτελούν μόνο ένα μέρος του

πολύπλοκου συστήματος των νεοσχηματισθέντων προϊόντων. Σύμφωνα με τους Αρίκα κ.ά. (2004), τα θειικά αυτά άλατα αποτελούν την πιο επικίνδυνη πηγή εκπομπής τοξικών μετάλλων στο περιβάλλον αφού είναι ευδιάλυτα στο νερό.

Με βάση τα αποτελέσματα και τη βιβλιογραφία που μελετήθηκε, διαπιστώνεται ότι η ευρύτερη περιοχή των μεταλλείων παρουσιάζει έντονο πρόβλημα ρύπανσης. Ο όρος που χρησιμοποιούμε, «ρύπανση», «ρυπασμένος», είναι δόκιμος, αφού σύμφωνα με την Ελληνική νομοθεσία καθώς και τη νομοθεσία άλλων ευρωπαϊκών χωρών, ρύπανση είναι η έμμεση εισαγωγή στα νερά ή στο έδαφος, ως αποτέλεσμα ανθρώπινης δραστηριότητας, ουσιών, κραδασμών, θερμότητας ή θορύβου που ενδέχεται να προκαλέσουν βλάβη στην ανθρώπινη υγεία ή το περιβάλλον, να υποβαθμίσουν υλικά αγαθά ή να παρεμποδίσουν τις ανέσεις και τις άλλες νόμιμες χρήσεις του περιβάλλοντος, να προκαλέσουν βλάβη στους ζώντες οργανισμούς που διαβιούν στα νερά ή στο έδαφος, να βλάψουν τον υδατικό ή εδαφικό οικολογικό σύστημα ή να καταστρέψουν τους βιολογικούς πόρους. Στην περίπτωση των μεταλλείων της Κίρκης έχουμε εισαγωγή στα νερά και στο έδαφος ουσιών που ενδέχεται να προκαλέσουν βλάβη στην ανθρώπινη υγεία καθώς και να υποβαθμίσουν αγαθά.

Κατά την επίσκεψή μας στα μεταλλεία διαπιστώσαμε, μετά λύπης μας, αμνοερίφια (Σχήμα 54, 55) από γειτονική κτηνοτροφική μονάδα να πίνουν νερό από τις λίμνες τελμάτων, οι οποίες είναι επιβαρυνμένες με τοξικά στοιχεία, καθώς επίσης και να βόσκουν ελεύθερα μέσα στο εργοστάσιο εμπλουτισμού. Η παρούσα τακτική είναι κατά τη γνώμη μας εγκληματική, γιατί μπορεί να υποβαθμίσει τα προϊόντα της κτηνοτροφικής μονάδας με άμεσο κίνδυνο για την ανθρώπινη και δημόσια υγεία. Ο παραπάνω κίνδυνος για την ανθρώπινη υγεία διαπιστώνεται από όλους τους ερευνητές που μελέτησαν τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις της ΟΑΜ. Έτσι σύμφωνα με τους Νικολαΐδη και Κωνσταντινίδη (2010) ο κίνδυνος για καρκινογένεση από το αρσενικό και τα βαρέα μέταλλα για το μεταλλείο Κίρκης είναι πάρα πολύ υψηλός.



Σχήμα 54. Αμνοερίφια κατά την είσοδό τους στο εργοστάσιο εμπλουτισμού.



Σχήμα 55. Αμνοερίφια κατά την έξοδό τους από το εργοστάσιο εμπλουτισμού.

Οι Νικολαΐδης και Κωνσταντινίδης (2010) αναφέρουν επίσης ότι οι εγκαταστάσεις του μεταλλείου Κίρκης αυτές καθαυτές συνιστούν μια υπαρκτή απειλή για τη δημόσια υγεία. Σε άλλο σημείο της ίδιας έκθεσης αναφέρεται ότι δεν προκύπτει άμεσος κίνδυνος για τη δημόσια υγεία από τη ρύπανση στην περιοχή της Κίρκης. Η διαπίστωση αυτή μάλλον δεν ευσταθεί, κατά την γνώμη μας, αφού όλα τα τοξικά απόβλητα που αναγνωρίστηκαν καθώς και τα βαρέα μέταλλα στις λίμνες τελμάτων θα μπορούσαν να μεταναστεύσουν πολύ εύκολα ως αποτέλεσμα μιας έντονης βροχόπτωσης, εφόσον τα τοιχώματα των λεκανών αυτών αποτελούνται από αυτόχθον υλικό της αναχωμάτωσης, για τη στεγανότητα των οποίων δεν πάρθηκε ούτε η στοιχειώδης λήψη μέτρων όπως χρήση αργιλικών υλικών ή πλαστικών μεμβρανών. Σύμφωνα με τον Hammarstrom (2005) τα θειικά άλατα κατά τη διάρκεια μιας καταιγίδας θα μπορούσαν να αποτελέσουν σημαντικό κίνδυνο για ένα οικοσύστημα, και να επιφέρουν καταστροφικά αποτελέσματα εξαιτίας της τοξικότητας των στοιχείων που μεταφέρουν. Σύμφωνα με τους Αρίκα κ.ά. (2007β) με τις βροχοπτώσεις τα θειικά άλατα ξεπλένονται με ταχύτατους ρυθμούς, με αποτέλεσμα μεγάλες ποσότητες Zn, Cd, S, Pb, Cu και άλλων στοιχείων να διαλύονται και να μεταφέρονται στον ποταμό Ειρήνη για να καταλήξουν στο Θρακικό πέλαγος. Επίσης, κατά τις ζεστές και ξηρές μέρες το επιβαρυνόμενο αυτό υλικό δημιουργεί σε διάφορα τυχαία σημεία θειικά άλατα και γύψο. Έτσι δημιουργούνται ανεξέλεγκτες εστίες συγκέντρωσης τοξικών στοιχείων σε όλη την ευρύτερη περιοχή.

Πέρα από τον κίνδυνο των τοξικών αποβλήτων και των μετάλλων, ο ευρύτερος χώρος των μεταλλείων είναι αφύλακτος και προσπελάσιμος από οποιονδήποτε, αφού απουσιάζει η απαραίτητη σήμανση επικινδυνότητας. Το εργοστάσιο εμπλουτισμού έχει υποστεί μεγάλες φθορές με την πάροδο του χρόνου και ως εκ τούτου η επισκεψιμότητά του είναι άκρως επικίνδυνη λόγω πιθανής κατάρρευσης (Αρίκας κ.ά 2007β).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Α. Το κοίτασμα του Αγίου Φιλίππου Κίρκης είναι πολυμεταλλικό (Pb, Zn, Ag) και δυσκατέργαστο.

Β. Από την όξινη απορροή από την αποστραγγιστική στοά νότια του μεταλλείου, επιβαρύνεται το ρέμα Κιρκάλων με βαρέα μέταλλα των οποίων οι περιεκτικότητες σε Fe φθάνουν έως 273.300 ppm, σε Pb έως 3.470 ppm, σε Zn έως 81.990 ppm, σε Cu έως 7.140 ppm, σε As έως 1.710 ppm και σε Cd έως 500 ppm (Αρίκας κ.ά. 2007α).

Γ. Ο ποταμός Ειρήνη, που εκβάλλει στο Θρακικό πέλαγος, σε περιόδους έντονης βροχόπτωσης δέχεται αρκετές ποσότητες τοξικών μετάλλων από το ρέμα Κιρκάλων, που είναι παραπόταμός του.

Δ. Οι λεκάνες τελμάτων της μονάδας εμπλουτισμού είναι έντονα ρυπασμένες, με αποτέλεσμα να αποτελούν θέσεις όπου πραγματοποιείται διαρκής έκλυση τοξικών υλικών.

Ε. Τα δευτερογενή θειικά άλατα, όπως ο αλοτριχίτης, ο ροζενίτης, ο μποϋλεΐτης, ο γκουνινγκίτης και ο πλουμπογιαροσίτης, τα οποία έχουν μια πολύπλοκη χημική σύσταση, αποτελούν την πιο επικίνδυνη πηγή τοξικών μετάλλων, αφού είναι φορείς μεγάλων ποσοτήτων σε Cu, Pb, Zn, Cd, S.

ΣΤ. Με βάση τα πειράματα που πραγματοποιήσαμε, προκύπτει ότι τα δευτερογενή αυτά άλατα που σχηματίζονται είναι ευδιάλυτα στο νερό, το οποίο αποτελεί ιδανικό μέσο μεταφοράς στοιχείων βλαβερών προς το περιβάλλον και τον άνθρωπο.

Ζ. Λόγω τόσο της άμεσης όσο και της έμμεσης επικινδυνότητας των μεταλλείων (τοξικά απόβλητα, ανεξέλεγκτες θέσεις ρύπανσης, εγκαταστάσεις), η πολιτεία θα πρέπει να μεριμνήσει ούτως ώστε ο χώρος των μεταλλείων Κίρκης και της μονάδας εμπλουτισμού να καθαριστούν και να απομακρυνθούν όλα τα τοξικά απόβλητα, όπως ορίζει ο ελληνικός και ο ευρωπαϊκός νόμος.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Ελληνόγλωσση

- Αρίκας Κ. (2011), «Γεωμορφολογία, Γεωλογία, Κοιτασματολογία και τα μεταλλεία της περιοχής Κίρκης». Αμβούργο 2011.
- Αρίκας Κ., Asfahani N., Nowak A., Goetz D. (2007), «Τα μεταλλεία Κίρκης Νομού Έβρου και εκτιμήσεις περιβαλλοντικών επιπτώσεων. Μέρος Α: Γεωχημική και ορυκτολογική μελέτη των μεταλλευτικών τελμάτων και συμπυκνωμάτων». Μεταλλειολογικά-Μεταλλουργικά Χρονικά, τόμος 17, σελ. 21-50.
- Αρίκας Κ., Asfahani N., Nowak A., Watzl V., Goetz D., Μέλφος Β. (2007), «Τα μεταλλεία Κίρκης Νομού Έβρου και εκτιμήσεις περιβαλλοντικών επιπτώσεων. Μέρος Β: Προσδιορισμός τοξικών στοιχείων σε εδάφη και ποτάμια ιζήματα». Μεταλλειολογικά-Μεταλλουργικά Χρονικά, τόμος 17, σελ. 51-69.
- Αρίκας Κ., Watzl V., Goetz D. (2004), «Περιβαλλοντικές επιπτώσεις από τα μεταλλεία Κίρκης, Περιοχή Αλεξανδρούπολης». Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας, τόμος XXXVI. Πρακτικά 10^{ου} Διεθνούς Συνεδρίου, Θεσσαλονίκη, Απρίλιος 2004. Σελ. 140-149.
- Βαβελίδης Μ., Φιλιππίδης Α., Μιχαηλίδης Κ. (2009), «Σημειώσεις Γεωλογίας Μεταλλείων». ΑΠΘ, 2009.
- Βαβελίδης Μ., Φιλιππίδης Α., Μιχαηλίδης Κ. (2005), «Σημειώσεις Οικονομικής Κοιτασματολογίας». ΑΠΘ, 2005.
- Βουδούρης Κ. (2009), «Υδρογεωλογία περιβάλλοντος. Υπόγεια νερά και περιβάλλον». Εκδόσεις Τζιόλα, 2009.
- Γκέρτσος Χ. (1967), «Η ανατολική Θράκη. Μερική και σύντομος ιστορία Αυτής. Το Εξάστερον και λαογραφία Αυτού». Αθήναι 1967.
- Δερμιτζάκης Μ. (1994), «Γλωσσάρι Γεωλογικών Εννοιών». Αθήνα 1994.
- Δήμου Ε. (1993), «Συγκριτική και ορυκτολογική μελέτη των μεταλλοφοριών στις θέσεις Αχλά Ταρλά και Αγ. Φίλιππος περιοχή Κίρκης (Β.Α. Ελλάδα)». Δελτίο Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας, τόμος XXVIII/2. Πρακτικά 6^{ου} Συνεδρίου, Αθήνα, Μάιος 1993. Σελ. 37-54.

- Ζαχαριά Χ. (2010), «Περιγραφή διασποράς ρύπων από εγκαταστάσεις μεταλλευτικών αποβλήτων με σύγχρονα λογισμικά εργαλεία». Διπλωματική Εργασία, Αθήνα, Σεπτέμβριος 2010.
- Θέμελης Δ., Ζαχαριάδης Α. (1997), «Αναλυτική Χημεία». Εκδόσεις Ζήτη, 1997.
- ΙΓΜΕ (2006), «Μεταλλευτική περιοχή Κίρκης. Σχέδιο Μελέτης - Προσωρινά Αποτελέσματα». Παρουσίαση σε ενημερωτική ημερίδα, Αλεξανδρούπολη, 23 Ιουνίου 2006.
- Καζαντζής Α. (2008), «Κίρκη Έβρου. Η μάγισσα ή η μαγεία της φύσης». Αλεξανδρούπολη, 2008.
- Κατιρτζόγλου Κ. (1986), «Μεταλλογένεση της Τριτογενούς θειούχου μεταλλοφορίας περιοχής Αισύμης Νομού Έβρου». Διδακτορική Διατριβή, Αθήνα, 1986.
- Κιοτσεκόγλου Σ. (2003), «Μία υδατόβρεχτη Κικονική νεκρόπολη στη Γη του Ορφέα». Εκδόσεις Μαίανδρος, Θεσσαλονίκη, 2003.
- Κομνίτσας Κ. Ξενίδης Α., (2001), «Όξινη απορροή μεταλλείων. Δημιουργία - επιπτώσεις και τεχνικές αντιμετώπισης σε μεταλλεία μικτών θειούχων». Τεχν. Χρον. Επιστ. Εκδ. ΤΕΕ, 5, τεύχος 1&2, σελ. 19-36.
- Κουρής Χ. (1980), Γεωλογικός χάρτης της Ελλάδος, Φ. Μέση-Ξυλαγάνη, Κλίμ. 1:50000, Ι.Γ.Μ.Ε.
- Κούρτης Α. (2008), «Υγρά απόβλητα στη βιομηχανία αξιοποίησης των ορυκτών υλών και των υλικών». ΕΜΠ, 2008.
- Μαράτος Γ., Ανδρονόπουλος Β., Κουκουζά Κ. (1977), Γεωλογικός χάρτης της Ελλάδος, Φ. Αλεξανδρούπολης, Κλίμ. 1:50000, Ι.Γ.Μ.Ε.
- Μιχαήλ Κ., Δημήτρουλα Μ. (2004), «Υδροθερμικές εξαλλοιώσεις και μεταλλοφορίες των επιθερμικών συστημάτων της περιοχής Πετρωτών (Δ. Θράκη, Ελλάς)». Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας, τόμος XXXVI. Πρακτικά 10^{ου} Διεθνούς Συνεδρίου, Θεσσαλονίκη, Απρίλιος, 2004. Σελ. 369-376.
- Μιχαηλίδης Κ., Βαβελίδης Μ., Φιλίππιδης Α. (2003), «Σημειώσεις Κοιτασματολογίας Ι». ΑΠΘ, 2003.
- Μουντράκης Δ. (2010), «Γεωλογία και γεωτεκτονική εξέλιξη της Ελλάδας». University Studio Press, Θεσσαλονίκη 2010, σελ. 15-48.
- Νικολαΐδης Χ., Κωνσταντινίδης Θ. (2010), «Μελέτη επιπτώσεων από το μεταλλείο Κίρκης. Αξιολόγηση περιβαλλοντικής ρύπανσης. Κίνδυνοι σχετικοί με την δημόσια υγεία». Έκθεση του Εργαστηρίου Υγιεινής και Προστασίας Περιβάλλοντος για τα μεταλλεία Κίρκης στα πλαίσια της Προγραμματικής

- Σύμβασης μεταξύ Νομαρχιακής Αυτοδιοίκησης Ροδόπης-Έβρου, Δημοκρίτειου Πανεπιστημίου Θράκης και Γενικού Πανεπιστημιακού Νοσοκομείου Αλεξανδρούπολης (ΔΠΘ-ΝΑΠΕ-ΓΠΝΑ), Αλεξανδρούπολη, 2010.
- Παπαδόπουλος Π. (1982), Γεωλογικής χάρτης της Ελλάδος. Φ. Μαρώνεια, Κλίμ. 1:50000, Ι.Γ.Μ.Ε.
- Παπαδόπουλος Π. (1979), Γεωλογικής χάρτης της Ελλάδος. Φ. Αλεξανδρούπολης, Ι.Γ.Μ.Ε.
- Ρεντζεπέρης Π. (1956), «Οι Τριτογενείς ηφαιστίται του Νομού Έβρου, Θράκη». Θεσσαλονίκη, Πανεπ. Θεσ. Διδακτορική Διατριβή.
- Ρωμαΐδης Γ., (2007) «Καταγραφή απορριμμάτων μεταλλευτικής και μεταλλουργικής δραστηριότητας, μελέτες και έρευνες επιπτώσεων, τεχνικών αδρανοποίησης και αξιοποίησης, πιλοτική περιοχή μεταλλείων Κίρκης (πρόδρομη υδρογεωλογική μελέτη)». ΙΓΜΕ, τεχνική έκθεση.
- Σιδέρης Κ. (1975), «Αναζήτηση ιδιαίτερων χαρακτήρων εις πλουτονίτας και ηφαιστίτας ανατολικής ζώνης Ροδόπης, σχέσεις ηφαιστειότητας, πλουτωνίου δράσεως». Αθήνα, Πανεπ. Αθηνών., διατρ. επί υφηγεσία, 108.
- Σκλαβούνος Σ., Κοτάλη Ε. (2007), «Εργαστηριακές μέθοδοι έρευνας ορυκτών». ΑΠΘ, 2007.
- Στεργίου Χ. (2012), «Ορυκτολογική και κοιτασματολογική μελέτη των υδροθερμικών εξαλλοιώσεων και της επιθερμικής μεταλλοφορίας στο Καλότυχο Ξάνθης». Διπλωματική εργασία, Θεσσαλονίκη, 2012.
- Τριανταφυλλίδης Σ. (2006), «Εκτίμηση της περιβαλλοντικής ρύπανσης από τη μεταλλευτική δραστηριότητα και προτάσεις αποκατάστασης του περιβάλλοντος στους Νομούς Έβρου και Ροδόπης». Διδακτορική διατριβή, Αθήνα, 2006.
- Τσακίρης Γ. (2004), «Σημειώσεις: Υδατικοί πόροι-ποιότητα αρδευτικού νερού». ΕΜΠ, 2004.
- Τσιραμπίδης Α. (2006), «Πετρολογία Ιζηματογενών Πετρωμάτων». ΑΠΘ, 2006.
- Τσοτάκου-Καρβέλη Α. (2007), «Λεξικό Ελληνικής Μυθολογίας». Εκδόσεις Σοκόλη, 2007.
- Φιλιππίδης Α., Μιχαηλίδης Κ., Βαβελίδης Μ. (2007), «Σημειώσεις Κοιτασματολογίας ΙΙ», ΑΠΘ.
- Φιλιππίδης Α. (2007), «Εφαρμοσμένη και περιβαλλοντική Γεωχημεία». ΑΠΘ, 2007.

- Χαριστός Δ., Γιούρη Α., Μανουσάκης Γ. (1998), «Γενική και Ανόργανη Χημεία Γεωλόγων». Εκδόσεις Ζήτη, 1998.
- Χατζηγεωργίου Θ. (1958), «Η αποδημία των Ηπειρωτών» Εκδόσεις Ηπειρωτική βιβλιοθήκη, 1958.
- Γεωγραφικός Άτλας. Εκδόσεις Μαλλιάρης, 1998.
- «Διεθνές έτος για τον “Πλανήτη Γή”. Νερό: πηγή ζωής». ΑΠΘ, Εκδόσεις University Studio Press, 2010.
- UNRRA (1947), «Ο ορυκτός πλούτος της Ελλάδος». Οργανισμός περιθάλψεως και αποκαταστάσεως των Ηνωμένων Εθνών –UNRRA. Αποστολή Ελλάδος. Επιτροπή αξιοποιήσεως πλουτοπαραγωγικών πόρων Ελλάδος. Υποεπιτροπή ορυκτού πλούτου. Αθήναι 1947. Σελ. 124-125.

Ξενόγλωσση

- Akabzaa T., Armah T., Baneong-Yakubo B. (2007), “Prediction of acid mine drainage generation potential in selected mines in the Ashanti metallogenic belt using static geochemical methods”. Environmental Geology, vol. 52, issue 5, pp. 957-964.
- Akcil A., Koldas S. (2006), “Acid mine darainage (AMD): Causes, treatment and cause studies”. Journal of cleaner production, vol. 14, issues 12-13, pp. 1139-1145.
- Amstutz G. (1971), “Glossary of minning Geology”. Ferdinand Enke Verlas Stuttgart, 1971.
- Arikas K. (2007), “Mineralogical and geochemical study of Kirki mining wastes, Evros Region, Greece - Determination of the environmental impact by toxic and heavy metals”. Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας, τόμος XXXX. Πρακτικά 11^{ου} Διεθνούς Συνεδρίου, Αθήνα, Μάιος, 2007. Σελ. 1343-1353.
- Arikas K. (1980), “Geologische und petrographische untersuchengen in der umgebung von Kirki (Thrazien, Griechenland)”. Mitteilungen Geologisch-Palaontologisches Institut Universitat Hamburg, 49, 5. 1-26.
- Bitzios D. (1973), “La geologie et la metallogenie de la region de Kirki (Thrace occidentale-Grece)”. These 3^e cycle, Univ. Paris VI, p. 105
- Bonewitz R. (2005), “Rock and Gem” Εκδόσεις DK, 2005.

- Clarke D. (1989), "The Trace element geochemistry of vian material in epithermal systems: Significance for exploration". Proc. 11th New Zealand Geothermal Workshop, 1989, pp. 139-142.
- Colmer A., Hinkle M. (1947), "The role of microorganisms in acid mine drainage: Preliminary report". Science 106, 253-256.
- Hammarstrom J., Seal II R., Meier A., Kornfeld J. (2005), "Secondary sulfate minerals associated with acid drainage in the Eastern US: Recycling of metals and acidity in sulficial environments". Chemical Geology 215, (2005), 407-431.
- Hedenquist J., Arribas A., Gonzalez-Urien E. (2000), "Exploration for epithermal gold deposits". SEG Reviews Vol. 13, 2000, pp. 245-277.
- Jambor J., Dutrizac J. (1983), "Beaverite-Plumbojarosite solid solution". Canadian Mineralogist, vol. 21, pp. 101-113.
- Liakopoulos A., Lemièrre B., Michael K., Crouzet C., Laperche V., Romaidis I., Drougas I., Lassin A. (2010), "Environmental impacts of unmanaged solid waste at a former base metal mining and ore processing site (Kirki, Greece)". Waste management Research 2010, 28: 996-1009.
- Loupasakis C., Konstantopoulou G. (2010), "Safety assessment of abandoned tailings ponds: An example from Kirki mines, Greece". Bull. Eng. Geol. Envirom., (2010), 69: 63-69.
- Maratos G., Andronopoulos B. (1965), "The Kirka mines". Geological Reconnaissance, Report No. 35, Athens 1965.
- Melfos V., Vavelidis M., Bogdanov K. (2003), "Occurrence, mineralogy and chemical composition of primary gold from tertiary ore mineralizations in the Rhodope massif (Greece-Bulgaria)". In: Eliopoulos DG et al. (eds), Mineral exploration and sustainable development, Millpress, Rotterdam, pp. 1201-1204.
- Melfos V., Voudouris P., Arikas K., Vavelidis M. (2001), "High Re concentrations in molybdenites from porphyry –Mo ±Cu in Thrace (NE Greece)". Bull. Geolo. Soc. Greece 34, 1015-1022.
- Neculita C., Bissière B. (2007), "Passive treatment of acid mine drainage in bioreactors using sulfate-reducing bacteria". Journal of Environmental Quality, vol.36, No. 1, pp. 1-16.

- Nikolaidis C., Zafiriadis I., Mathioudakis V., Constantinidis T. (2010), "Heavy metal pollution associated with an abandoned lead-zinc mine in the Kirki region NE Greece". *Bull. Environ. Contam. Toxocol*, (2010), 85: 307-312.
- Papanikolaou D., Panagopoulos A. (1981), "On the structural style of the Southern Rhodope". *Geol. Balcan.*, 11, 3, 13-22.
- Papassiopi N., Mylona E., Xenidis A., Paspaliaris I., Liakopoulos A., Angellatou V., Drougas J. (2009), "Assessment of major acid generation sources in the mining site of Agios Filippos, Kirki, GR". 3rd AMIREG International Conference Athens, Greece, pp. 333-338.
- Prigopoulos T., (2010) "A monument of mining industrial heritage of North Greece, in search of its international meaning - The mining complex of Kirki". Reusing the industrial past, Tampere, Finland, 10th-15th of August 2010, D3-2.
- Richards J. (2011), "Magmatic to hydrothermal metal fluxes in convergent and collided margin". *Ore Geology Reviews*, 40, 1-26.
- Sengypta M. (1993), "Environmental impacts of mining: Monitoring, restoration and control". Lewis Publishers, 1993.
- Sheoran A., Sheoran V. (2006), "Heavy metal removal mechanism of acid mine drainage in Wetland: A critical review". *Minerals Engineering*, vol. 19, issue 2, pp. 105-116.
- Simmons S., White N., John A. (2005), "Geological characteristics of epithermal precious and base metal deposits". *Economic Geology One Hundredth Anniversary*, volume: 1905-2005, pp. 485-522.
- Skarpelis N. (1999), "The Agios Filippos ore deposit, Kirki (Western Thrace). A base metal part of a high sulfidation epithermal system". *Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας*, τόμος XXXIII, σελ. 51-60.
- Szymański J. (1985), "The crystal of plumbojarosite $Pb[Fe_3(SO_4)_2(OH)_6]_2$ ". *Canadian Mineralogist*, vol. 23, pp. 659-668.
- Taylor B. (2007), "Epithermal gold deposits, in Goodfellow, W.D., ed., mineral deposits of Canada: A synthesis of major deposit-Types, district metallogeny, the evolution of geological provinces and exploration methods". *Geological Association of Canada, Mineral deposits Division, Special Publication No. 5*, pp. 113-139.
- Triantafyllidis S., Skarpelis N. (2010), "Geochemical investigation and modeling of an acid pit lake from a high sulfidation ore deposit: Kirki, NE Greece". *Δελτίο*

- της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας, τόμος: XLIII, No. 5. Πρακτικά 12^{ου} Διεθνούς Συνεδρίου, Πάτρα, Μάιος, 2010. Σελ. 2417-2424.
- Triantafyllidis S., Skarpelis N., Komnitsas K. (2007), “Environmental characterization and geochemistry of Kirki, Thrace, NE Greece, Abandoned flotation tailing dumps”. *Environmental Forensics*, 8: 351-359.
- Triantafyllidis S., Skarpelis N. (2006), “Mineral formation in an acid pit lake from a high-sulfidation ore deposit: Kirki, NE Greece”. *Journal of Geochemical Exploration* 88, (2006), 68-71.
- Voudouris P., Melfos V., Spry P., Bindi L., Kartal T. and Arikas K., Moritz R. and Orтели M. (2009), “Rhenium-Rich Molybdenite and Rheniite in the Pagoni Rachi Mo-Cu-Te-Ag-Au prospect, Northern Greece: Implications for the Re geochemistry of porphyry-style Cu-Mo and Mo mineralization”. *The Canadian Mineralogist*, vol. 47, pp. 1013-1036.
- Voudouris P., Papavasiliou C., Melfos V. (2005), “Silver mineralogy of St. Philippos deposit (NE Greece) and its relationship to a Te-bearing porphyry-Cu-Mo mineralization”. *IGCP Project 486, 2005. Field workshop, Kiten, Bulgaria, 14-19 September 2005*, pp. 155-160.

Ιστοσελίδες

www.sillogoskirkis.gr

ssd.jpl.nasa.gov

www.e-evros.gr

www.cylaw.org/nomoi/indexes/2002_1_106.html

www.metal.ntua.gr

www.marathondata.gr

www.geo.auth.gr

www.cyanidecode.org

http://en.wikipedia.org/wiki/PH_meter

www.chemheritage.org/discover/online-resources/chemistry-in-history/themes/electrochemistry/sorensen.aspx.

www.museumwales.ac.uk

maps.google.com

www.oldalexandroupoli.gr

www.hnms.gr/hnms/greek/climatology

www.newsbeast.gr

<http://pubs.usgs.gov/of/2001/of01-041/html/docs/xrpd.htm>

<http://www.utc.edu/faculty/jonathan-mies/xrd/xrd.html>

alexpolygonline.blogspot.com

www.xronos.gr

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Παραθέτουμε το γεωλογικό χάρτη (ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 1) της ευρύτερης περιοχής των μεταλλείων Κίρκης (Προσαρμοσμένο από Μαράτο κ.ά. 1977), καθώς και δύο εγκάρσιες γεωλογικές τομές. Ο ψηφιακός αυτός χάρτης και οι εγκάρσιες γεωλογικές τομές πραγματοποιήθηκαν με την βοήθεια του λογισμικού ArcGIS, που παρέχει μία πλατφόρμα για διαδικασίες χωρικής ανάλυσης, διαχείρισης δεδομένων και απεικόνισης.

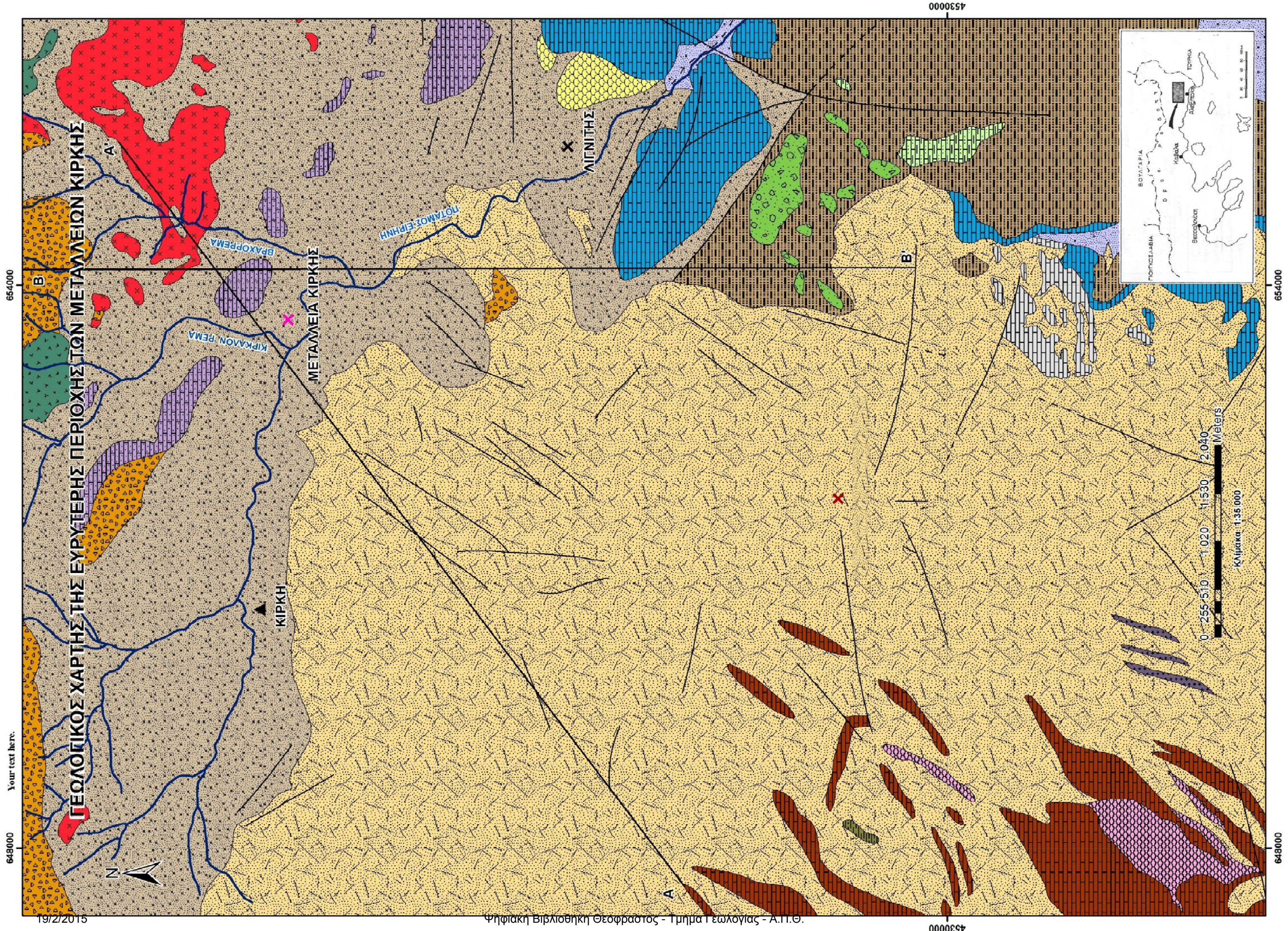
Επίσης παραθέτουμε τις χημικές αναλύσεις Pb και Zn (ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 2), που πραγματοποίησαν οι εταιρίες Thracian Union και Mediterranean. Στην προσπάθεια μας για εύρεση πληροφοριών σε ολόκληρη την Ελλάδα για τα μεταλλεία Κίρκης, εντοπίσαμε σε παλαιοπωλείο στην Αθήνα τις προαναφερθείσες χημικές αναλύσεις. Λόγω του ότι ήταν φθαρμένες και δυσανάγνωστες από την πάροδο του χρόνου, τις καταγράψαμε και τις επεξεργαστήκαμε με το λογισμικό υπολογιστικών φύλλων Excel της Microsoft. Δημιουργήσαμε διαγράμματα για τις συγκεντρώσεις Pb και Zn με βάση τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων, διαγράμματα διασποράς, ιστογράμματα καθώς και θηκογράμματα για την καλύτερη κατανόηση των αναλύσεων. Λόγω όμως του ότι δεν γνωρίζουμε τις συντεταγμένες από όπου έχει ληφθεί το κάθε δείγμα, αλλά ούτε και ποια μέθοδο δειγματοληψίας ακολουθήθηκε από τις εταιρίες, δεν μπορούμε να βγάλουμε ασφαλή συμπεράσματα για τον προσδιορισμό και την εκτίμηση της οικονομικότητας του κοιτάσματος, καθώς και τη μέση περιεκτικότητα αυτού σε μέταλλα, λόγω ελλείπων στοιχείων. Μπορούμε να πάρουμε όμως μία γενική εικόνα της κατάστασης και των περιεκτικότητων.

Στην περίπτωση των πολυμεταλλικών κοιτασμάτων ο δείκτης δυσκολίας για την διεξαγωγή ορθών αποτελεσμάτων από τα δείγματα είναι ακόμη μεγαλύτερος και μπορεί να οδηγηθούμε στην διεξαγωγή λανθασμένης οικονομικής απόφασης. Επίσης να επισημανθεί ότι οι αναλύσεις, επιβαρύνονται και με ένα παράγοντα λάθους που μπορεί να είναι τυχαίος ή και συστηματικός.

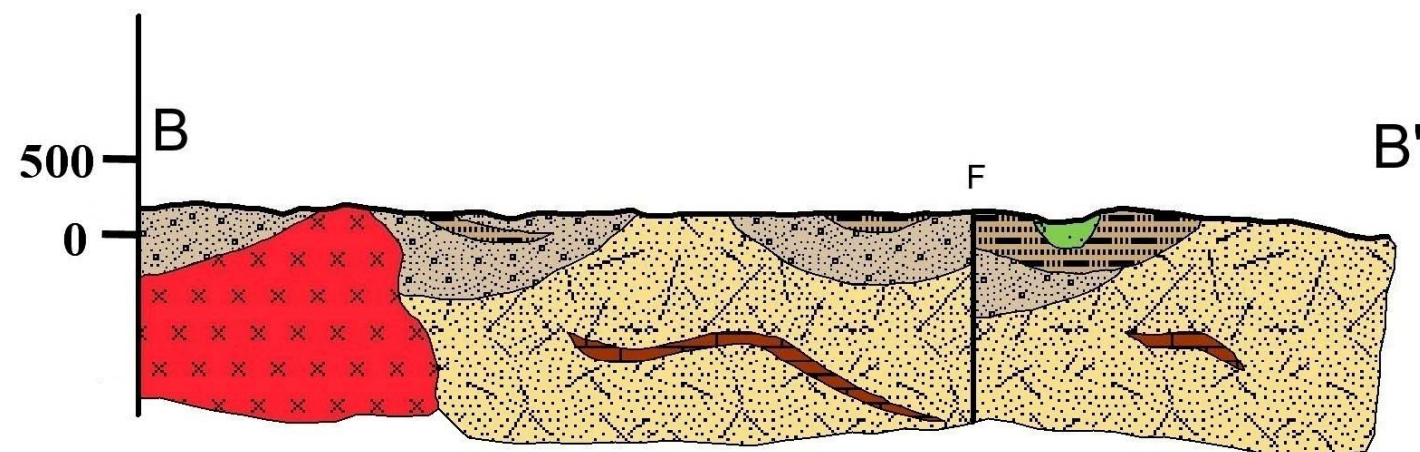
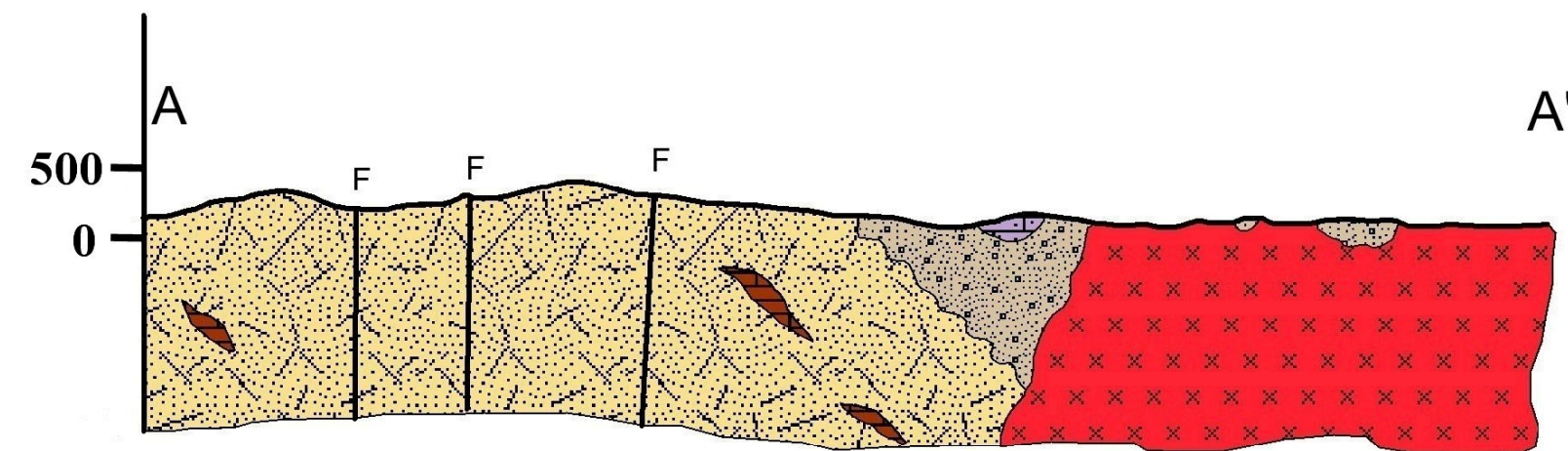
Με βάση τα διαγράμματα διασποράς διαπιστώνουμε ότι: οι δύο εταιρίες στις δειγματοληψίες ελέγχου που έκαναν, έδωσαν περίπου παρόμοια αποτελέσματα με ένα εύρος συσχέτισης από 76 – 97%. Επίσης με βάση τα ιστογράμματα οι τιμές με την μεγαλύτερη συχνότητα είναι αυτές που κυμαίνονται από: 0 – 4 % για τον μόλυβδο, 0

– 2% για τον ψευδάργυρο και 0 – 2% για τον μόλυβδο και τον ψευδάργυρο μαζί.
Τέλος, με βάση τα θηκογράμματα παρατηρούμε ένα μεγάλο εύρος σε παράτυπα σημεία.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 1



ΦΥΛΛΟ ΑΛΕΞΑΝΔΡΟΥΠΟΛΗ
ΕΓΚΑΡΣΙΕΣ ΓΕΩΛΟΓΙΚΕΣ
ΤΟΜΕΣ
ΚΛΙΜΑΞ 1:50.000



ΥΠΟΜΝΗΜΑ

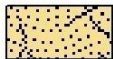
TETARTOGENES

- Πηλοί, άμμοι
 - Πλευρικά κορήματα
 - Αποθέσεις χειμάρρων

ΠΑΛΑΙΟΓΕΝΕΣ

- | | |
|--|---------------------------------------|
|  | Μάργες και άργιλοι |
|  | Μαργαϊκοί ασβεστόλιθοι με νουμουλίτες |
|  | Λατυποκροκαλοπαγές |
|  | Ασβεστόλιθοι μεσοηωκαινικοί |
|  | Ιζηματα μολασσικού τύπου |
|  | Ασβεστόλιθοι με νουμουλίτες |
|  | Ηφαιστειακοί τόφφοι |

ΜΕΣΟΖΩΪΚΟ

- | | |
|---|---|
|  | Ασβεστόλιθος |
|  | Φυλλίτες, σχιστόλιθοι και χαλαζίτες |
|  | Μάρμαρα |
|  | Κροκαλοπαγές από χαλαζιακές κροκάλες |
|  | Ψαμμίτες |
|  | Αμφιβολιτικοί-Χλωριτικοί σχιστόλιθοι |
|  | Ανδεσίτης |
|  | Ηφαιστίτης:(κυμαινόμενη σύσταση μεταξύ ανδεσίτη και δακίτη) |
|  | Χωριό Κίρκη |
|  | Μεταλλεία Κίρκης |
|  | Λιγνίτης |
|  | Μαγγάνιο |
|  | Ρήγμα |

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 2

ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ ΑΓΓΛΩΝ

<u>BLOC</u> 2ον πάτωμα	<u>SAMPLE</u>	<u>LENGTH OF</u> <u>CHANNEL (m)</u>	<u>Pb %</u>	<u>Zn %</u>	<u>Pb+Zn %</u>
Bloc 1 and 2	1	1.04	17.39	10	27.39
Bloc 1 and 2	2	0.74	34.4	11.12	45.52
Bloc 1 and 2	3	0.53	36.2	9.8	46
Bloc 1 and 2	4	0.97	17.8	11.85	29.65
Bloc 1 and 2	5	0.45	44.8	8.29	53.09
Bloc 1 and 2	6	0.8	18.85	27.4	46.25
Bloc 1 and 2	7	1.8	14.34	7.89	22.23
Bloc 1 and 2	8	1.54	7.1	1.88	8.98
Bloc 1 and 2	9	1.52	9.71	8.95	18.66
Bloc 1 and 2	10	2.38	12.02	8.24	20.26
Bloc 1 and 2	11	1.27	8.87		
Bloc 1 and 2	12	1.87	13.82		
Bloc 1 and 2	13	1.85	8.04	2.52	10.56
Bloc 1 and 2	14	2.38	9.78	4.6	14.38
Bloc 1 and 2	15	2.07	12.54	6.98	19.52
Bloc 1 and 2	16	2.03	15.15	6.13	21.28
Bloc 1 and 2	17	1.62	2.62	5	7.62
Bloc 1 and 2	18	1.6	18.4	4.1	22.5
Bloc 1 and 2	19	1.32	0.61	5.9	6.51
Bloc 1 and 2	20	1.95	1.36	3.76	5.12
Bloc 1 and 2	21	2.85	1.05	4.73	5.78
Bloc 1 and 2	22	1.8	3.38	13.62	17
Bloc 1 and 2	23	2.13	2.77	7.53	10.3
Bloc 1 and 2	24	1.93	3.27	10.15	13.42
Bloc 1 and 2	25	2.6	4.81	4.36	9.17
Bloc 1 and 2	26	2.64	1.23	0.0001	1.23
Bloc 1 and 2	27	3.27	2.93	3.27	6.2
Bloc 1 and 2	28	1.35	1.81	3.07	4.88
Bloc 1 and 2	29	1.67	2.55	4.9	7.45
Bloc 1 and 2	30	2.35	8	4.07	12.07
Bloc 1 and 2	31	1.47	11.2	28.01	39.21
Bloc 1 and 2	32	4.78	6.78	10.9	17.68
Bloc 1 and 2	33	1.52	13.17	9.62	22.79
Bloc 1 and 2	34	1.34	38.4	18.2	56.6
Bloc 1 and 2	35	4.45	13.62	7.03	20.65
Bloc 1 and 2	36	1.27			
Bloc 1 and 2	37	1.53			
Bloc 1 and 2	38	5.82	3.68	1.7	5.38
Bloc 1 and 2	39	1.37	1.24	0.0001	1.24
Bloc 1 and 2	40	1.45	0.44	0.26	0.7
Bloc 1 and 2	41	1.4	1.55	0.3	1.85
Bloc 1 and 2	42	1.54	5.54	7.09	12.63
Bloc 1 and 2	43	1.8	2.81	8.18	10.99
Bloc 1 and 2	44	3.21	2.11	7.1	9.21
Bloc 1 and 2	45	1.96	2.66	7.14	9.8
Bloc 1 and 2	46	1.4	2.6	5.13	7.73
Bloc 1 and 2	47	2.92	1.44	5.72	7.16

	<u>Average</u>	<u>Median</u>	<u>Standard deviation</u>	<u>Min</u>	<u>Max</u>	<u>Range</u>
Pb%	9.84089	6.78	10.6559	0.44	44.8	44.36
Zn%	7.36024	6.98	5.922197	0.0001	28.01	28
Pb+Zn%	17.1312	12.07	14.50587	0.7	56.6	55.9

Length of channel average: 1.947872

ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ ΑΓΓΛΩΝ

BLOC
2ον πάτωμα
Βόρειον Τμήμα
Μεταξύ 57-72 m

<u>SAMPLE</u>	<u>LENGTH OF CHANNEL (m)</u>	<u>Pb %</u>	<u>Zn %</u>	<u>Pb+Zn %</u>
1	1.07	22	9.81	31.81
2	0.42	6.6	9.62	16.22
3	0.1	7.35	6.15	13.5
4	0.22	4.1	25.26	29.36
5	0.1	1.68	9.65	11.33

Νότιον Τμήμα
Ανατολικός Κλάδος

1	1.98	20.45	7.42	27.87
2	2.23	15.15	6.45	21.6
3	1.13	23	7.48	30.48
4	1.07	10.46	9.86	20.32
5	1.07	19.9	6.5	26.4
6	0.81	14.75	0.66	15.41
7	0.65	16.7	5.31	22.01

Νότιον Τμήμα
Δυτικός Κλάδος

1	2.03	12.32		
2	1.57	2.85	3.16	6.01
3	1.47	8.92	0.0001	8.92
4	1.93	13.56	12.6	26.16
5	2.95	3.73	1	4.73

	<u>Average</u>	<u>Median</u>	<u>Standard deviation</u>	<u>Min</u>	<u>Max</u>	<u>Range</u>
Pb%	8.346	6.6	7.95199	1.68	22	20.32
Zn%	12.098	9.65	7.5164	6.15	25.26	19.11
Pb+Zn%	20.444	16.22	9.4579	11.33	31.81	20.487

Length of channel average: 0.382

	<u>Average</u>	<u>Median</u>	<u>Standard deviation</u>	<u>Min</u>	<u>Max</u>	<u>Range</u>
Pb%	17.20143	16.7	4.230348	10.46	23	12.6
Zn%	6.24	6.5	2.832767	0.66	9.86	9.2
Pb+Zn%	23.44143	22.01	5.125002	15.41	30.48	15.07

Length of channel average: 1.277143

	<u>Average</u>	<u>Median</u>	<u>Standard deviation</u>	<u>Min</u>	<u>Max</u>	<u>Range</u>
Pb%	8.276	8.92	4.868185	2.85	13.56	10.71
Zn%	4.190025	2.08	5.75964	0.0001	12.6	12.5999
Pb+Zn%	11.455	7.465	9.958864	4.73	26.16	21.43

Length of channel average: 1.99

ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ ΑΓΓΛΩΝ

<u>BLOC</u>	<u>SAMPLE</u>	<u>LENGTH OF</u> <u>CHANNEL (m)</u>	<u>Pb %</u>	<u>Zn %</u>	<u>Pb+Zn %</u>
<i>3ον Πάτωμα</i>					
<i>Ανατολική φλέβα</i>					
Bloc 3	1	1.22	8.53	7.59	16.12
Bloc 3	2	1.2	2.62	5.88	8.5
Bloc 3	3	1.65	18.21	10.6	28.81
Bloc 3	4	4.22	7.72	3.4	11.12
Bloc 3	5	4.38	1.53	3.7	5.23
Bloc 3	6				
Bloc 3	7	0.86	39.9	1.59	41.49
Bloc 3	8	0.35	19.7	5.76	25.46
Bloc 3	9	4.36	5.57	12.76	18.33
Bloc 3	10	4.19	11.22	2.06	13.28
Bloc 3	11	0.73	16	0.0001	16
Bloc 3	12	2.6	16.1	0.6	16.7
Bloc 3	13	0.28	13.1		
Bloc 3	14	0.91	38		
Bloc 3	15	0.61	11.65		

	<u>Average</u>	<u>Median</u>	<u>Standard</u> <u>deviation</u>	<u>Min</u>	<u>Max</u>	<u>Range</u>
Pb%	14.98929	12.375	11.53997	1.53	39.9	38.37
Zn%	4.903645	3.7	4.103855	0.0001	12.76	12.7599
Pb+Zn%	18.27636	16.12	10.27481	5.23	41.49	36.26

Length of channel average: 1.968571

ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ ΑΓΓΛΩΝ

<u>BLOC</u>	<u>SAMPLE</u>	<u>LENGTH OF</u> <u>CHANNEL (m)</u>	<u>Pb %</u>	<u>Zn %</u>	<u>Pb+Zn %</u>
<i>3ον Πάτωμα</i> <i>Ανατολική φλέβα</i>					
Bloc 4	1	1.6	2.38	4.82	7.2
Bloc 4	2	0.61	5.5	14.26	19.76
Bloc 4	3	1.42	7.25	12.55	19.8
Bloc 4	4	1.43	12.81	24.75	37.56
Bloc 4	5	3.25	11.21	11.14	22.35
Bloc 4	6	0.61	15.81	15.48	31.29
Bloc 4	7	2.38	11.35	15.24	26.59
Bloc 4	8	0.81	1	10.32	11.32
Bloc 4	9	1.07	1.3	13.76	15.06
Bloc 4	10	0.61	4.6	38.52	43.12
Bloc 4	11	1.98	12.4	0.88	13.28
Bloc 4	12	2.6	5.51	1.5	7.01
Bloc 4	13	1.7	3.02	3.79	6.81
Bloc 4	14	2.3	2.31	1.62	3.93

	<u>Average</u>	<u>Median</u>	<u>Standard</u> <u>deviation</u>	<u>Min</u>	<u>Max</u>	<u>Range</u>
Pb%	6.889286	5.505	4.922247	1	15.81	14.81
Zn%	12.045	11.845	10.23241	0.88	38.52	37.64
Pb+Zn%	18.93429	17.41	12.13135	3.93	43.12	39.19

Length of channel average: 1.597857

ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ ΑΓΓΛΩΝ

<u>BLOC</u>	<u>SAMPLE</u>	<u>LENGTH OF</u> <u>CHANNEL (m)</u>	<u>Pb %</u>	<u>Zn %</u>	<u>Pb+Zn %</u>
3ον Πάτωμα Ανατολική φλέβα					
Bloc 5	1	0.95	14.34	1.92	16.26
Bloc 5	2	1.14	6.17	4.08	10.26
Bloc 5	3	2.28	3.71	1.17	4.88
Bloc 5	4	3.75	7.05	5.16	12.21
Bloc 5	5	3.45	9.26	11.05	20.31
Bloc 5	6	2.2	9.83	0.29	10.12
Bloc 5	7	2.2	7.07	1	8.07
Bloc 5	8	3.25	2.29	6.18	8.47

	<u>Average</u>	<u>Median</u>	<u>Standard</u> <u>deviation</u>	<u>Min</u>	<u>Max</u>	<u>Range</u>
Pb%	7.465	7.06	3.760068	2.29	14.34	12.05
Zn%	3.85625	3	3.600416	0.29	11.05	10.76
Pb+Zn%	11.3225	10.19	4.909727	4.88	20.31	15.43

Length of channel average: 2.4025

ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ ΑΓΓΛΩΝ

<u>BLOC</u>	<u>SAMPLE</u>	<u>LENGTH OF</u> <u>CHANNEL (m)</u>	<u>Pb %</u>	<u>Zn %</u>	<u>Pb+Zn %</u>
<i>3ον Πάτωμα</i>					
<i>Ανατολική φλέβα</i>					
Bloc 6	1	1.83	9.48	5.07	14.55
Bloc 6	2	1.42	9.95	16.35	26.3
Bloc 6	3	4.33	14.02	14.38	28.4
Bloc 6	4	2.23	4.61	14.75	19.36
Bloc 6	5	1.72	7.78	33.58	41.36
Bloc 6	6	2.23	10	26	36
Bloc 6	7	2.38	9.41	24.4	33.81
Bloc 6	8	2.74	7.97	17.8	25.77
Bloc 6	9	2.28	8.06	11.4	19.46
Bloc 6	10	2.03	7.3	15.7	23
Bloc 6	11	1.87	21.35	3.17	24.52
Bloc 6	12	7.05	10.92	2.16	13.08
Bloc 6	13	7.68	12.83	4.91	17.74
Bloc 6	14	0.3	25.3	18.42	43.72
Bloc 6	15	1.75	14.5	28.2	42.7
Bloc 6	16	2.08	16.85	34.42	51.27
Bloc 6	17	2.2	13.36	19.58	32.94
Bloc 6	18	2.33	7.4	17.45	24.85
Bloc 6	19	2.54	6.94	19.88	26.82
Bloc 6	20	2.24	12.57	24.28	36.85
Bloc 6	21	2.44	12.93	15.12	28.05
Bloc 6	22	1.86	5.38	27.91	32.48
Bloc 6	23	1.9	7.83	20.91	28.05
Bloc 6	24	4.17	4.6	7.05	11.65
Bloc 6	25	4.65	3.25	7.37	10.62
Bloc 6	26	0.88	3.11	9.37	12.48
Bloc 6	27	0.83	2.54	5.06	7.6
Bloc 6	28	0.48	0.58	8.46	9.04
Bloc 6	29	1.57	2.44	2.63	5.07
Bloc 6	30	3.89	14.4	5.38	19.76
Bloc 6	31	0.33	16.6	1.23	17.83
Bloc 6	32	0.26	6.67	6.97	13.64
Bloc 6	33	0.53	3.56	8.06	11.62
Bloc 6	34	0.78	1.38	3.07	4.45
Bloc 6	35	0.58	3.08	11.35	14.43

	<u>Average</u>	<u>Median</u>	<u>Standard</u> <u>deviation</u>	<u>Min</u>	<u>Max</u>	<u>Range</u>
Pb%	9.112857	7.97	5.707056	0.58	25.3	24.72
Zn%	14.05257	14.38	9.31744	1.23	34.42	33.19
Pb+Zn%	23.122	23	11.857	4.45	51.27	46.82

Length of channel average: 2.239429

ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ ΑΓΓΛΩΝ

<u>BLOC</u>	<u>SAMPLE</u>	<u>LENGTH OF</u> <u>CHANNEL (m)</u>	<u>Pb %</u>	<u>Zn %</u>	<u>Pb+Zn %</u>
<i>3ον Πάτωμα</i> <i>Ανατολική φλέβα</i>					
Bloc 7	1	2.47	18.15	1.61	19.76
Bloc 7	2	1.77	8.51	0.4	8.91
Bloc 7	3	0.83	18.9	2.3	21.2
Bloc 7	4	1.72	24.1	1.66	25.76
Bloc 7	5	1.32	15.75	1.18	16.93
Bloc 7	6	1.23	22.8	2.17	24.97
Bloc 7	7	1.45	31	1.21	32.21
Bloc 7	8	1.13	12.18	2.47	14.65
Bloc 7	9	1.1	17.4	0.83	18.23
Bloc 7	10	0.25	4.73	4.8	9.53
Bloc 7	11	1.56	9.17	2.07	11.24
Bloc 7	12	1.85	11.11	2.96	14.07
Bloc 7	13	0.99			
Bloc 7	14	0.3	1.45	4.35	5.8
Bloc 7	15	0.15	9.01	8.85	17.86
Bloc 7	16	0.42	4.68	4.73	9.41
Bloc 7	17	0.53	6.58	18.76	25.34
Bloc 7	18	0.66	3.13	4.41	7.54
Bloc 7	19	0.99	5.18	5.88	11.06
Bloc 7	20	0.48	43.75	16.31	60.06
Bloc 7	21	0.48	1.5	4	5.5

	<u>Average</u>	<u>Median</u>	<u>Standard</u> <u>deviation</u>	<u>Min</u>	<u>Max</u>	<u>Range</u>
Pb%	13.454	10.14	10.83608	1.45	1.45	42.3
Zn%	4.5475	2.715	4.894887	0.4	0.4	18.36
Pb+Zn%	18.0015	15.79	12.37864	5.5	5.5	54.5

Length of channel average: 1.032381

ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ ΑΓΓΛΩΝ

BLOC
3ον Πάτωμα
Δυτική φλέβα

SAMPLE **LENGTH OF**
OF CHANNEL (m)

Pb % **Zn %** **Pb+Zn %**

Bloc 10	1	1.52	3.62	6.52	10.14
Bloc 10	2	1.25	6.21	25	31.21
Bloc 10	3	0.66	3.11	3.21	6.32
Bloc 10	4	5.73	2.73	8.08	10.81
Bloc 10	5	2.47	12.43	17.48	29.91
Bloc 10	6	3.25	15.76	16.75	32.51
Bloc 10	7	1.98	19.7	21.03	40.73
Bloc 10	8	2.1	25.81	15.9	41.71
Bloc 10	9	1.7	10.72	6.7	17.42
Bloc 10	10	2.7	11.97	13.07	25.04
Bloc 10	11	2.53	13.26	19.25	32.51
Bloc 10	12	2.66	1.85	10	11.85
Bloc 10	13	2.38	2.92	11.3	14.22
Bloc 10	14	2.63	10.32	14.1	24.42
Bloc 10	15	2.95	7.25	21.3	28.55
Bloc 10	16	1	10.76	24.1	34.86
Bloc 10	17	1.28	2.83	7.5	10.33
Bloc 10	18	1.1	4.12	5.75	9.87
Bloc 10	19	1.3	7.58	12.28	19.86
Bloc 10	20	1.37	4.05	5.52	9.57
Bloc 10	21	1.6	5.81	10.2	16.01
Bloc 10	22	1.75	4.25	8.07	12.32
Bloc 10	23	1.26	7.36	9.28	16.64
Bloc 10	24	1.55	8.73	11.32	20.05
Bloc 10	25	0.3	11.6	32	43.6
Bloc 10	26	0.3	15.9	29.58	45.48
Bloc 10	27	0.25	3.74	21.56	25.3
Bloc 10	28	1	8.2	16.26	24.46
Bloc 10	29	0.86	24.2	27.86	52.06
Bloc 10	30	0.3	24.4	25.8	50.2
Bloc 10	31	0.55	27.2	24.65	51.85
Bloc 10	32	2.23	5.32	6.81	12.13
Bloc 10	33	1.37	11.52	9.7	21.22
Bloc 10	34	5.61	4.86	2.98	7.84
Bloc 10	35	5.77	2.67	2.68	5.35

	<u>Average</u>	<u>Median</u>	<u>Standard deviation</u>	<u>Min</u>	<u>Max</u>	<u>Range</u>
Pb%	9.793143	7.58	7.178983	1.85	27.2	25.35
Zn%	14.38829	12.28	8.249672	2.68	32	29.32
Pb+Zn%	24.18143	21.22	14.00174	5.35	52.06	46.71

Length of channel average: 1.921714

ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ MEDITERRANEAN (NEW)

<u>BLOC</u> Στοά Κεντρική	<u>SAMPLE</u>	<u>LENGTH OF</u> <u>OF CHANNEL (m)</u>	<u>Pb %</u>	<u>Zn %</u>	<u>Pb+Zn %</u>
	1	1.43	0.32	0.77	1.09
	2	2.33	0.22	0.75	0.97
	3	2.61	0.33	2.13	2.46
	4	1.46	2.9	4.66	7.56
	5	1.45	0.0001	0	0.0001
	6	1.79	6.14	2.97	9.11
	7	1.93	1.61	4.22	5.83
	8	1.54	0.47	2.41	2.88
	9	1.15	1.07	3.67	4.74
	10	2.78	5.49	9.9	15.39
	11	3.17	6.09	7.64	13.73
	12	2.19	0.52	7.09	7.61
	13	1.49	0.38	8.74	9.12
	14	2.23	1.16	5.27	6.43
	15	2.37	10.75	10.81	21.56
	16	1.75	0.25	4.58	4.83
	17	1.58	1.08	12.95	14.03
	18	2.68	6.59	4.56	11.15
	19	2.89	3.45	5.29	8.74

	<u>Average</u>	<u>Median</u>	<u>Standard</u> <u>deviation</u>	<u>Min</u>	<u>Max</u>	<u>Range</u>
Pb%	2.569479	1.08	3.036771	0.0001	10.75	10.7499
Zn%	5.179474	4.58	3.564665	0	12.95	12.95
Pb+Zn%	7.748953	7.56	5.606088	0.0001	21.56	21.5599

Length of channel average: 2.043158

ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ MEDITERRANEAN (NEW)

<u>BLOC</u>	<u>SAMPLE</u>	<u>LENGTH OF</u>	<u>Pb %</u>	<u>Zn %</u>	<u>Pb+Zn %</u>
Στοά 900		<u>OF CHANNEL (m)</u>			
	20	1.36	2.9	3.96	6.86
	21	1.85	2.41	0.52	2.93
	22	2.07	1.83	0.13	1.69
	23	1.91	0.55	1.32	1.87
	24	2.1	0.19	0	0.19
	25	1.71	2.27	1.55	3.82
	26	1.83	0.53	0	0.53
	27	1.73	0.77	0.83	1.6
	28	1.88	1.41	1.74	3.15
	29	1.58	0.83	0.21	1.04
	30	2.58	2.09	9.48	11.57
	31	1.5	3.78	8.76	12.54
	32	1.25	2.46	3.65	6.11
	33	2	2.55	0.55	3.1
	34	1.64	2.06	0.74	2.8
	35	2.12	0.95	5.59	6.54
	36	1.55	2.99	0.0001	2.99
	37	1.39	0.14	3.92	4.06
	38	1.38	2.69	3.17	5.86
	39	1.29	2.56	4.24	6.8
	40	1.44	0.86	0.5	1.36
	41	1.4	1.53	2.47	4
	42	2.01	0.85	0.33	1.18
	43	1.03	0.39	1.4	1.79
	44	0.69	0.0001	0.0001	0.0001
	45	1.41	0.16	0.2	0.36
	46	1.56	0.03	0.62	0.65
	47	1.2	2.55	4.2	6.75
	48	1.76	1.01	2.7	3.71
	49	1.32	1.8	2.27	4.07
	50	1.73	5.25	4.19	9.44
	51	1.54	0.0001	0	0.0001
	52	1.9	0.0001	0	0.0001
	53	1.62	0.0001	0	0.0001
	54	1.4	0.0001	0	0.0001
	55	1.27	0.0001	0.0001	0.0001
	56	1.13	0.03	0.0001	0.03
	57	1.93	0.48	0.83	1.31
	58	1.46	0.08	0	0.08
	59	1.57	0.63	0.55	1.18
	60	2.69	0.19	0.88	1.07
	61	1.43	0.34	3.44	3.78
	62	1.31	0.83	2.03	2.86
	63	1.36	1.8	4.09	5.89
	64	1.23	0.14	0	0.14
	65	1.25	0.25	2.8	3.05

66	1.17	2.33	7.3	9.63
67	1.09	1.21	6.8	8.01
68	1.11	0.44	0.41	0.85
69	1.37	0.2	1.75	1.95
70	1.61	0.51	1.58	2.09
71	1.14	0.14	0	0.14
72	1.31	0.21	0.93	1.14
73	1.61	1.16	0.48	1.64
74	1.22	1.71	0.64	2.35
75	12.82	0.27	1.43	1.7
76	12.61	0.0001	0.0001	0.0001
77	1.67	0.0001	0	0.0001
78	1.72	0.0001	0	0.0001
79	1.65	0.0001	0	0.0001
80	2.02	0.25	0.39	0.64
81	9.58	1.63	1.68	3.31
82	9.6	2.23	1.87	4.1
83	3.92	4.54	1.75	6.29
84	4.99	2.87	1.37	4.24

	<u>Average</u>	<u>Median</u>	<u>Standard deviation</u>	<u>Min</u>	<u>Max</u>	<u>Range</u>
Pb%	1.151708	0.77	1.217934	0.0001	5.25	5.2499
Zn%	1.726777	0.83	2.181137	0	9.48	9.48
Pb+Zn%	2.874323	1.87	2.986446	0.0001	12.54	12.5399

Length of channel average: 2.239538

ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ MEDITERRANEAN (NEW)

<u>BLOC</u>	<u>SAMPLE</u>	<u>LENGTH OF</u> <u>CHANNEL (m)</u>	<u>Pb %</u>	<u>Zn %</u>	<u>Pb+Zn %</u>
Στοά Αγ. Φίλιππος 2ον πάτωμα					
	85	2.04	1.65	4.65	6.3
	86	1.44	1.35	0.98	2.33
	87	1.34	8.04	4.41	12.45
	88	1.58	0.43	0.0001	0.43
	89	1.74	2.22	2.72	4.94
	90	2.13	0.83	0.63	1.46
	91	1.71	0.47	1.35	1.82
	92	1.3	1.5	0.23	1.73
	93	1.8	1.76	1.02	2.78
	94	1.43	1.55	2.28	3.83
	95	1.83	1.71	4.08	5.79
	96	1.31	5.69	0.71	6.4
	97	1.71	0.56	0	0.56
	98	1.05	0.36	4.33	4.69
	99	1.44	3.59	10.45	14.04
	100	2.17	0.4	2.92	3.32
	101	1.67	0.38	1.67	2.05
	102	1.83	0.3	0.75	1.05
	103	1.34	0.22	1.22	1.44
	104	1.52	1.57	0.81	2.38
	105	1.56	0.05	0.0001	0.05
	106	1.9	0.63	0.12	0.75
	107	1.63	0.16	0.5	0.66
	108	1.52	0.28	0.95	1.23
	109	1.69	0.5	0.53	1.03
	110	2.01	0.24	0.27	0.51
	111	1.38	0.05	0.12	0.17
	112	1.57	1.93	2.4	4.33
	113	1.25	0.88	0.0001	0.88
	114	1.36	0.5	3.77	4.27
	115	1.78	0.41	2.88	3.29
	116	1.42	0.85	0.07	0.92
	117	1.85	2.61	0.37	2.98
	118	1.8	0.99	1.58	2.57
	119	1.34	0.44	1.08	1.52
	120	1.54	0.17	0.26	0.43
	121	1.63	9.77	0	9.77
	122	1.45	0.37	0.9	1.27
	123	2.78	0.65	4.3	4.95
	124	1.47	1.43	0.0001	1.43
	125	1.4	0.28	0.4	0.68
	126	1.59	1.41	0.95	2.36
	127	1.6	0.0001	0.0001	0.0001
	128	1.67	0.0001	0	0.0001
	129	1.46	0.0001	0	0.0001
	130	1.46	0	0	0

131	1.74	0	0	0
132	1.66	0.06	0	0.06
133	1	5.41	0	5.41
134	1.27	3.36	0.46	3.82
135	1.26	3.76	2.34	6.1
136	1.44	6.28	0	6.28
137	1.33	1.36	0.25	1.61
138	1.19	2.04	1.34	3.38
139	1.49	0.61	0.14	0.75
140	1.12	0.22	0.0001	0.22
141	0.94	0.08	0	0.08
142	0.82	0.0001	0	0.0001
143	0.99	0.08	0	0.08
144	1.52	0.0001	0	0.0001
145	1.04	0.0001	0	0.0001
146	1.64	0.0001	0	0.0001
147	1.12	0.11	0	0.11
148	1.41	0.17	0	0.17
149	1.54	0.14	0.0001	0.14
150	1.21	0.44	0.0001	0.44
151	1.55	1.81	2.79	4.6
152	1.33	1.71	5.17	6.88
153	1.61	0.37	0.08	0.45
154	1.38	0.49	0.56	1.05
155	1.48	0.06	0	0.06
156	1.37	0	0	0
157	1.44	11.48	10.36	21.84

	<u>Average</u>	<u>Median</u>	<u>Standard deviation</u>	<u>Min</u>	<u>Max</u>	<u>Range</u>
Pb%	1.359188	0.47	2.215596	0	11.48	11.48
Zn%	1.234942	0.37	2.073303	0	10.45	10.45
Pb+Zn%	2.594119	1.27	3.661713	0	21.84	21.84

Length of channel average: 1.512055

ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ ΕΛΕΓΧΟΥ

<u>BLOC</u> 2ον πάτωμα	<u>SAMPLE</u>	<u>ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ</u> <u>MEDITERRANEAN</u>			<u>ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ</u> <u>ΑΓΓΛΩΝ</u>			<u>ΔΙΑΦ. ΑΘΡΟΙΣ</u> <u>ΓΙΑ Pb+Zn%</u>
		<u>Pb %</u>	<u>Zn %</u>	<u>Pb+Zn %</u>	<u>Pb %</u>	<u>Zn %</u>	<u>Pb+Zn %</u>	
	1	4.75	6.98	11.73	2.76	6.92	9.68	2.05
	2	1.53	8.96	10.49	3.39	10.16	13.55	-3.06
	3	2.59	2.76	5.35	4.83	4.4	9.23	-3.88
	4	0.8	0.3	1.1	1.07		1.07	0.3
	5	2.34	1.24	3.58	3.76	2.62	6.38	-2.8
	6	0.2	0.38	0.58	0.53	0.46	0.99	-0.41
	7	2.03	1.57	3.6	2.65	4.56	7.21	-3.61
	8	1.05	2.13	3.18	1.31	5.16	6.47	-3.29
	9	18.21	20.72	38.93	22	29.41	51.41	-12.48
	10	0.72	9.4	10.12	1.68	9.85	11.53	-1.41
3ον πάτωμα								
	11	1.04	11.2	12.24	2.73	16.14	18.87	-6.63
	12	11.4	8.21	19.61	15.12	17.93	33.05	-13.44
	13	0.69	2.15	2.84	1.74	3.42	5.16	-2.32
	14	1	0.95	1.95	2.06	1.73	3.79	-1.84
	15	24.76	4.09	28.85	24.36	1.2	25.56	3.29
	16	2.78	0.74	3.52	1.85	0.0001	1.85	1.67
	17	1.93	2.75	4.68	2.35	4.72	7.07	-2.39
	18	5.46	6.53	11.99	3.11	11.35	14.46	-2.47
	19	1.22	0.46	1.68	1.53	1.61	3.14	-1.46
	20	5.2	1.5	6.7	7.85	1.75	9.6	-2.9
	21	0.73	0.84	1.57	1.75	1.92	3.67	-2.1
	22	0.59	5.29	5.88	2.86	1.72	4.58	1.3

Correlation - 2^ο Πάτωμα - MEDITERRANEAN - ΑΓΓΛΩΝ

0,979738 Pb
0,973086 Zn
0.985962 Pb+Zn

Correlation - 3^ο Πάτωμα - MEDITERRANEAN - ΑΓΓΛΩΝ

0,972976 Pb
0.876488 Zn
0.906663 Pb+Zn

ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ ΙΝΣΤ. ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ ΚΑΙ ΕΡΕΥΝΩΝ ΥΠΕΔΑΦΟΥΣ

<u>BLOC</u>	<u>SAMPLE</u>	<u>LENGTH OF</u> <u>CHANNEL (m)</u>	<u>Pb %</u>	<u>Zn %</u>	<u>Pb+Zn %</u>
Bloc 10					
	1	1.56	4.92	7.24	12.16
	2	2.02	3.53	9	12.53
	3	1.1	2.1	0.65	2.75
	4	1.8	7.01	5.16	12.17
	5	2.21	7.4	7.67	15.07
	6	1.38	15.25	15	30.25
	7	1.68	15.23	12.8	28.03
	8	2.2	15.4	11.34	26.74
	9	2	6.23	4.8	11.03
	10	1.92	5.42	8.75	14.17
	11	2.3	4.89	5.11	10
	12	2.08	6.61	8.49	15.1
	13	2.11	1.63	7.82	9.45
	14	1.85	0.72	2.5	3.22
	15	1.36	2.46	3.32	5.78
	16				
	17				
	18				
	19				
	20	0.82	13.7	10.75	24.45
	21	1.23	5.2	17.92	23.12
	22	1.5	3.7	11.1	14.8
	23	1.3	4.8	8.27	13.07
	24	1.28	6.9	13.9	20.8

	<u>Average</u>	<u>Median</u>	<u>Standard</u> <u>deviation</u>	<u>Min</u>	<u>Max</u>	<u>Range</u>
Pb%	6.655	5.31	4.61669	0.72	15.4	14.68
Zn%	6.7195	8.38	4.366711	0.65	17.92	17.27
Pb+Zn%	15.2345	13.62	7.947177	2.75	30.25	27.5

Length of channel average: 1.685

ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΩΝ

	<u>SAMPLE</u>	<u>LENGTH OF CHANNEL (m)</u>	<u>Pb %</u>	<u>Zn %</u>	<u>Pb+Zn %</u>	<u>ΔΙΑΦΟΡΑ %</u>
<u>ΑΓΓΛΟΙ</u>	17	107	2.35	4.72	7.07	x
	18	50.8	3.11	11.35	14.46	x
<u>MEDITERRANEAN</u>	17	107	1.93	2.75	4.68	-33.8
	18	64	5.46	6.53	11.99	-17.1
<u>ΙΝΣΤ. ΓΕΩΛ. ΚΑΙ ΕΡΕΥ.ΥΠΕΔ.</u>	17	107	1.41	1.85	3.26	-53.9
	18	64	7.62	6.86	14.51	0.34

- Από όλες τις τιμές που υπάρχουν:

```
> summary(charis)
      length      pb      zn      pb_zn      id
Min.   : 0.100  Min.   : 0.000  Min.   : 0.000  Min.   : 0.000  Min.   : 1.0
1st Qu.: 1.260  1st Qu.: 0.960  1st Qu.: 0.860  1st Qu.: 2.772  1st Qu.:106.2
Median : 1.570  Median : 2.865  Median : 3.960  Median : 7.925  Median :211.5
Mean   : 2.646  Mean   : 6.053  Mean   : 6.137  Mean   :12.022  Mean   :211.5
3rd Qu.: 2.080  3rd Qu.: 8.525  3rd Qu.: 8.805  3rd Qu.:17.762  3rd Qu.:316.8
Max.   :107.000  Max.   :44.800  Max.   :38.520  Max.   :60.060  Max.   :422.0
NA's   : 45.000  NA's   : 4.000  NA's   :11.000  NA's   :10.000
> |
```

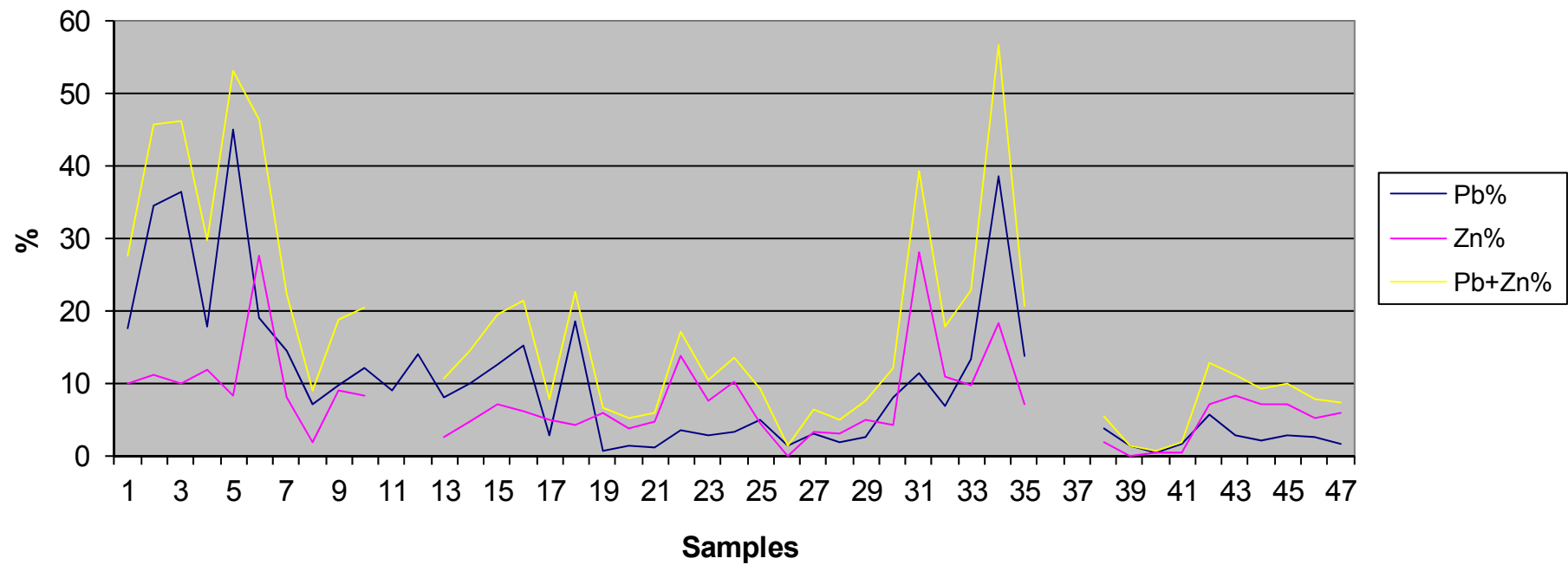
Όπου: Median= Διάμεσος.

Mode= Επικρατούσα τιμή.

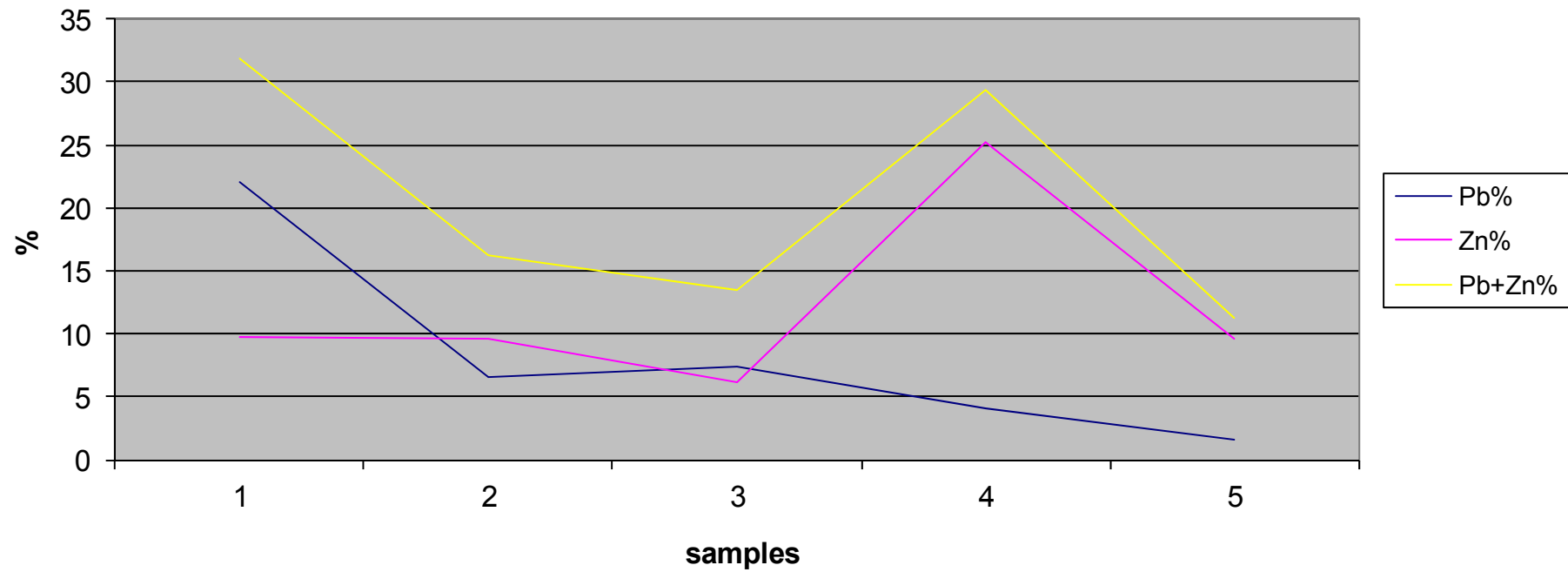
First moment or Mean or Average= Αριθμητικός μέσος ή μέση τιμή.

NA'S= Τιμές που απουσιάζουν.

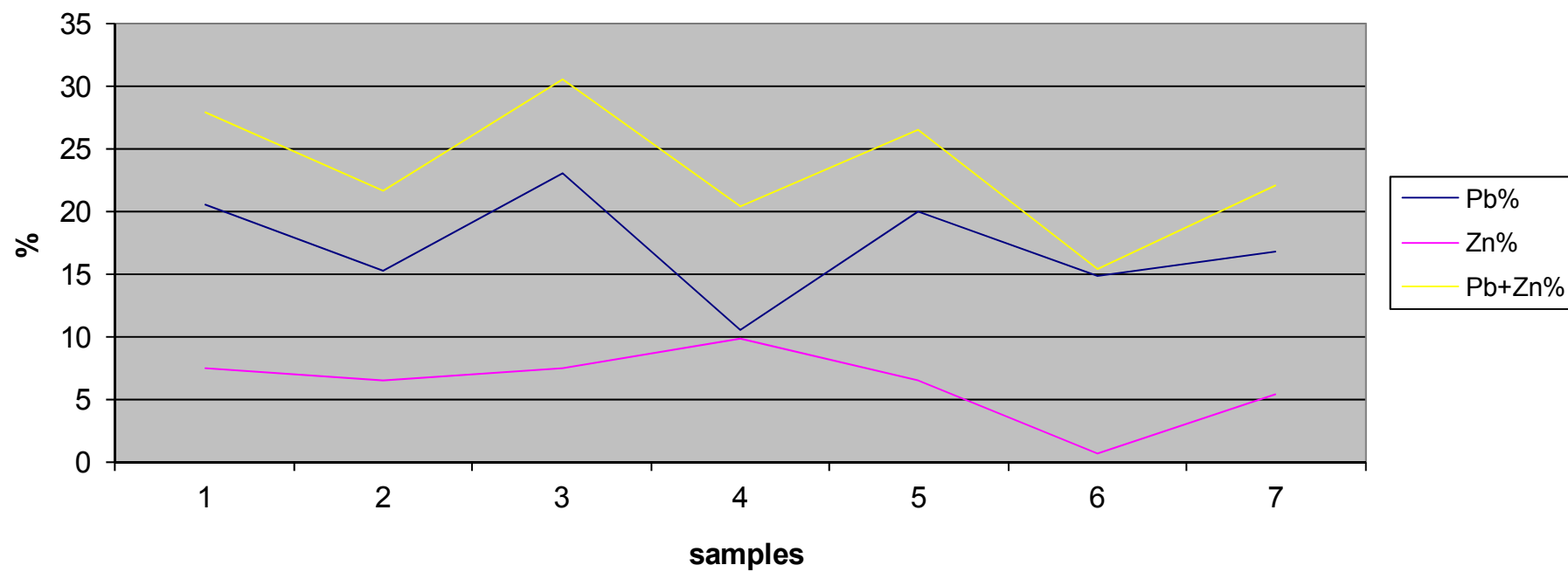
Δειγμ. Αγγλων - 2ον πάτωμα - Bloc 1 and 2



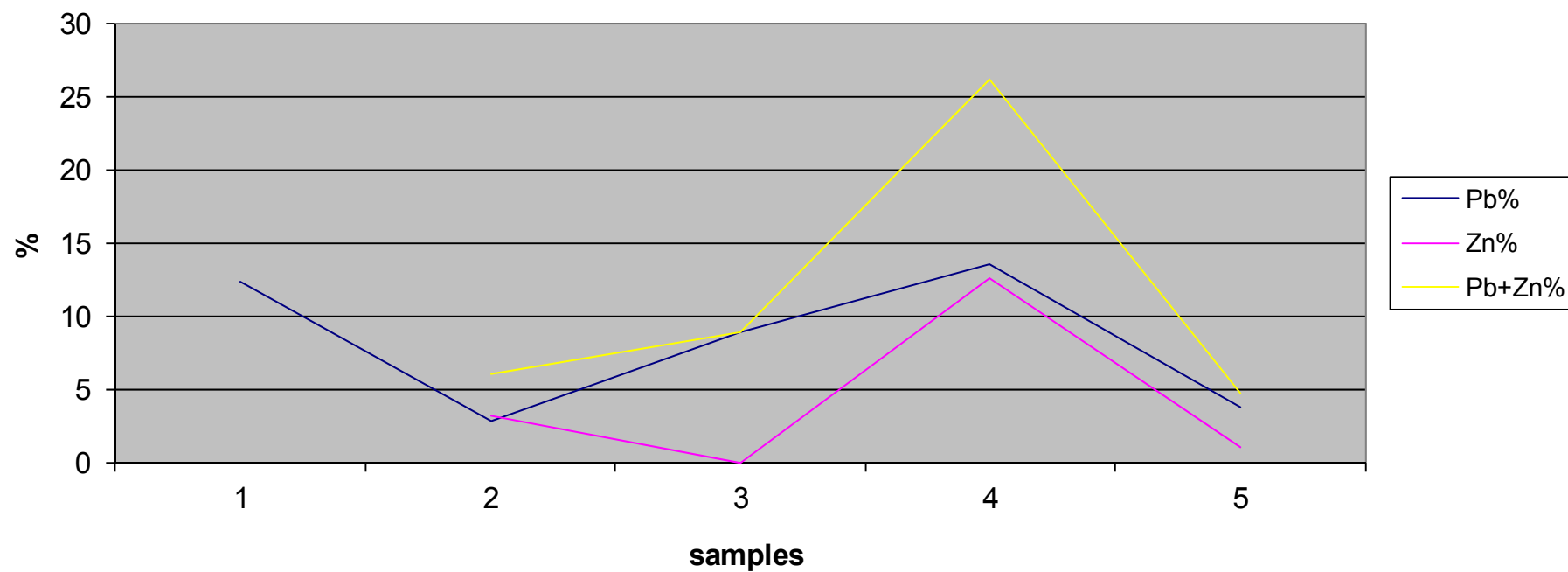
Δειγμ. Αγγλων- 2ον πάτωμα - Βόρειον Τμήμα μεταξύ 57-72m



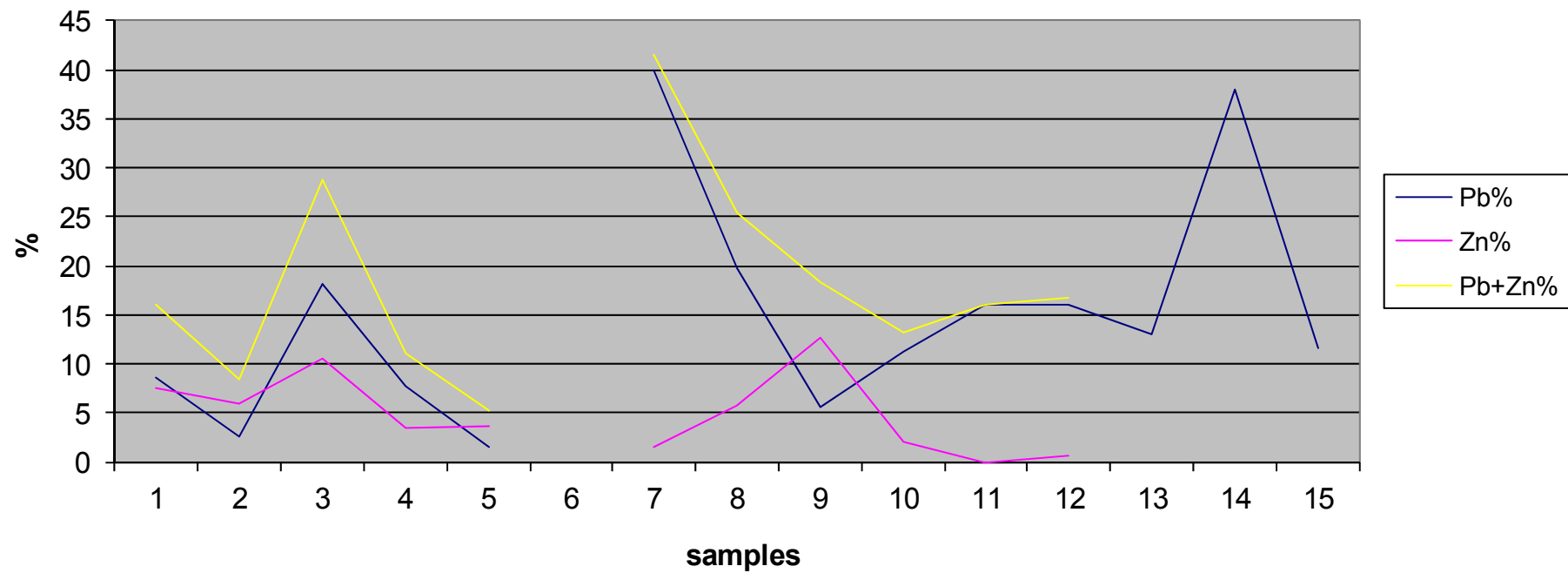
Δειγμ.Αγγλων - Νότιον Τμήμα - Ανατολικός Κλάδος



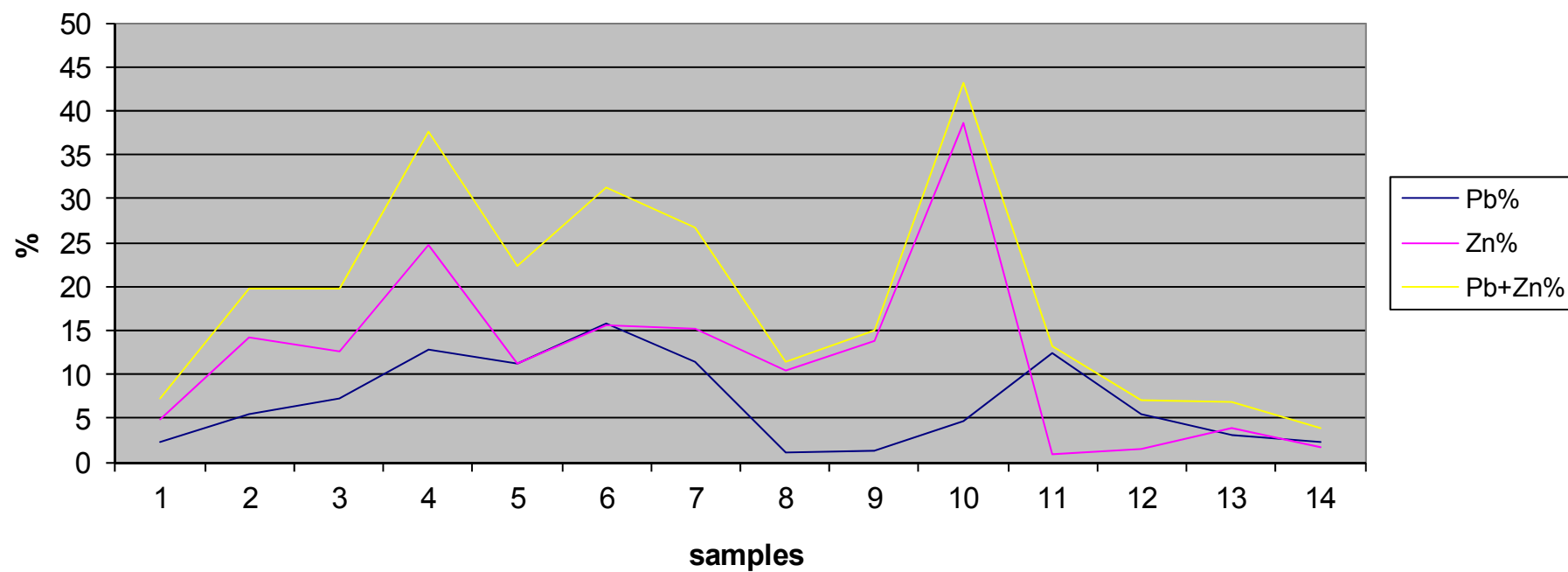
Δειγμ. Αγγλων - Νότιον Τμήμα - Δυτικός Κλάδος



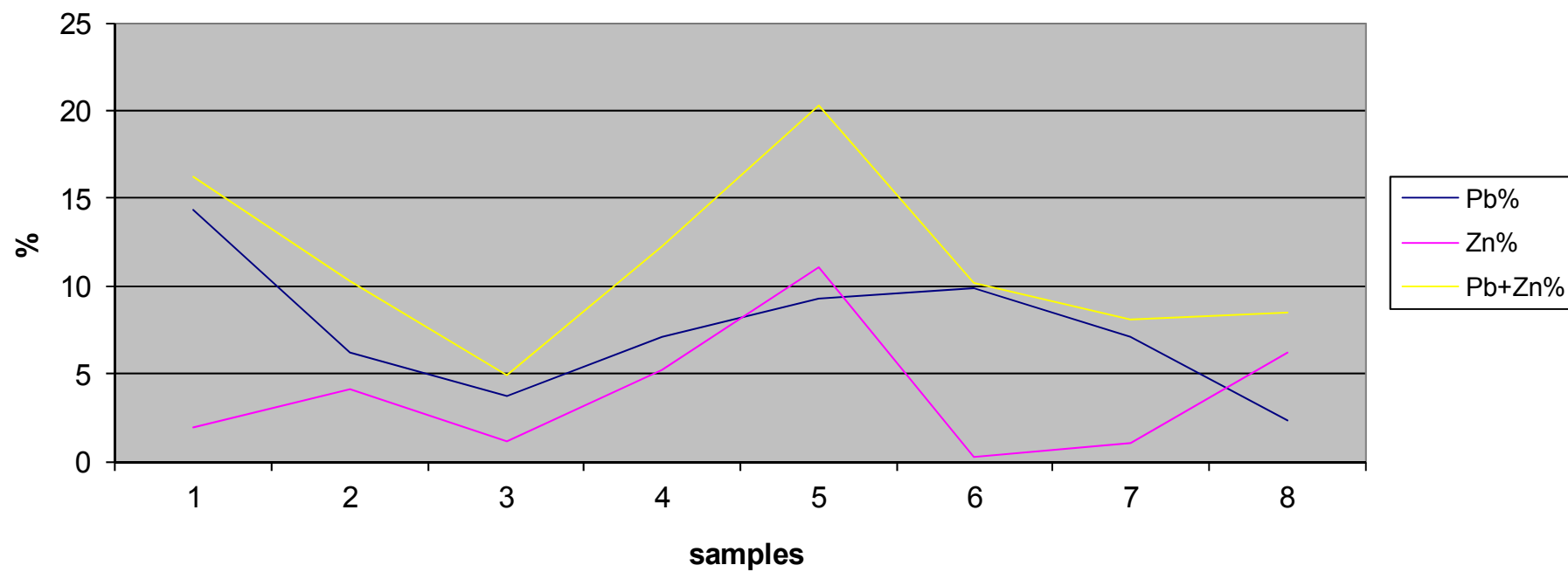
Δειγμ. Αγγλων - 3ον πάτωμα - Ανατολική φλέβα - Βλος 3



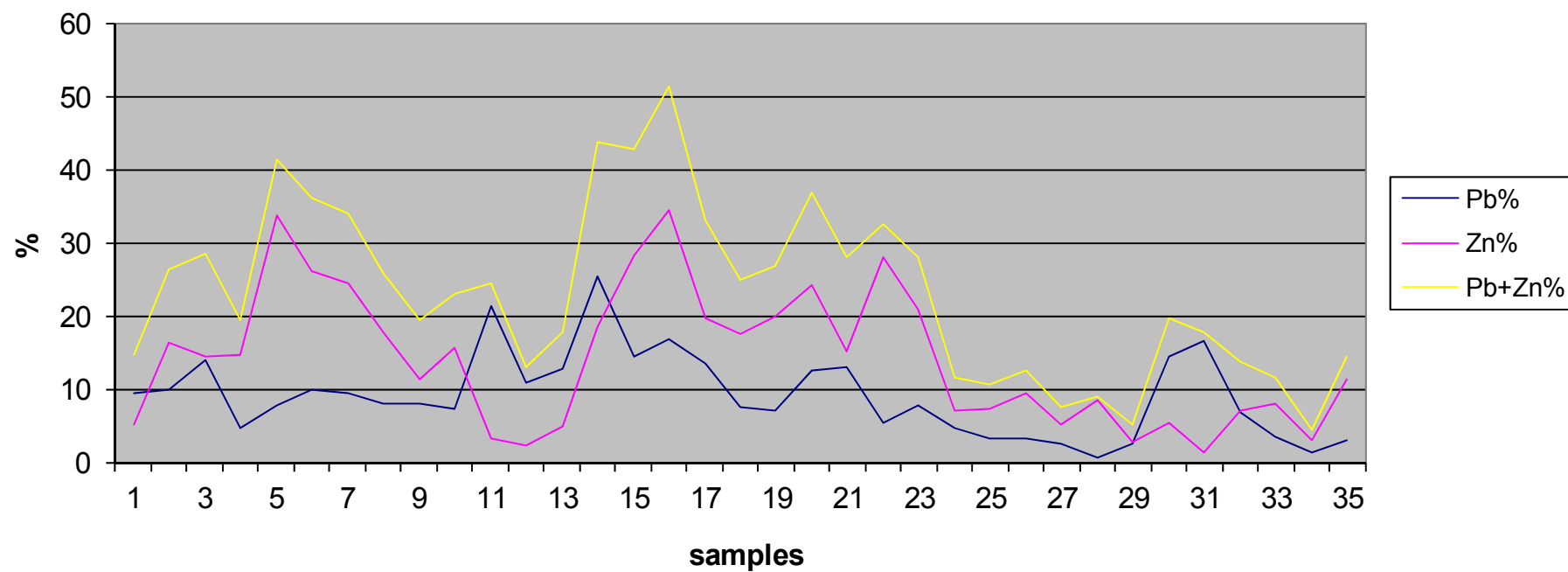
Δειγμ.Αγγλων - 3ον πάτωμα - Ανατολική φλέβα - bloc 4



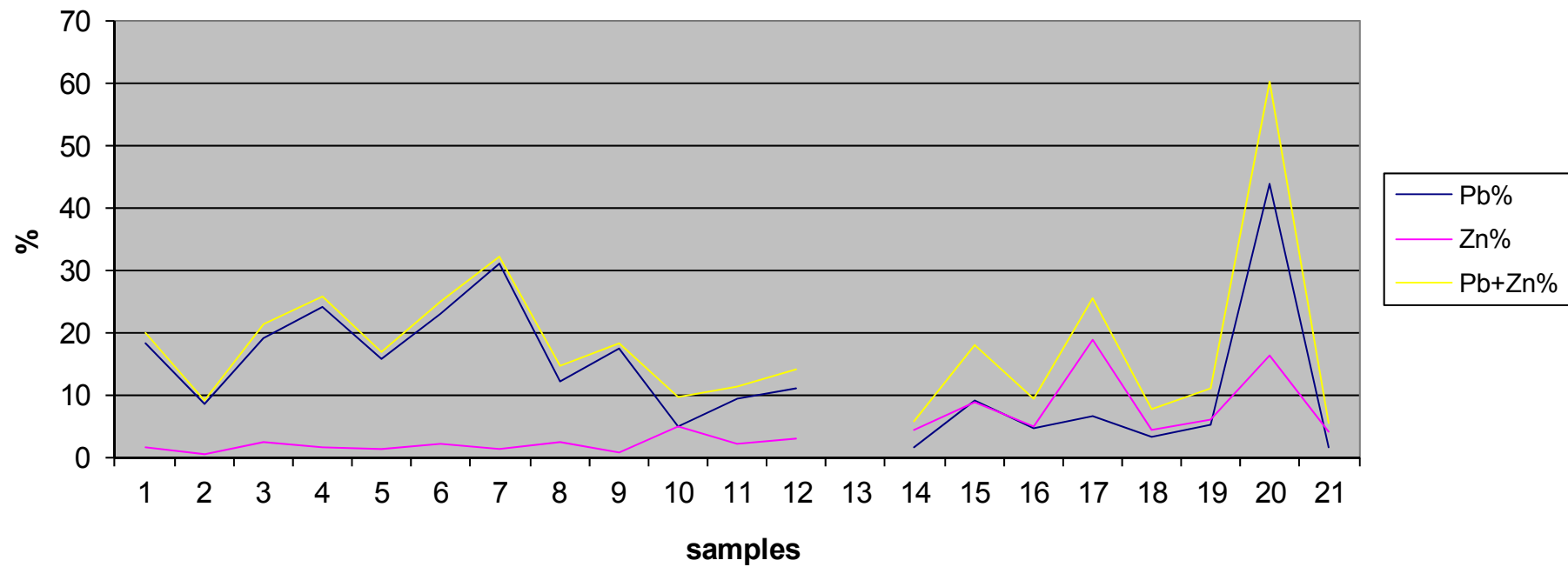
Δειγμ.Αγγλων - 3ον πάτωμα - Ανατολική φλέβα - bloc 5



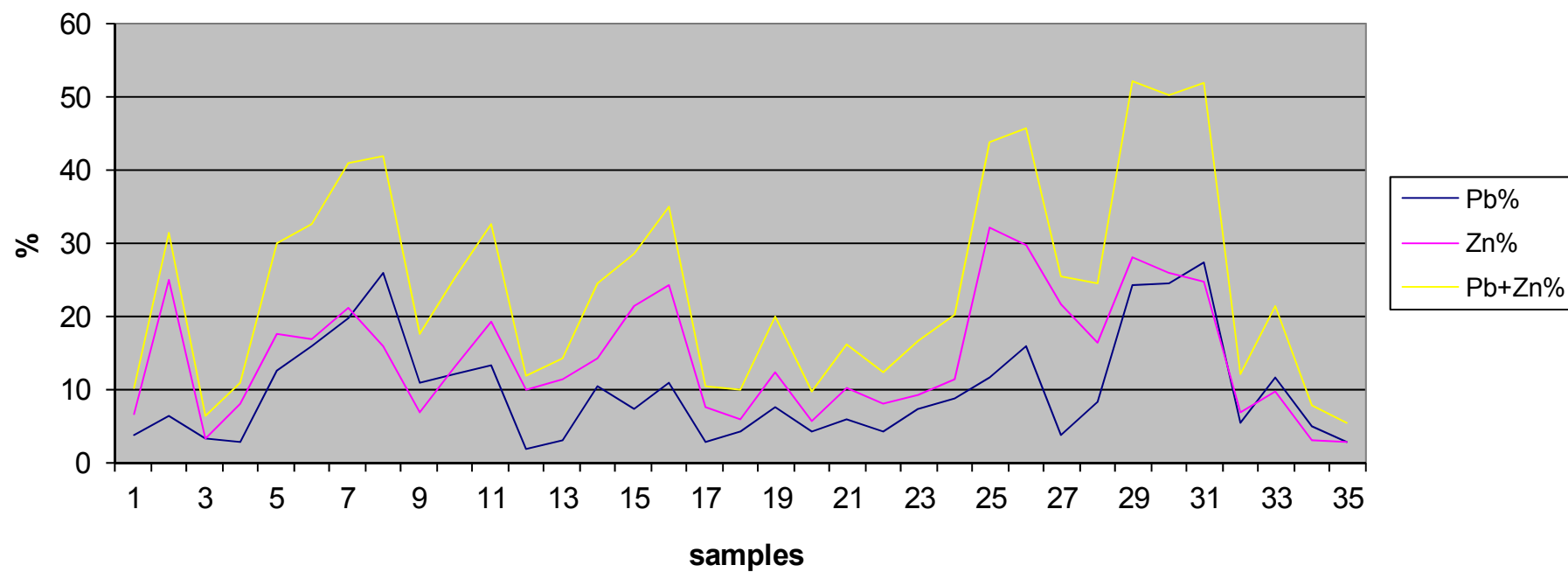
Δειγμ.Αγγλων - 3ον πάτωμα - Ανατολική φλέβα - Bloc 6



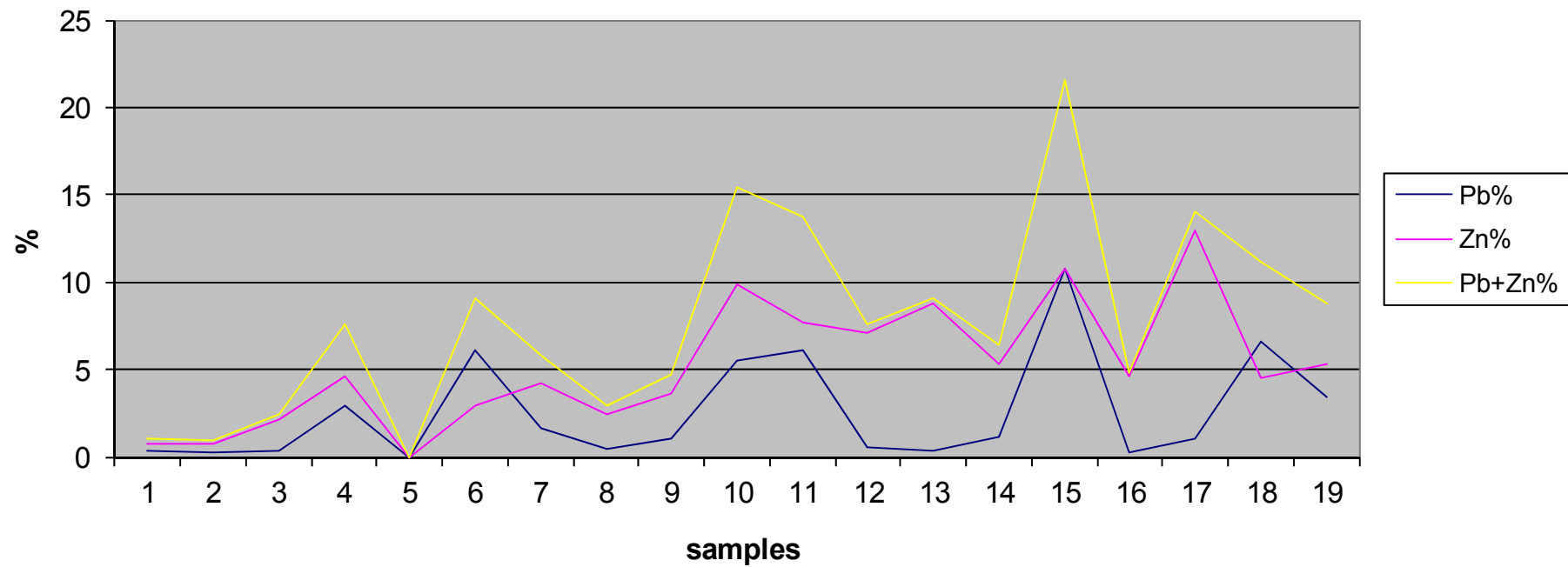
Δειγμ. Αγγλων - 3ον πάτωμα - Ανατολική φλέβα - Βλος 7

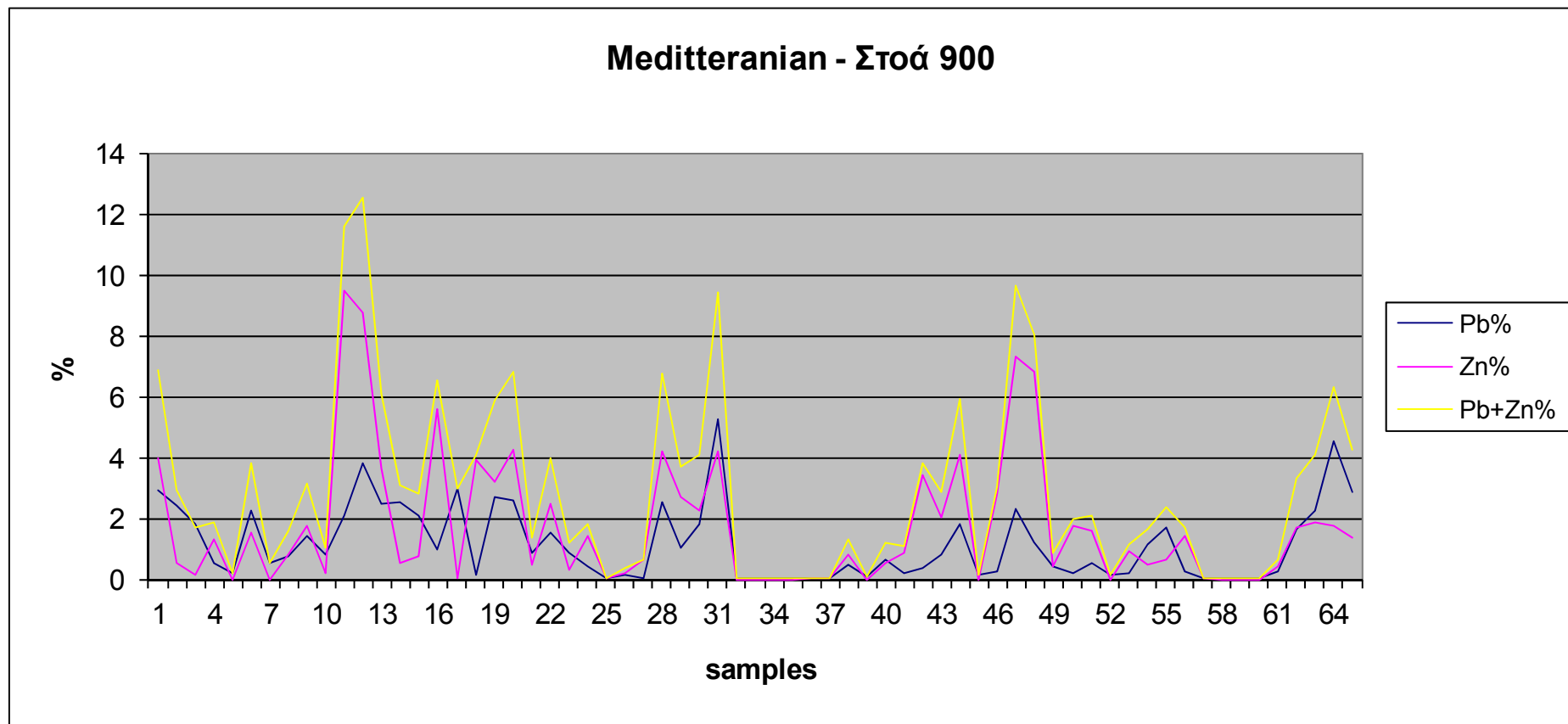


Δειγμ. Αγγλων - 3ον πάτωμα - Δυτική Φλέβα - Bloc 10

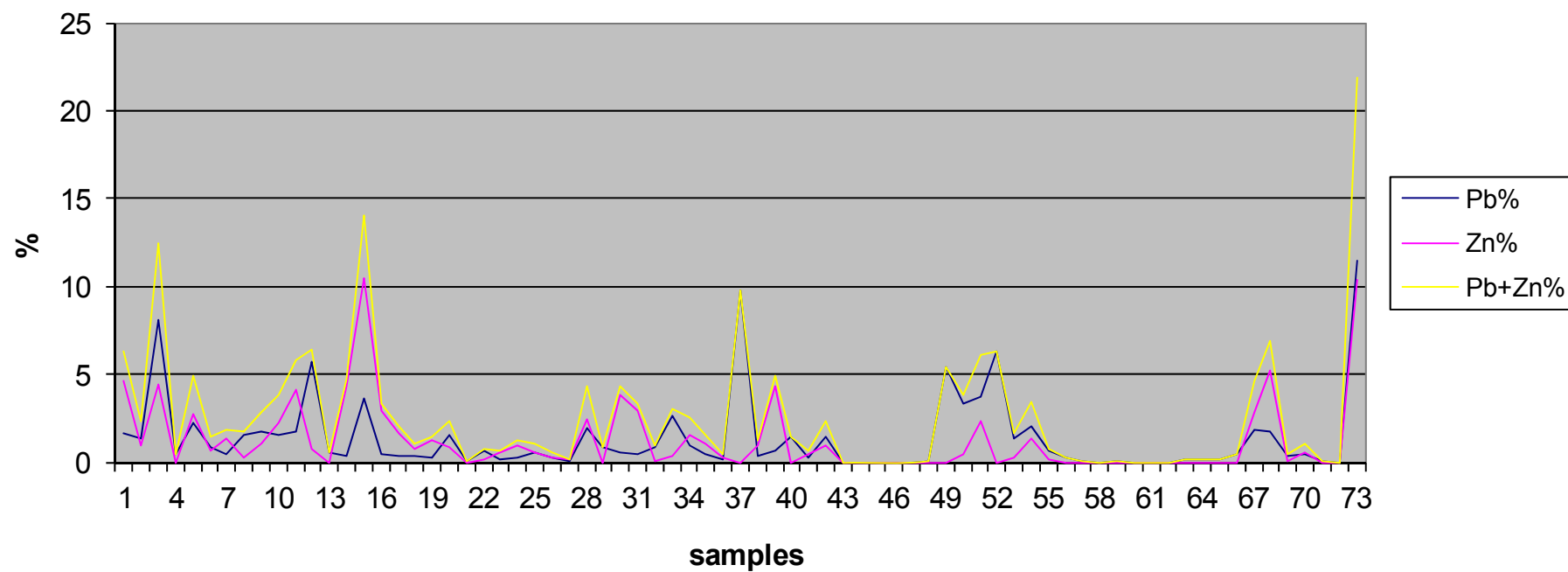


Mediterranean - Στοά Κεντρική

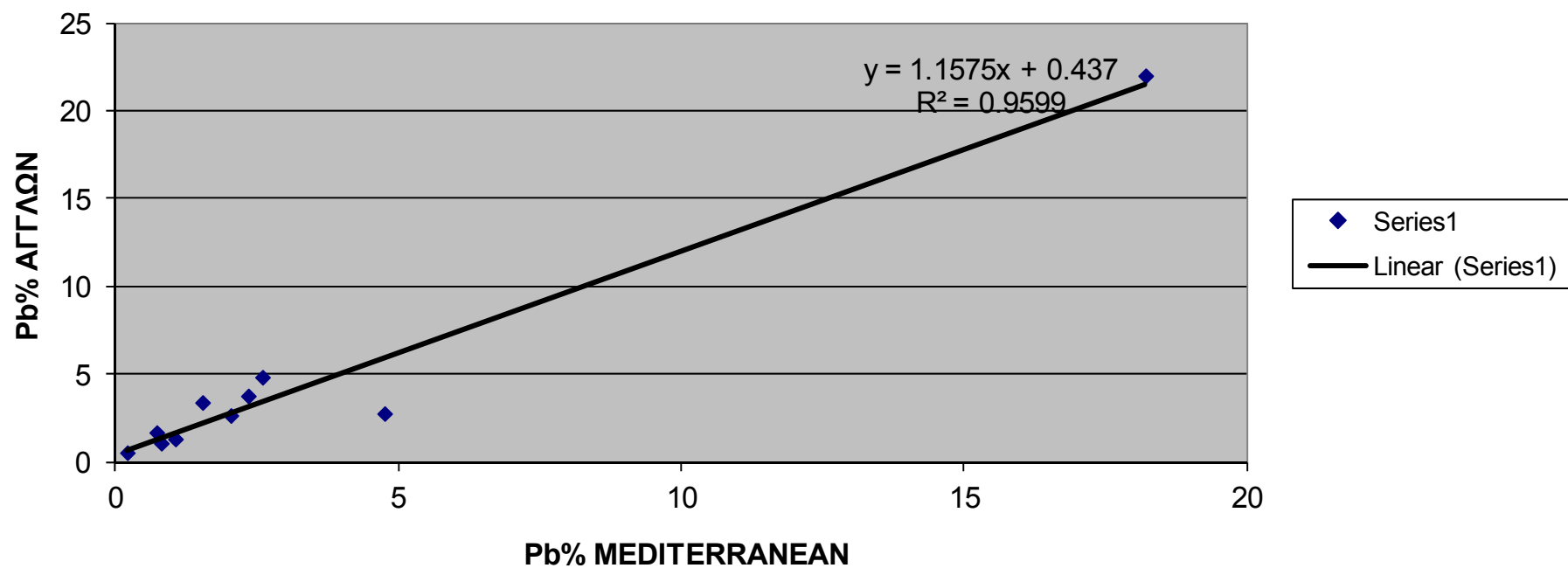




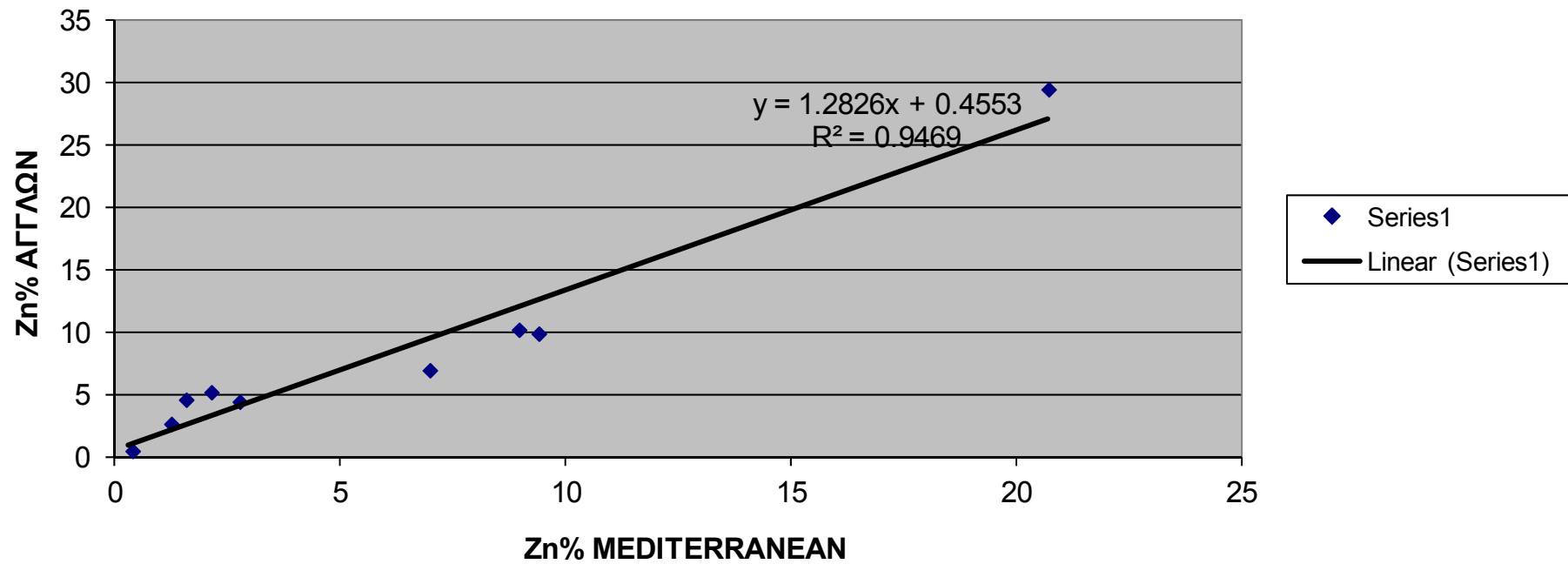
Mediterranian - Στοά Αγ. Φίλιππος - 2ον πάτωμα



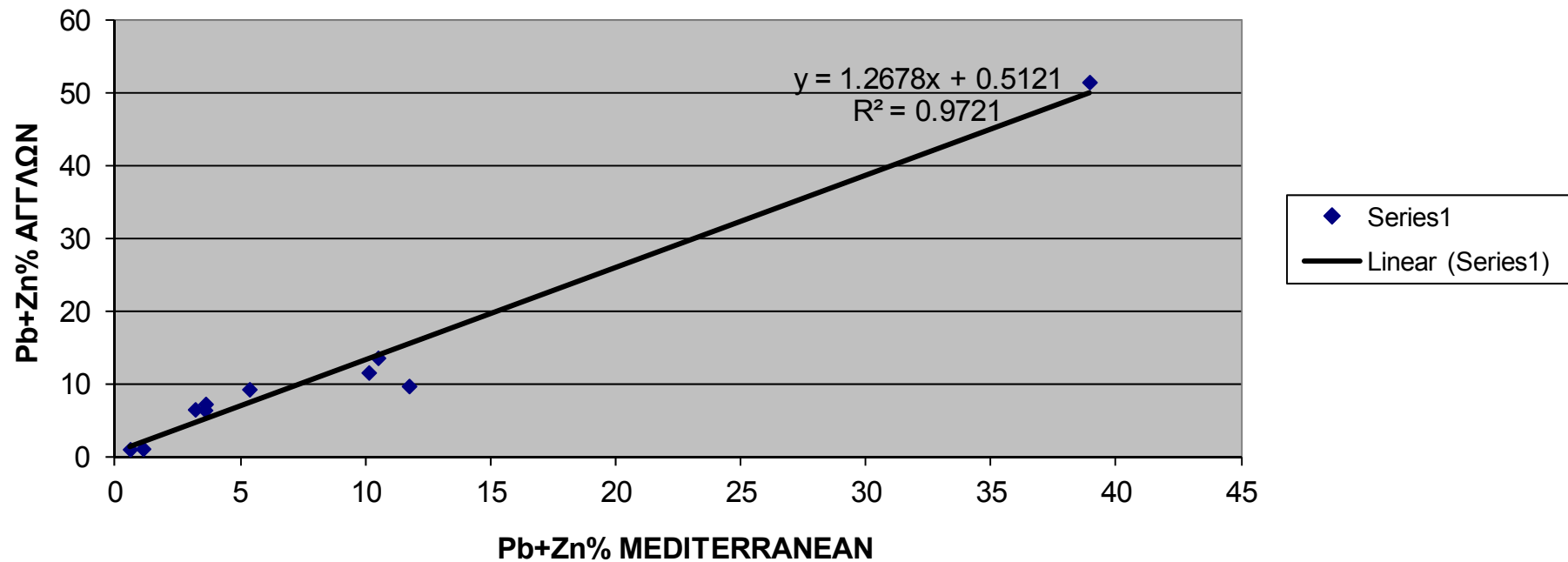
Δειγματοληψία Ελέγχου - 2ον Πάτωμα



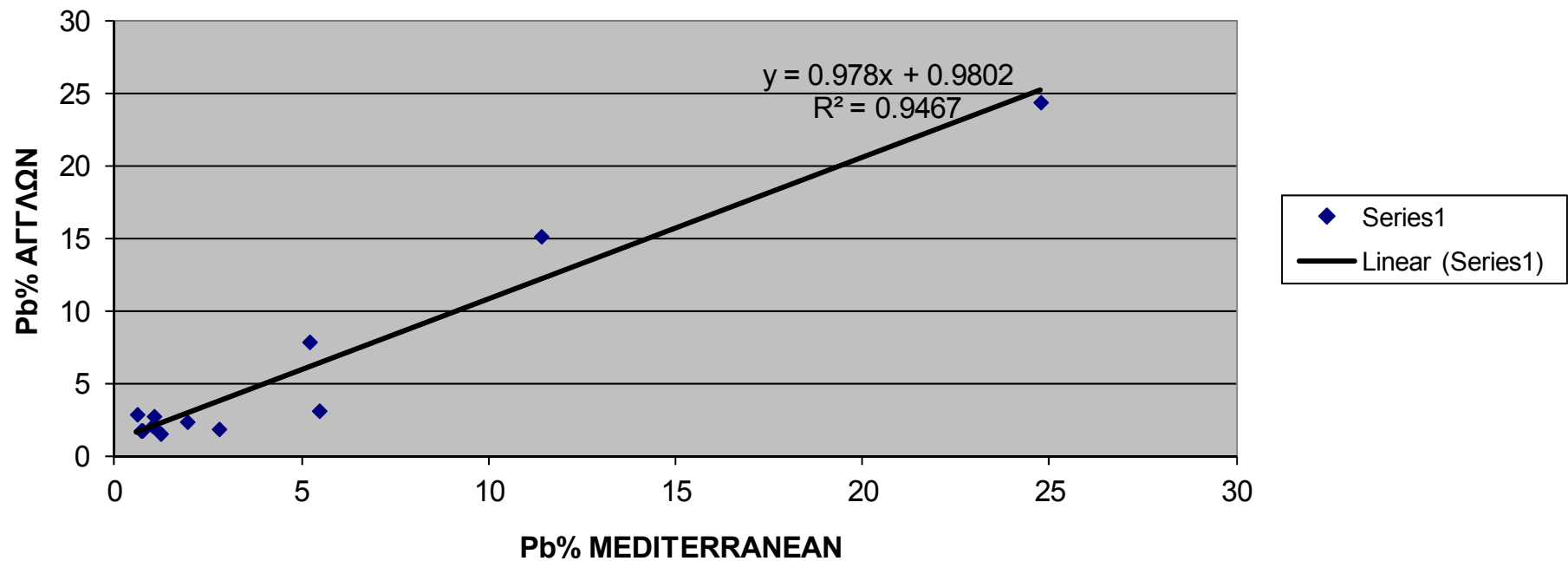
Δειγματοληψια Ελέγχου - 2ον Πάτωμα



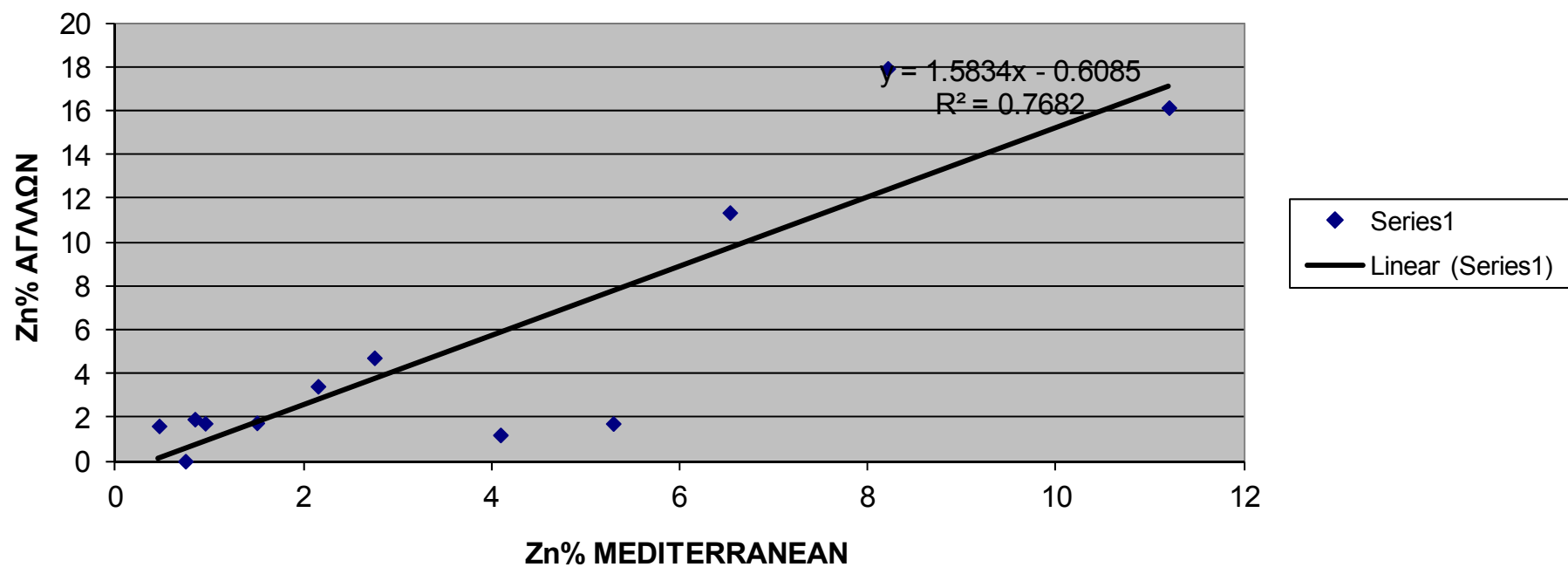
Δειγματοληψία Ελέγχου - 2ον Πάτωμα

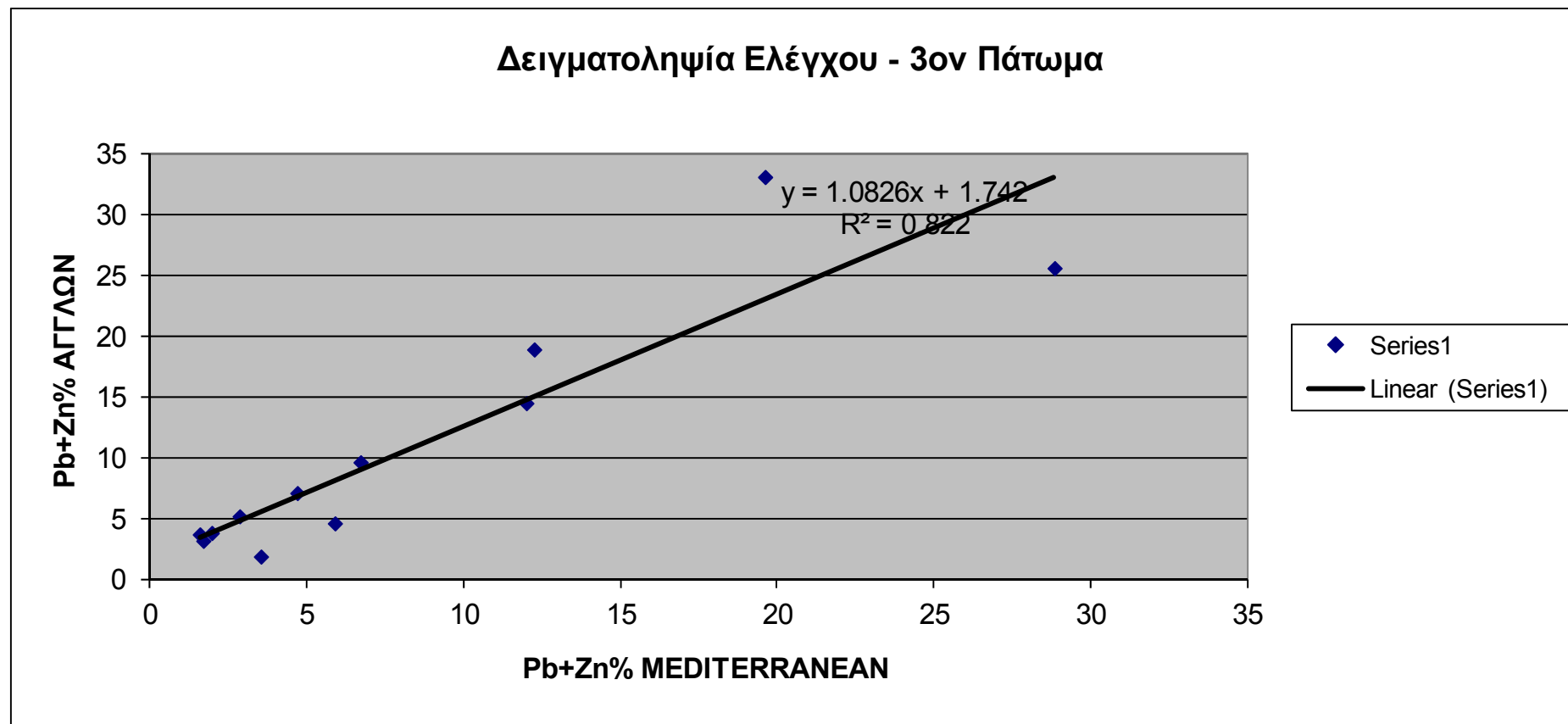


Δειγματοληψία Ελέγχου - 3ον Πάτωμα



Δειγματοληψία Ελέγχου - 3ον Πάτωμα





$$y=ax+b$$

Το a είναι η γωνία κλίσης της γραμμικής εξίσωσης και αποτελεί τον συντελεστή συσχέτισης των δύο μεταβλητών.

Το R^2 παρουσιάζει σε ποιο ποσοστό το γραμμικό μας μοντέλο ακουμπάει την πραγματικότητα . Πχ. Στην προκειμένη γραφική βλέπουμε ότι το γραμμικό μας μοντέλο προσομοιάζει την πραγματικότητα κατά 82% της συνολικής μεταβλητότητας.

Δειγματοληψία ΙΓΕΥ

