



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



ΙΩΑΝΝΗΣ Σ. ΤΣΑΚΙΡΗΣ
ΑΕΜ 5687

ΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ ΣΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ ΑΠΟ ΤΗΝ ΕΚΜΕΤΑΛΛΕΥΣΗ ΤΩΝ
ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΡΩΤΩΝ ΥΛΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ



ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ
2022





ΙΩΑΝΝΗΣ Σ. ΤΣΑΚΙΡΗΣ

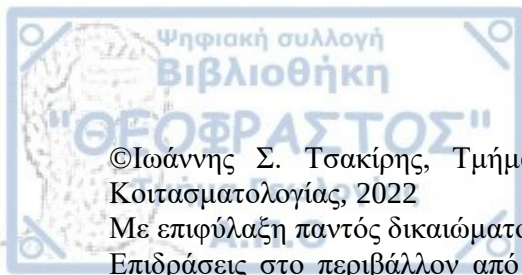
ΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ ΣΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ ΑΠΟ ΤΗΝ ΕΚΜΕΤΑΛΛΕΥΣΗ ΤΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ
ΠΡΩΤΩΝ ΥΛΩΝ

Υποβλήθηκε στο Τμήμα Γεωλογίας
Τομέας Ορυκτολογίας - Πετρολογίας - Κοιτασματολογίας

Επιβλέπων Καθηγητής

Βασίλειος Μέλφος, Καθηγητής

©Ιωάννης Σ. Τσακίρης, 2022
Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος. All right reserved.



©Ιωάννης Σ. Τσακίρης, Τμήμα Γεωλογίας Α.Π.Θ., Τομέας Ορυκτολογίας, Πετρολογίας, Κοιτασματολογίας, 2022
Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος.
Επιδράσεις στο περιβάλλον από την εκμετάλλευση των ορυκτών πρώτων υλών- *Διπλωματική Εργασία*

© Ioannis S. Tsakiris, School of Geology, Department of Mineralogy, Petrology, Economic Geology, 2022
All rights reserved.
Environmental effects from the mineral raw materials exploitation - *Bachelor Thesis*

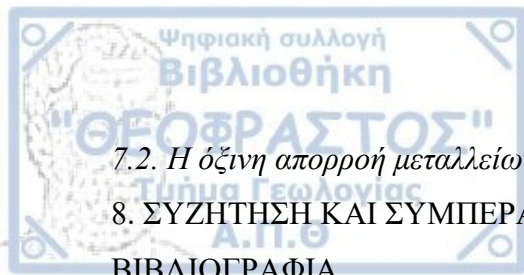
Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για σκοπό μη κερδοσκοπικό, εκπαιδευτικής ή ερευνητικής φύσης, υπό την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης και να διατηρείται 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 το συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευτεί ότι εκφράζουν τις επίσημες θέσεις του Α.Π.Θ.



Περιεχόμενα

ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	1
ABSTRACT.....	2
ΠΡΟΛΟΓΟΣ.....	3
1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	4
2. Υπαίθρια κοιτάσματα μεταλλευμάτων και επιδράσεις στο ευρύτερο περιβάλλον	7
2.1 Γενικά για τη διαδικασία εξόρυξης	7
2.2 Σχεδιασμός απορριμματοφόρων τελμάτων και τεχνικές απόθεσης.....	9
2.3 Όξινη απορροή μεταλλείων	10
2.3.1 Οξείδωση των σουλφιδίων	10
2.3.2 Οξείδωση των τελμάτων μεταλλευτικών αποβλήτων	13
3. Υπόγεια κοιτάσματα και επιδράσεις στο επιφανειακό περιβάλλον από την εκμετάλλευσή τους	14
3.1. Γενικά για τα υπόγεια κοιτάσματα	14
3.2. Οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις της επιφανειακής καθίζησης και της παραμόρφωσης των πρανών εξαιτίας των υπόγειων εξορύξεων.....	17
4. Η διασπορά βαρέων μετάλλων και η ρύπανση του ευρύτερου περιβάλλοντος στα μεταλλεία χρυσού	19
4.1. Η εξαγωγή και επεξεργασία του χρυσού (Au)	20
4.2 Τα χαρακτηριστικά των απορριμμάτων των μεταλλείων χρυσού	22
4.3. Η περιβαλλοντική ρύπανση από τα απορρίμματα των ορυχείων χρυσού	23
5. Το περιβαλλοντικό πρόβλημα στη Κίρκη, Θράκη, Βορειοδυτική Ελλάδα	26
5.1 Λίγα λόγια για την ιστορία και τη τοποθεσία του μεταλλείου	26
5.2. Οι λεκάνες απόθεσης απορριμμάτων και οι συγκεντρώσεις ορυκτών που έχουν επίδραση στο περιβάλλον	28
5.3. Η περιβαλλοντική επιβάρυνση της περιοχής γύρω από το εργοστάσιο επίπλευσης καθώς και στα ιζήματα του ποταμού της Ειρήνης	30
6. Η περιβαλλοντική ρύπανση στο Λαύριο και την ευρύτερη περιοχή της Λαυρεωτικής χερσονήσου.....	32
6.1. Η μεταλλευτική ιστορία της περιοχής.....	32
6.2. Ο διαχωρισμός των μεταλλευτικών αποβλήτων και η περιβαλλοντική τους επίδραση.....	33
7. Η ρύπανση των υδάτων στα κατάντη ενός μεταλλείου χαλκού στα Apuseni Mountains της Ρουμανίας.....	36
7.1. Λίγα λόγια για τη περιοχή μελέτης και την ιστορία αυτής	36



7.2. Η όξινη απορροή μεταλλείων στο κοίτασμα πορφυριτικού χαλκού της <i>Rosia Poieni</i>	38
8. ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΚΑΙ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	40
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	41



ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Επιδράσεις στο περιβάλλον από την εκμετάλλευση των ορυκτών πρώτων υλών

Ιωάννης Τσακίρης

Η παρούσα διπλωματική πτυχιακή εργασία μελετά τις επιδράσεις στο περιβάλλον από την εκμετάλλευση των ορυκτών πρώτων υλών και πιο συγκεκριμένα των μεταλλευμάτων. Εξετάζει τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις των μεταλλευτικών εξορύξεων στα επιφανειακά και υπόγεια νερά, στο έδαφος αλλά και στον αέρα των υπαίθριων και υπόγειων κοιτασμάτων, με τις κυριότερες αυτών, την όξινη απορροή των μεταλλείων αλλά και τη διασπορά τοξικών βαρέων μετάλλων. Δίνει επιπλέον έμφαση στα κοιτάσματα σουλφιδίων, η εκμετάλλευση των οποίων και αποτελεί από τις πιο ρυπογόνες για το περιβάλλον, με χαρακτηριστικά παραδείγματα από τον ελληνικό αλλά και διεθνές χώρο.



ABSTRACT

Environmental effects from the mineral raw materials exploitation

Ioannis Tsakiris

This diploma thesis studies the environmental effects of the mineral raw materials exploitation and more particularly from ores. It examines the mining environmental effects in surface and underground water, soil and air of outdoors and underground deposits, with most crucial of them, the acid ore drainage and heavy metal distribution. It also emphasizes on the sulfide deposits, the exploitation of which constitutes one of the most pollutant for the environment, with characteristic examples from the Greek and international space.



ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Το θέμα της παρούσας πτυχιακής εργασίας μου ανέθεσε ο επιβλέπωντας καθηγητής Βασίλειος Μέλφος, έπειτα από συζήτηση που είχαμε για το ποιο θα ήταν το καταλληλότερο για μένα και τον ευχαριστώ θερμά για την ευκαιρία που μου έδωσε να ασχοληθώ με ένα τόσο ενδιαφέρον εγχώριο αλλά και διεθνές ζήτημα. Είχα την ευκαιρία να δω από μία άλλη οπτική γωνία τις ορυκτές πρώτες ύλες και να αντιληφθώ τις πολύ σοβαρές επιπτώσεις που έχει για το περιβάλλον η εκμετάλλευση αυτών. Επίσης κατάλαβα για το πως και σε ποιον βαθμό σχετίζονται οι ανάγκες και το προσωπικό όφελος των ανθρώπων με το περιβάλλον και ποιες οι συνέπειες για αυτό.

Ιδιαίτερες λοιπόν ευχαριστίες οφείλω και πάλι στον Καθηγητή κ. Βασίλειο Μέλφο, ο οποίος με βοήθησε καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της εργασίας, καθώς και στους γονείς αλλά και τους φίλους μου οι οποίοι ήταν δίπλα μου σε όλα τα εύκολα και δύσκολα που συνάντησα κατά τη διάρκεια της σταδιοδρομίας μου.

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

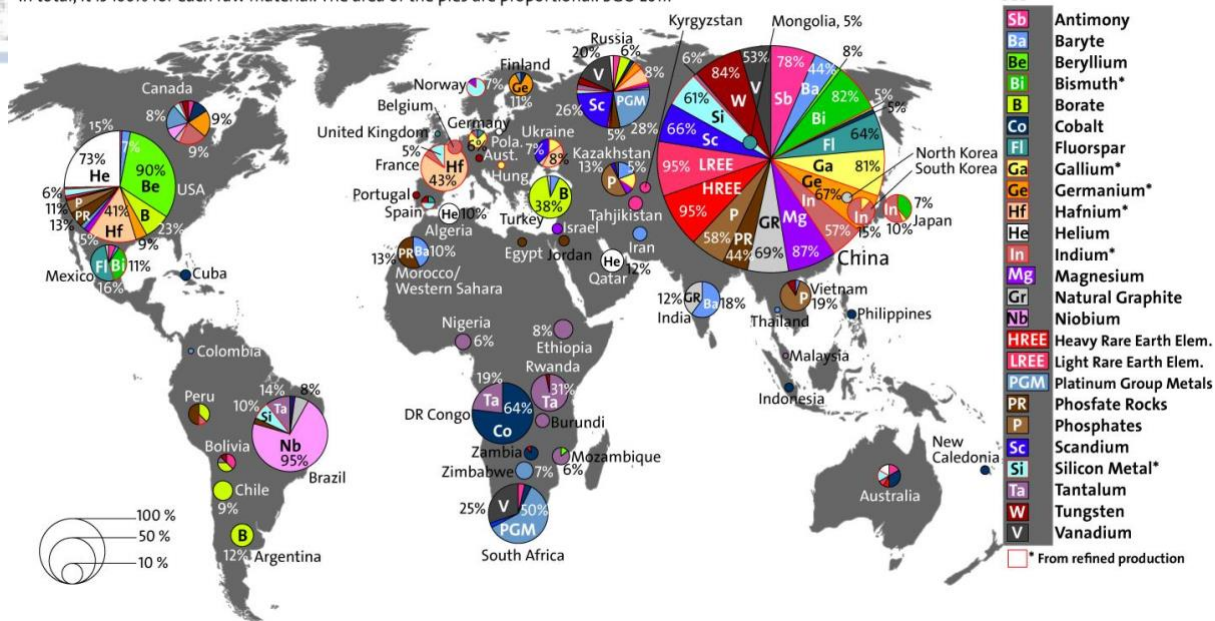
Οι ορυκτές πρώτες ύλες και πιο συγκεκριμένα τα μεταλλεύματα εξάγονται και χρησιμοποιούνται από τον άνθρωπο χιλιάδες χρόνια τώρα. Σήμερα η εκμετάλλευση των μεταλλευμάτων γίνεται σε αλόγιστο βαθμό με αποτέλεσμα να επιβαρύνεται το περιβάλλον με ποικίλους τρόπους. Τι είναι όμως τα μεταλλεύματα; Ως μεταλλεύματα ορίζονται τα μεταλλοφόρα ορυκτά ή ένα συμπύκνωμα μεταλλοφόρων ορυκτών τα οποία είναι αναμειγμένα στο πέτρωμα με το εμπορικά άχρηστο υλικό που στην Αγγλική ορολογία ονομάζεται “gangue” και από τα οποία μπορεί να εξαχθεί υπό συμφέρουσες οικονομικές συνθήκες ένα μέταλλο (Evans 2009). Τα σημαντικότερα οικονομικά μεταλλεύματα παρουσιάζονται στον πίνακα 1. Η εκμετάλλευση μεταλλευμάτων έχει σήμερα εκτός από τοπικό (Σχ. 1) και παγκόσμιο χαρακτήρα (Σχ. 2) καθώς τα μεταλλεύματα που εξορύσσονται χρησιμοποιούνται σε ευρεία κλίμακα στη καθημερινότητα του ανθρώπου.

Element	Native metals, alloys	Sulfides, sulfosalts, arsenides, etc.	Oxides, hydroxides	Silicates, tungstates, carbonates, etc.
Fe		Pyrite FeS_2 Pyrrhotite FeS	Haematite Fe_2O_3 Magnetite Fe_3O_4 Goethite $FeO(OH)$	Siderite $FeCO_3$
Mn			Pyrolusite MnO_2	Rhodochrosite $MnCO_3$
Al			Gibbsite $Al(OH)_3$ Boehmite $AlO(OH)$	
Cr			Chromite $FeCr_2O_4$	
Cu		Chalcopyrite $CuFeS_2$ Bornite Cu_5FeS_4 Chalcocite Cu_2S		
Zn		Sphalerite ZnS		
Ti			Ilmenite $FeTiO_3$ Rutile TiO_2	
Pb		Galena PbS		
Ni		Pentlandite $(Ni,Fe)_9S_8$		
Mg				Magnesite $MgCO_3$
Sn		Stannite Cu_2FeSn_4	Cassiterite SnO_2	
Mo		Molybdenite MoS_2		
U			Uraninite UO_2	Carnotite $K(UO_2)(VO_4) \cdot 1.5H_2O$
Ag	Silver	Ag Argentite Ag_2S		
Au	Gold	Au		
PGEs	Platinum	Pt Sperrylite $PtAs_2$ Laurite RuS_2		

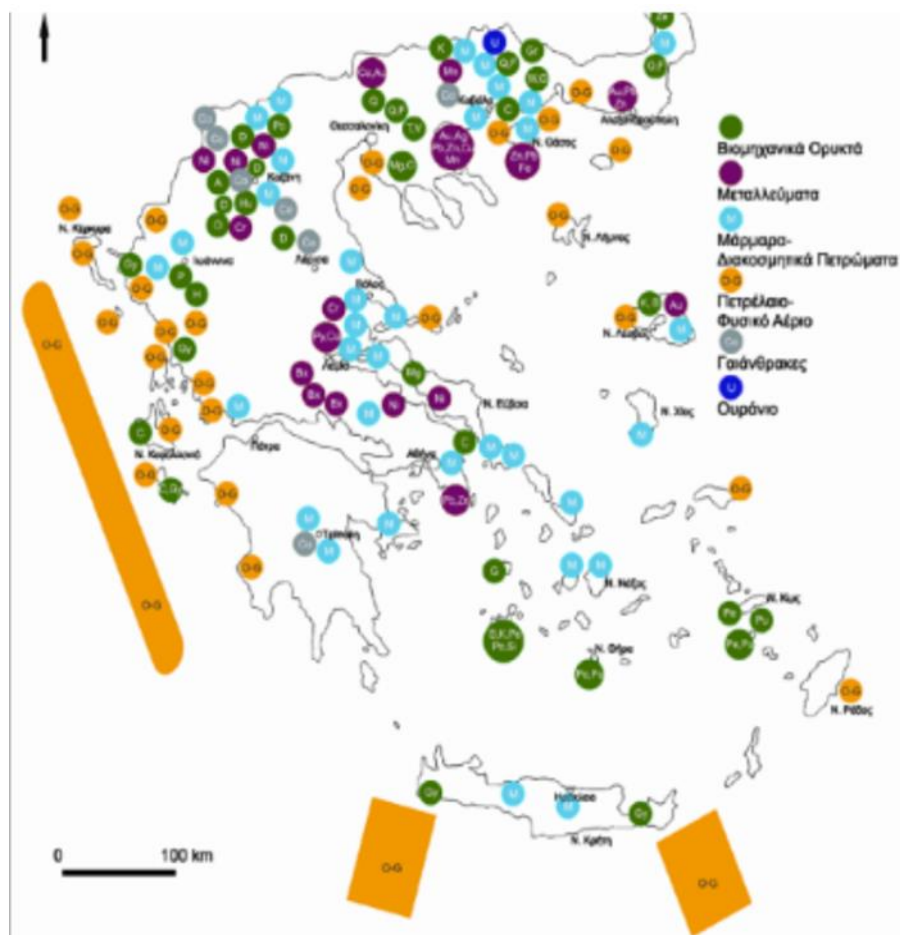
Πιν. 1. Τα συνηθισμένα ορυκτά μεταλλεύματα σημαντικών οικονομικά μετάλλων, ταξινομημένα με ορυκτολογική τάξη. Κάποια μέταλλα εξάγονται σαν ιχνοστοιχεία ορυκτών μεταλλευμάτων των πιο άφθονων μετάλλων π.χ. μία σημαντική πηγή αργύρου είναι ως ιχνοστοιχείο (στερεό διάλυμα) στον γαληνίτη (100-1000 ppm). PGEs είναι τα στοιχεία της ομάδας της πλατίνας (Ridley 2013).

Global Supply of EU Critical Minerals and Metals

The pie charts show the percent distribution of the production of critical metals and minerals. In total, it is 100% for each raw material. The area of the pies are proportional. SGU 2017.



Σχ. 1. Ο παγκόσμιος χάρτης με τα αποθέματα κρίσιμων μετάλλων και ορυκτών (Αρβανιτίδης 2020).



Σχ. 2. Μεταλλευτικοί πόροι της Ελλάδας (Μεταλλεύματα: Ag=Άργυρος, Au=Χρυσός, Bx=Βωξίτης, Cu=Χαλκός, Cr=Χρώμιο, Fe=Σιδηροξείδια, Mn=Μαγγάνιο, Ni=Νικέλιο, Pb=Μόλυβδος, Py=Σιδηροπυρίτης, Zn=Ψευδάργυρος) (Τσιραμπίδης και Φιλιππίδης 2013).

Είναι κοινώς αποδεκτό ότι η εξόρυξη είναι μία δραστηριότητα η οποία από τη φύση της επηρεάζει το φυσικό και το ανθρωπογενές περιβάλλον με πολλούς τρόπους. Η ρύπανση των επιφανειακών και υπόγειων υδάτων από την όξινη απορροή μεταλλείων, η ρύπανση των εδαφών, η επέμβαση στο φυσικό τοπίο, οι εκπομπές σκόνης, η διάβρωση, η καθίζηση κλπ., είναι κάποια από τα σημαντικότερα περιβαλλοντικά ζητήματα που σχετίζονται με την εξόρυξη. Επομένως δεν αποτελεί έκπληξη ότι υπό τα φώτα της αυξανόμενης δημόσιας ανησυχίας για τη προστασία, τη διατήρηση και την αποκατάσταση του περιβάλλοντος, οι τοπικές κοινωνίες είναι δύσπιστες και σε πολλές περιπτώσεις εχθρικές ως προς την ανάπτυξη των εξορύξεων. Είναι ωστόσο βάσιμοι οι λόγοι για τη στάση αυτή. Η εξορυκτική δραστηριότητα έχει πέσει σε ανυποληψία παγκοσμίως, λόγω της περιβαλλοντικής και κοινωνικής επιβάρυνσης που έχει κληροδοτήσει. Εκατοντάδες χιλιάδες εγκαταλελειμμένα μεταλλεία, τα οποία αποτελούν σοβαρούς περιβαλλοντικούς και φυσικούς κινδύνους για την ασφάλεια, βρίσκονται σε δημόσια γη.

Μόνο στις ΗΠΑ υπάρχουν περίπου 557.000 εγκαταλελειμμένες τοποθεσίες ορυχείων (Lyon et al. 1993, Damigos and Kaliampakos 1996). Σε μια αναφορά που προετοιμάστηκε για το γενικό λογιστικό γραφείο (GAO 1996), το κέντρο πολιτικής ορυκτών εκτίμησε ότι το κόστος καθαρισμού όλων αυτών των εγκαταλελειμμένων ορυχείων κυμαίνεται μεταξύ 33 και 72 δισεκατομμυρίων δολαρίων ΗΠΑ. Ένα δεύτερο ζήτημα που εγείρει το δημόσιο άγχος είναι, σε πολλές περιπτώσεις, η αδυναμία των κρατικών ή περιφερειακών αρχών να παρακολουθήσουν και να επιβάλουν την περιβαλλοντική νομοθεσία λόγω δημοσιονομικών περιορισμών, ανεπαρκούς προσωπικού και έλλειψης εξοπλισμού. Η δυσπιστία του κοινού υποστηρίζεται περαιτέρω από την αποτυχία των οικονομικών μηχανισμών να διασφαλίσουν την μεταχείριση της εξορυσσόμενης γης (Damigos and Kaliampakos 1996).

Στις ενότητες που ακολουθούν, θα αναλυθούν λοιπόν οι περιβαλλοντικές επιδράσεις από την εκμετάλλευση των υπόγειων και επιφανειακών μεταλλείων όπως η όξινη απορροή μεταλλείων που συναντάται κυρίως στα κοιτάσματα σουλφιδίων, η ρύπανση των εδαφών κοντά στα μεταλλεία καθώς και η ρύπανση των επιφανειακών και υπόγειων υδάτινων πόρων. Επιπλέον θα δοθούν παραδείγματα περιβαλλοντικών καταστροφών από μεταλλεία στον ελληνικό και τον διεθνές χώρο και θα δοθεί έμφαση στον τρόπο λειτουργίας καθώς και στις περιβαλλοντικές επιπτώσεις των κοιτασμάτων χρυσού.

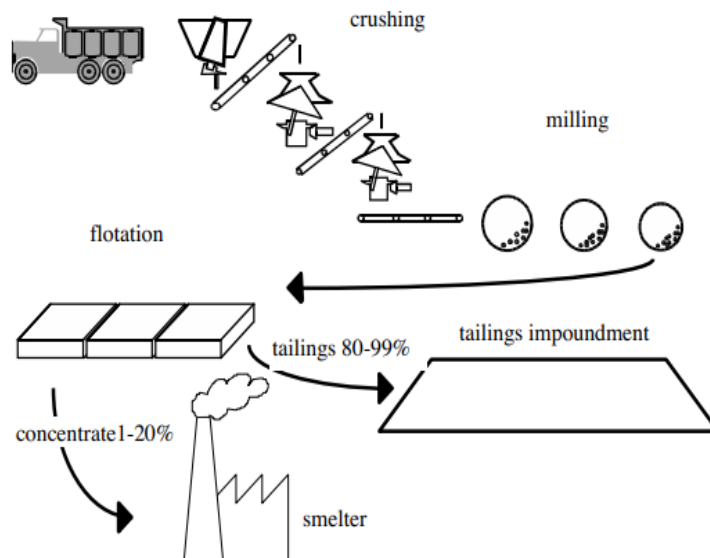
2. Υπαίθρια κοιτάσματα μεταλλευμάτων και επιδράσεις στο ευρύτερο περιβάλλον

2.1 Γενικά για τη διαδικασία εξόρυξης

Μόλις η εξερεύνηση ενός μεταλλεύματος είναι επιτυχής, αρχίζει η εκμετάλλευσή του. Η εξόρυξη μπορεί να πραγματοποιηθεί σε υπαίθρια έκταση ή υπόγεια. Στη συνέχεια το μέταλλευμα μεταφέρεται σε θέσεις απόθεσης ή απευθείας στη διαδικασία άλεσης, όπου η σύνθλιψη και η άλεση μειώνουν το μέγεθος των κόκκων για τη διαδικασία εμπλουτισμού του μεταλλεύματος. Η άλεση του μεταλλεύματος πρέπει να βελτιστοποιηθεί σε σχέση με τα κυκλώματα έκπλυσης, ψησίματος ή πιθανών κυκλωμάτων εμπλουτισμού όπως ο απλός διαχωρισμός, επίπλευση, μαγνητικός διαχωρισμός υψηλής έντασης, βαριά μέσα και άλλα. Η απελευθέρωση του ορυκτού σε αυτή τη διαδικασία καθορίζεται από το μέγεθος κόκκου και την ορυκτολογική πολυπλοκότητα του μεταλλεύματος (Ritcey 1989, Dold 2005)

Τα κυκλώματα επίπλευσης είναι συστήματα κυψελών και βοηθητικού εξοπλισμού διατεταγμένα ώστε να αποδίδουν τα βέλτιστα αποτελέσματα από ένα κοιτάσμα κατά τη δημιουργία συμπυκνώματος μετά από την κατεργασία λείανσης και της επεξεργασίας των αντιδραστηρίων (Σχ. 3). Η επίπλευση αφρού περιλαμβάνει τη συσσώρευση φυσαλίδων αέρα και ορυκτών σωματιδίων σε ένα ρευστό μέσο με επακόλουθη αιώρηση των αδρανών στην επιφάνεια και μεταφορά σε φάση αφρού. Το εάν πραγματοποιείται ή όχι προσκόλληση και συσσώρευση φυσαλίδων καθορίζεται από το βαθμό στον οποίο η επιφάνεια των σωματιδίων βρέχεται από νερό. Όταν μια στερεή επιφάνεια παρουσιάζει μικρή έλξη με το νερό, η επιφάνεια ονομάζεται υδρόφοβη και μία φυσαλίδα αέρα προσκολλάται στην επιφάνεια. Ο άνθρακας και ο μολυβδαινίτης είναι τα πιο σημαντικά υδρόφοβα ορυκτά. Στα σουλφίδια εκτός από τον μολυβδαινίτη και πιθανώς τον αντιμονίτη καθώς και σε μη θειούχα ορυκτά, η απαιτούμενη επιφανειακή κατάσταση για επίπλευση λαμβάνεται από συγκεκριμένα αντιδραστήρια που ονομάζονται συλλέκτες. Επιπρόσθετα, τα σύνθετα μεταλλεύματα απαιτούν και έναν πολύπλοκο συνδυασμό προετοιμασίας, συλλογής και σύνθλιψης που είναι απαραίτητα για τη βέλτιστη εξόρυξη ορυκτών (Weiss 1985, Dold 2005). Μετά την εξόρυξη των ενδιαφερόντων οικονομικά ορυκτών με επίπλευση, το υπολειπόμενο υλικό (στα μεταλλεία χαλκού συνήθως το 95-99% του επεξεργασμένου υλικού) μεταφέρεται με μορφή αιωρήματος σε τέλματα απορριμμάτων για τελική απόθεση. Πρακτικά η ανάκτηση (ορυκτών) στα θειούχα ορυκτά είναι λιγότερο από 100% και η επίπλευση του σιδηροπυρίτη γενικά καταστέλλεται με τη

προσθήκη ασβέστη. Έτσι τα απορρίμματα που προκύπτουν από τα θειούχα μεταλλεύματα περιέχουν ορισμένο ποσοστό σουλφιδίων, κυρίως σιδηροπυρίτη (Dold 2005).



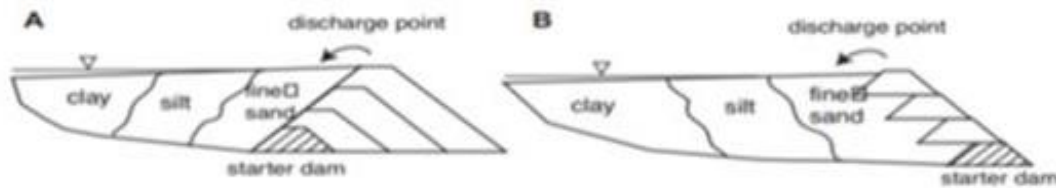
Σχ. 3. Το σκίτσογράφημα ροής του μεταλλεύματος από το ορυχείο, μέσω της σύνθλιψης και της άλεσης, στην επίπλευση. Το συμπύκνωμα εξευγενίζεται στο μεταλλουργείο ενώ το κύριο μέρος του επεξεργασμένου υλικού θα εναποτεθεί σε τέλματα απορριμάτων. Τα απορρίματα και οι αναλογίες των συμπυκνωμάτων ενδέχεται να διαφέρουν από τα δεδομένα ποσοστά (Dold 2005).

2.2 Σχεδιασμός απορριμματοφόρων τελμάτων και τεχνικές απόθεσης

Η πιο οικονομική και πιο συχνά χρησιμοποιούμενη τεχνική απόθεσης των απορριμμάτων, είναι η υγρή απόθεση κοντά στην τοποθεσία του μεταλλείου. Σε αυτή την τεχνική, ένας πολτός νερού-ιζήματος αντλείται σε κοντινές τοπογραφικές κοιλότητες, λίμνες ή λεκάνες απορροής (Robertson 1994, Dold 2005). Άλλες τεχνικές είναι η ημί-ξηρη υποαέρια μέθοδος, η παχύρρευστη εκφόρτιση και η εκφόρτιση σε βαθιά νερά (Ritcey 1989, Dold 2005).

Σε χώρες με έντονο τοπογραφικό ανάγλυφο (π.χ. Χιλή), τα περισσότερα τέλματα απορριμμάτων έχουν σχεδιαστεί σε φράγματα κοιλάδων. Αυτός ο τύπος σχεδίασης παρέχεται με τη τοποθέτηση ενός αναχώματος κατά μήκος της κοιλάδας στο ανώτερο άκρο της απορροής. Οι πιο συνηθισμένες μέθοδοι κατασκευής φραγμάτων είναι στα ανάντη και στα κατόντη της κοιλάδας (Robertson 1984 and 1994, Dold 2005). Στην υγρή μέθοδο απόθεσης, ο πολτός απορριμμάτων παχιάνει 35-40% σε στερεά και εκφορτίζεται είτε από εκφόρτιση σημείου είτε από εκφόρτιση γραμμής. Συχνά ένα σημείο εκφόρτισης μετακινείται περιοδικά. Ως αποτέλεσμα μίας περιοδικής κίνησης ενός σημείου εκφόρτισης και του βαρυμετρικού διαχωρισμού του μεγέθους των κόκκων που συμβαίνει στα απορρίμματα, μπορεί να παρατηρηθεί μία γενική τάση διαχωρισμού του μεγέθους των κόκκων από το χονδρότερο στο λεπτότερο από το σημείο εκφόρτισης των απορριμμάτων έως τη λίμνη (Σχ. 4). Επιπλέον, ανομοιογενής επίστρωση λεπτής άμμου με ιλύ και ορίζοντες αργίλιου καθιστά την υδρολογική κατάσταση στο απορριμματοφόρο υλικό πολύ περίπλοκη. Σε γενικές γραμμές μπορεί να θεωρηθεί ότι οι χονδρότεροι ορίζοντες είναι υπεύθυνοι για την υδατοπερατότητα και ότι είναι συνδεδεμένοι υδροφόροι ορίζοντες. Αυτό πρέπει να λαμβάνεται υπόψη κατά τη δειγματοληψία και τον υπολογισμό του συντελεστή διαπερατότητας. Καθώς οι ορίζοντες έχουν πάχος, από εύρος εκατοστών έως δεκατόμετρων, συχνά, ογκώδη δείγματα παρουσιάζουν πολύ χαμηλούς συντελεστές διαπερατότητας.

Στη περίπτωση της Χιλής, ο συνδυασμός τελμάτων σε φράγματα κοιλάδων που έχουν υψηλή δυναμική ενέργεια, η εξαιρετικά υψηλή σεισμική δραστηριότητα και το γεγονός ότι η χώρα είναι πολύ πλούσια σε εξορυκτικούς πόρους καθιστά τη σταθερότητα της κατασκευής των απορριμματοφόρων φραγμάτων το μεγαλύτερο εμφανές πρόβλημα. Επιπρόσθετα, καθώς το απορριμματοφόρο υλικό είναι γενικά λεπτόκοκκο, διατηρεί εξίσου καλά την υγρασία σε ξηρά κλίματα και η διαδικασία ρευστοποίησης κατά τη διάρκεια μίας σεισμικής δραστηριότητας είναι ένα πολύ σημαντικό ζήτημα (Byrne 1991 and 1997, Dold 2005).



Σχ. 4. Τεχνική απόθεσης στις κατασκευές φραγμάτων απορριμμάτων στα κατάντη (Α) και ανάντη (Β) και ο τελικός διαχωρισμός του μεγέθους κόκκων (Dold, B. 2005).

2.3 Όξινη απορροή μεταλλείων

Τα θειούχα μεταλλευτικά απορρίμματα είναι από τα μεγαλύτερα απόβλητα εξόρυξης στη Γη (Dold 2014, Smulda et al. 2014) και μπορούν να φτάσουν σε εκτάσεις έως 52 km² έχοντας ύψος αρκετών εκατοντάδων μέτρων. Καθώς αυτός ο τύπος αποβλήτων προκύπτει κυρίως από τη διεργασία επίπλευσης των θειούχων ορυκτών, είναι πολύ πιθανό να παράγουν όξινη απορροή μεταλλείων (OAM), το κύριο περιβαλλοντικό πρόβλημα της σύγχρονης μεταλλευτικής βιομηχανίας. Η εναπόθεση αποβλήτων επί της ξηράς έχει πολλά περιβαλλοντικά, κοινωνικο-οικονομικά και γεωτεχνικά προβλήματα σταθερότητας, τα οποία μπορούν να τα καταστήσουν περιοριστικούς παράγοντες παραγωγής στη βιομηχανία εξόρυξης. Τα μεταλλευτικά απορρίμματα απαιτούν μεγάλες εκτάσεις γης και είναι πολύ πιθανόν να προκαλέσουν ρύπανση των υπόγειων και επιφανειακών υδάτων εξαιτίας της διάλυσης των ορυκτών στα στάδια της επεξεργασίας και μετά την επεξεργασία. Η έκπλυση των απορριμμάτων έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση των οξυανιόντων σε διάλυση (π.χ. θειικό, αρσενικό, μολυβδαινικό) κατά την επεξεργασία και τον σχηματισμό OAM μετά την επεξεργασία. Επιπλέον αποτελεί απειλή στα κατάντη σε περίπτωση καταστροφικών αστοχιών στα φράγματα, όπως έχει συμβεί στο παρελθόν (Azam and Li 2010, Dold 2014).

2.3.1 Οξείδωση των σουλφιδίων

Το πρόβλημα της οξείδωσης των σουλφιδίων και η σχετιζόμενη με αυτή παραγωγή όξινης απορροής μεταλλείων (OAM), ή γενικότερα η όξινη απορροή πετρωμάτων (ΟΑΠ), καθώς και οι διεργασίες διάλυσης και καθίζησης των μετάλλων και των ορυκτών, αποτελούν επίκεντρο ερευνών τα τελευταία 50 χρόνια (Sato 1960, Nordstrom 1982, Moses et al. 1987, Blowes et al 1991, Jambor 1994, Dold 2014). Η αρχική ορυκτολογική σύνθεση έχει ισχυρή επίδραση στις

διεργασίες οξείδωσης. Οι ταχύτητες αντίδρασης εμφανίζουν σημαντικές διαφορές ανάλογα με το ποια σουλφίδια οξειδώνονται από τον Fe(III) και τον πιθανό Fe(III) με επικάλυψη OH (Rimstidt et al. 1994, Rimstidt and Vaughan 2003, Huminicki and Rimstidt 2009, Dold 2014).

Κινητικού τύπου πειράματα αποσάθρωσης υποδεικνύουν τη σημασία της σύνθεσης ιχνοστοιχείων για τη σταθερότητα των ατόμων των σουλφιδίων. Εκεί όπου έρχονται σε επαφή μεταξύ τους διαφορετικά σουλφίδια, είναι πιθανό να πραγματοποιηθούν ηλεκτροχημικές διεργασίες και να επηρεάσουν την αντιδραστικότητα των σουλφιδίων (Kwong 1993, Dold 2014). Τα περισσότερα μεταλλεία περιβάλλονται από σωρούς, χωματερές ή τέλματα που περιέχουν κονιορτοποιημένο υλικό ή απόβλητα από τη διεργασία εμπλουτισμού, γνωστά ως απορρίμματα, χωματερές μεταλλευτικών αποβλήτων, σωροί μεταλλεύματος ή χωματερές έκπλυσης. Οι χώροι απόθεσης μεταλλευτικών αποβλήτων περιέχουν γενικά τα υλικά χαμηλής μεταλλευτικής ποιότητας, που εξορύσσονται αλλά δεν αλέθονται. Αυτά τα υλικά μπορούν επίσης να περιέχουν μεγάλες συγκεντρώσεις θειούχων ορυκτών, τα οποία μπορεί να υποστούν οξείδωση δημιουργώντας μία κύρια πηγή μεταλλικής και όξινης ρύπανσης (Dold et al. 2009, Dold 2014).

Το πιο κοινό θειούχο ορυκτό είναι ο σιδηροπυρίτης (FeS_2). Η οξείδωση του σιδηροπυρίτη λαμβάνει χώρα σε διάφορα στάδια, συμπεριλαμβανομένου του σχηματισμού μετα-σταθερών δευτερογενών προϊόντων φερριωδρίτη ($5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), σβερτμανίτη (ανάμεσα σε $\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_6\text{SO}_4$ και $\text{Fe}_{16}\text{O}_{16}(\text{OH})_{10}(\text{SO}_4)_3$), και γκαιτίτη ($\text{FeO}(\text{OH})$) αλλά και του σταθερότερου δευτερογενούς γιαροσίτη ($\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$) και αιματίτη (Fe_2O_3) ανάλογα με τις γεωχημικές συνθήκες (Nordstrom 1982, Jambor 1994, Bigham et al. 1996, Dutrizac and Jambor 2000, Cornell and Schwertmann 2003, Rimstidt and Vaughan 2003, Jertz and Rimstidt 2004, Dold 2014). Η οξείδωση του σιδηροπυρίτη μπορεί να θεωρηθεί ότι λαμβάνει χώρα σε τρία κύρια βήματα: (1) η οξείδωση του θείου, (2) η οξείδωση του υποσιδηρούχου Fe και (3) η υδρόλυση και καθίζηση σύμπλοκων και ορυκτών σιδήρου. Η κινητική της κάθε αντίδρασης εξαρτάται από τις συνθήκες που επικρατούν στα απορρίμματα. Οι ταχύτητες αντίδρασης αυξάνονται σημαντικά από τη μικροβιακή δραστηριότητα (π.χ. *Acidithiobacillus* spp. ή *Leptospirillum* spp).

Η οξείδωση του θείου περιγράφει το πρωταρχικό στάδιο της οξείδωσης του σιδηροπυρίτη με παρουσία ατμοσφαιρικού οξυγόνου. Η οξείδωση το υποσιδηρούχου Fe σε σιδηρούχο Fe επιταχύνεται σημαντικά σε συνθήκες χαμηλού pH από τη μικροβιακή δραστηριότητα, παράγοντας σαν κύριο οξειδωτικό του σιδηροπυρίτη τον σιδηρούχο Fe (Nordstrom et al. 1979, Moses et al. 1987, Ehrlich 1996, Dold 2014). Υπό αβιοτικές συνθήκες ο ρυθμός οξείδωσης του σιδηροπυρίτη σε σιδηρούχο Fe ελέγχεται από το ρυθμό οξείδωσης του υποσιδηρούχου Fe , ο

ο οποίος μειώνεται γρήγορα με παράλληλη μείωση του pH. Με τιμές pH περίπου κάτω του 3, η οξείδωση του σιδηροπυρίτη σε σιδηρούχο Fe είναι περίπου δέκα έως και εκατό φορές ταχύτερη από ότι με οξυγόνο (Ritchie 1994, Dold 2014).

Είναι γνωστό για περισσότερο από 50 χρόνια ότι μικροοργανισμοί όπως ο *Acidithiobacillus ferrooxidans* ή ο *Leptospillum ferrooxidans* αποκτούν ενέργεια οξειδώνοντας στα σουλφίδια τον Fe^{2+} σε Fe^{3+} καταλύοντας την αντίδραση (Bryner et al. 1967, Dold 2014) και αυτό μπορεί να αυξήσει την ταχύτητα της αντίδρασης σε βαθμό μέχρι περίπου 100 φορές πάνω από την αβιοτική οξείδωση (Singer and Stumm 1970, Dold 2014). Πιο πρόσφατα αποτελέσματα δείχνουν ότι μια πολύπλοκη μικροβιακή αποικία είναι υπεύθυνη για την οξείδωση των σουλφιδίων (Ehrlich 1996, Johnson 1998, Norris and Johnson 1998, Johnson 1999 and 2003, Dold 2014). Το αρχικό στάδιο της οξείδωσης του σιδηροπυρίτη δεν απαιτεί λεπτομερή ακολουθία διαφορετικών γεωχημικών αντιδράσεων που κυριαρχούν σε διαφορετικά εύρη τιμών pH (Nordstrom and Southam 1997, Dold 2014). Το *Acidithiobacillus* spp. σχηματίζει νανο-περιβάλλοντα, τα οποία αναπτύσσονται στις επιφάνειες των θειούχων ορυκτών (Mielke et al. 2003, Dold 2004). Αυτά τα νανο-περιβάλλοντα μπορούν να αναπτύξουν λεπτά στρώματα όξινου νερού τα οποία δεν επηρεάζουν το βασικό pH της χημείας του νερού. Με τη βαθμιαία οξείδωση, τα νανο-περιβάλλοντα μπορεί να αλλάξουν σε μικρο-περιβάλλοντα (Dockrey et al. 2014, Dold 2014). Απόδειξη όξινων μικρο-περιβάλλοντων παρουσία σχεδόν ουδέτερου pH για το βασικό νερό μπορεί να συναχθεί από τη παρουσία γιαροσίτη (το ορυκτό αυτό σχηματίζεται σε τιμές pH περίπου ίσες με 2) σε ορισμένους εδαφικούς ορίζοντες όπου το pH του νερού είναι ουδέτερο (Carson et al. 1982, Dold 2014). Σε μικροβιακές αποικίες βιοτίτη με μετρημένο pH, έχουν παρατηρηθεί μικρο-περιβάλλοντα στα όρια των ζωντανών μικροαποικιών. Το pH του διαλύματος μειώθηκε από σχεδόν ουδέτερο στην επιφάνεια του ορυκτού σε τιμές pH 3-4 γύρω από τις μικροαποικίες οι οποίες ζουν σε περιορισμένους χώρους στα εσωτερικώς αποικισμένα επίπεδα διάσπασης (Barker et al. 1998, Dold 2014).

Η διαδικασία της οξείδωσης του σιδηροπυρίτη σχετίζεται με όλα τα θειούχα ορυκτά μόλις αυτά εκτεθούν σε οξειδωτικές συνθήκες (π.χ. χαλκοπυρίτης, βορνίτης, μολυβδαινίτης, αρσеноπυρίτης, εναργίτης, γαληνίτης και σφαλερίτης μεταξύ άλλων). Σε αυτή τη διαδικασία απελευθερώνονται διαφορετικές ποσότητες πρωτονίων και έτσι μέταλλα και άλλα επιβλαβή στοιχεία ή ενώσεις απελευθερώνονται στο περιβάλλον (Dold 2014).

2.3.2 Οξείδωση των τελμάτων μεταλλευτικών αποβλήτων

Σε γενικές γραμμές μπορεί να επισημανθεί, ότι εάν ένα ενεργό τέλμα μεταλλευτικών αποβλήτων παρουσιάζει σημάδια οξείδωσης στη λεκάνη απόθεσης μεταλλευτικών απορριμμάτων κατά τη διάρκεια της λειτουργίας της ή ακόμη σημάδια σχηματισμού ΟΑΜ, τότε μπορούν να υποτεθούν σοβαρά προβλήματα διαχείρισης. Περιληπτικά, τα ενεργά τέλματα μεταλλευτικών αποβλήτων παρουσιάζουν τα εξής περιβαλλοντικά προβλήματα:

1. Αυξημένες συγκεντρώσεις θεικών αλάτων (μεταξύ 1500 και 2000 mg/L), εάν υπάρχει γύψος και/ή ανυδρίτης στην ορυκτολογία του μεταλλεύματος (π.χ. κοιτάσματα πορφυριτικού χαλκού). Οι συγκεντρώσεις των θεικών αλάτων ελέγχονται από την χημική ισορροπία του γύψου. Οι συγκεντρώσεις αυτές επιπλέον μπορούν να αυξηθούν με τη πάροδο του χρόνου στα τέλματα μεταλλευτικών απορριμμάτων ανάλογα με την αυξανόμενη εισροή κύριων κατιόντων από τις διαδικασίες αποσάθρωσης.
2. Εάν τα οξυανιόντα (π.χ. αρσενικό, μολυβδαινικό) σχετίζονται με τα υδροξείδια του τρισθενούς σιδήρου της ορυκτολογίας των βασικών μεταλλευμάτων, τότε είναι πιθανό να απελευθερωθούν στο στάδιο της αλκαλικής επίπλευσης.
3. Κατά το στάδιο της επίπλευσης και της μεταφοράς των απορριμμάτων, η οξείδωση των σουλφιδίων μπορεί να ξεκινήσει αλλά δε θα μπορεί να επηρεάσει δραστικά το γεωχημικό καθεστώς (δηλαδή δεν θα μειωθεί δραματικά το pH). Στα ενεργά τέλματα των μεταλλευτικών απορριμμάτων, όταν αναπτύσσεται μία λεπτή, ακόρεστη ζώνη κατά τη ξηρή περίοδο, η οξείδωση των σουλφιδίων μπορεί να μειώσει τις τιμές του pH και να αυξήσει την απελευθέρωση μετάλλων στο ανώτερο τμήμα των απορριμμάτων.
4. Σε περιπτώσεις όπου τα φράγματα απορριμμάτων κατασκευάζονται από χονδρόκοκκο υλικό, η οξείδωση των σουλφιδίων μπορεί να οδηγήσει στην απελευθέρωση ΟΑΜ από την ακόρεστη περιοχή του φράγματος. Αυτό μπορεί να γίνει ορατό από την καθίζηση σβερτμανίτη και/ή φερρωδρίτη (Dold and Fontbote 2002, Sima et al. 2011, Dold 2014).

5. Η καθίζηση αυτών των υδροξειδίων του τρισθενούς σιδήρου στο πορώδες τμήμα του φράγματος μπορεί να αλλάξει τη διαπερατότητα και έτσι να προκληθούν προβλήματα σταθερότητας για το φράγμα απορριμμάτων (Dold 2014).

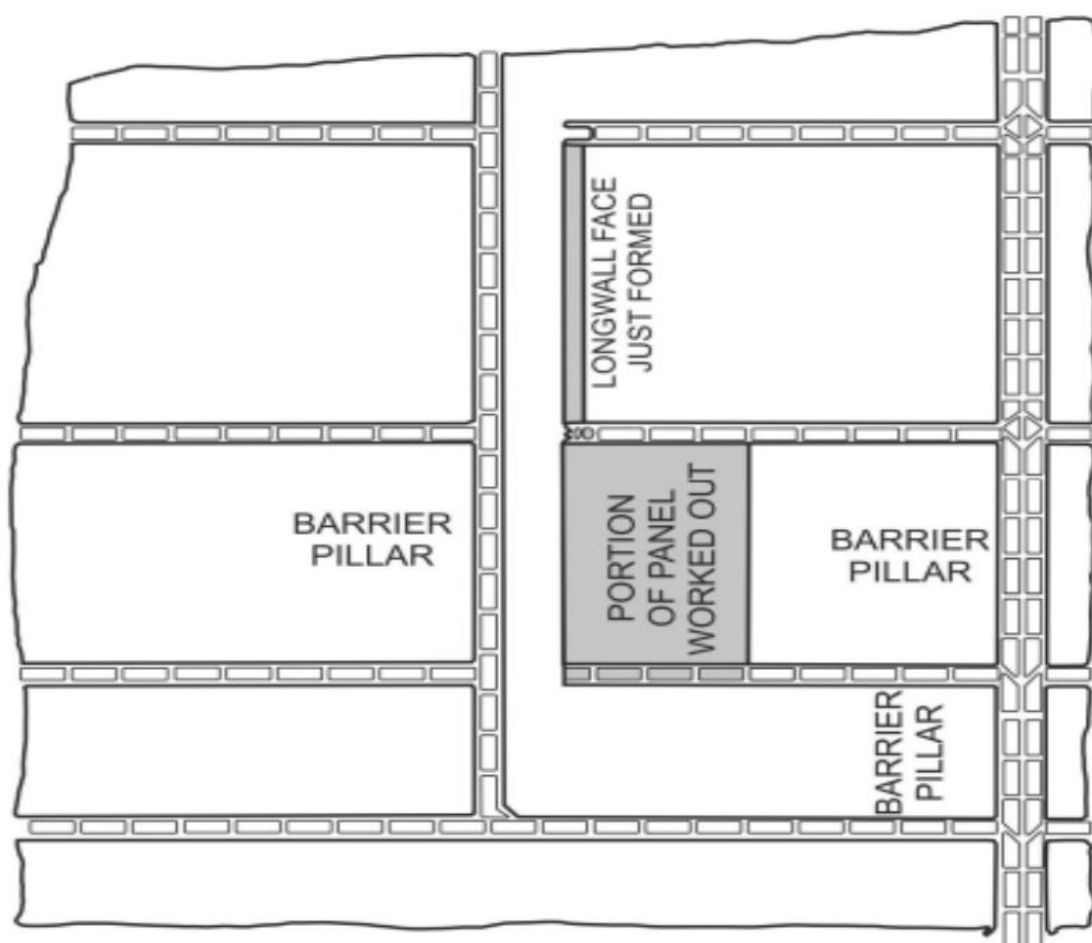
3. Υπόγεια κοιτάσματα και επιδράσεις στο επιφανειακό περιβάλλον από την εκμετάλλευσή τους

3.1. Γενικά για τα υπόγεια κοιτάσματα

Όταν η εξαγωγή ορυκτών ή άλλων γεωυλικών με επιφανειακή εξόρυξη είναι αδύνατη τότε χρησιμοποιούνται μέθοδοι υπόγειας εξόρυξης. Στις υπόγειες εξορύξεις, τα γεωλογικά υλικά περικλείουν πλήρως το περιβάλλον εργασίας. Η υπόγεια εξόρυξη είναι μία από τις σημαντικότερες δραστηριότητες εξόρυξης στον κόσμο και εντοπίζονται σε μεγάλες χερσαίες εκτάσεις σε διάφορα μέρη του κόσμου. Αυτού του είδους η εξόρυξη αναφέρεται σε μία ομάδα υπόγειων τεχνικών εξόρυξης που χρησιμοποιούνται για την εξαγωγή μεταλλευμάτων και άλλων γεωυλικών από τα πετρώματα και διαφέρει επίσης σε μεγάλο βαθμό από τις επιφανειακές τεχνικές εξόρυξης. Μερικές μέθοδοι στην υπόγεια εξορυκτική δραστηριότητα είναι με κοντά τοιχώματα, με ψηλά τοιχώματα, σε μορφή αίθουσας με κολόνες με έκρηξη κλπ. Η απομάκρυνση του υλικού από την υπόγεια εξόρυξη μπορεί να δημιουργήσει περιβαλλοντικά προβλήματα και κινδύνους ασφάλειας. Η εξόρυξη με ψηλά τοιχώματα (Σχ. 5) είναι ένα είδος υπόγειας εξόρυξης όπου ένα μακρύ τοίχος υλικού εξορύσσεται σε ένα ενιαίο κομμάτι (συνήθως πάχους 1 έως 2 μέτρων). Τα πάνελ με ψηλά τοιχώματα (το μπλοκ του υλικού που εξορύσσεται) έχουν συνήθως μήκος 3 έως 4 χιλιομέτρων και πλάτος 250 έως 400 μέτρων.

Ωστόσο η εξόρυξη με κοντά τοιχώματα είναι παρόμοια με την εξόρυξη με ψηλά τοιχώματα. Τα πάνελ στην εξόρυξη με κοντά τοιχώματα έχουν πάχος 50 έως 100 μέτρων και μήκος άνω των 500 μέτρων. Η εξόρυξη με ψηλά τοιχώματα εφαρμόζεται σε κοιτάσματα με λεπτή στρώση ομοιόμορφου πάχους και μεγάλης οριζόντιας έκτασης (Hustrulid and Bullock 2001, Ayen et al. 2010). Αυτού του είδους οι εξορύξεις εφαρμόζονται τόσο σε σκληρά όσο και σε μαλακά πετρώματα καθότι η περιοχή εργασίας κατά μήκος της εξορυσσόμενης όψης μπορεί να υποστηριχθεί τεχνητά εκεί όπου ο αιωρούμενος τοίχος τείνει να καταρρεύσει. Η μέθοδος εξόρυξης με ψηλά τοιχώματα εξάγει το μετάλλευμα κατά μήκος ενός ευθύγραμμου μετώπου που έχει μεγάλη διαμήκης επέκταση. Η εξόρυξη σε μορφή αίθουσας με κολόνες (Σχ. 6) έχει σχεδιαστεί για κοιτάσματα με επίπεδη κοίτη περιορισμένου πάχους όπως αυτά του χαλκού,

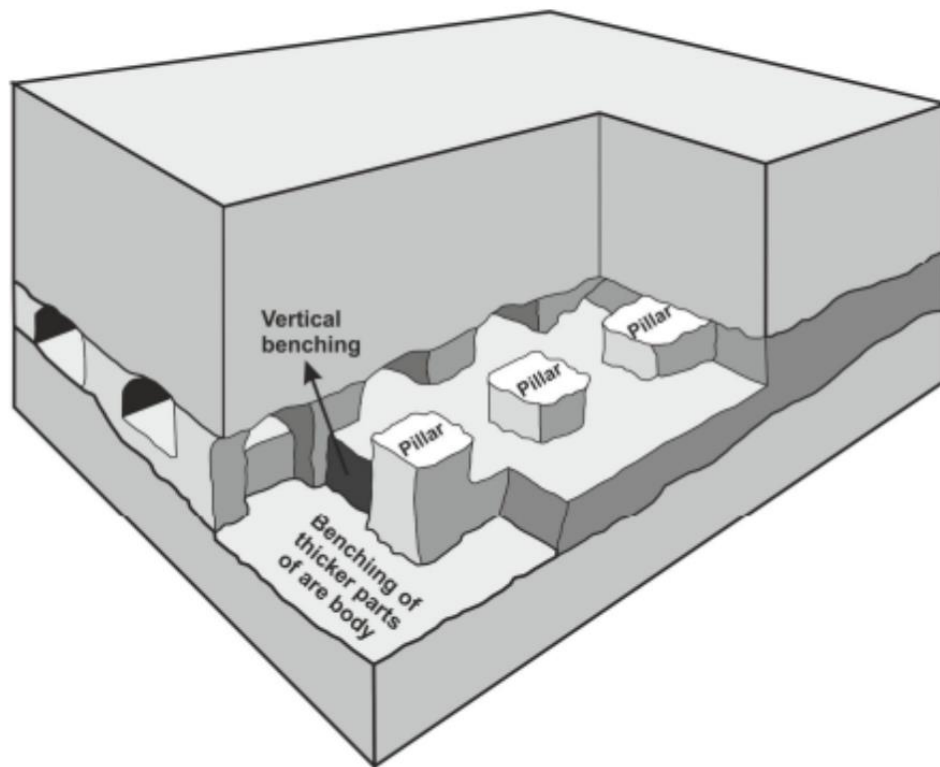
του σχιστόλιθου, του άνθρακα κλπ. Αυτή η μέθοδος χρησιμοποιείται για να ανακτηθεί η μέγιστη ποσότητα μεταλλεύματος και οι ανθρακωρύχοι στοχεύουν στο να αφήσουν όσο το δυνατόν μικρότερες κολόνες. Η κλασική εξόρυξη αυτού του είδους ισχύει για επίπεδα κοιτάσματα που έχουν μέτριες έως παχιές κοίτες και για κεκλιμένα κοιτάσματα με παχύτερες κοίτες. Τα μεταλλευτικά σώματα με μεγάλα κατακόρυφα ύψη εξορύσσονται σε οριζόντιες φέτες ξεκινώντας από τη κορυφή και μέχρι κάτω σε βήματα (Hustrulid and Bullock 2001, Ayen et al. 2010).



Σχ. 5. Μέθοδος εξόρυξης με ψηλά τοιχώματα σε υπόγεια εξόρυξη (Hamrin 1980, Ayen et al. 2010).

Η εξόρυξη με εκρηκτικά είναι μία παλαιότερη πρακτική εξόρυξης που χρησιμοποιεί εκρηκτικά όπως ο δυναμίτης για να σπάσει τη δομή του άνθρακα και έπειτα ο άνθρακας συγκεντρώνεται και φορτώνεται στα φορτηγά οχήματα για τη μεταφορά του στους κεντρικούς χώρους φόρτωσης. Αυτή η διαδικασία αποτελείται από μία σειρά λειτουργιών που ξεκινάει με το κόψιμο της κοίτης του άνθρακα έτσι ώστε να σπάσει εύκολα όταν θα ανατιναχτεί με τα

εκρηκτικά. Αυτός ο τύπος εξόρυξης αντιπροσωπεύει κάτι λιγότερο από 5% της συνολικής υπόγειας παραγωγής στις Ηνωμένες πολιτείες σήμερα.



Σχ. 6. Η μέθοδος εξόρυξης σε μορφή αίθουσας με κολόνες σε υπόγεια εξόρυξη (Hamrin 1980, Ayen et al. 2010).

Η επιφανειακή καθίζηση και η παραμόρφωση πρανών λόγω των υπόγειων δραστηριοτήτων εξόρυξης είναι ένα παλαιό πρόβλημα και η αύξηση χρήσης της μεθόδου εξόρυξης με ψηλά τοιχώματα και επιπλέον η ανάπτυξη στεγαστικών συγκροτημάτων μέσα στις εγκαταλελειμμένες εκτάσεις των ορυχείων στα προάστια των πόλεων, αύξησαν ραγδαία τις ανησυχίες του κοινού. Η καθίζηση ή η κατάρρευση, μπορεί να οριστεί ως η κατακόρυφη κίνηση του εδάφους η οποία έχει σοβαρές επιπτώσεις στα κτίρια, τις υπηρεσίες και την επικοινωνία. Η βύθιση μίας επιφάνειας γης, που μπορεί να εμφανιστεί σταδιακά ή ξαφνικά, επηρεάζει περιοχές από λίγα τετραγωνικά μέτρα έως και λίγα τετραγωνικά χιλιόμετρα μακριά (Ayen et al. 2010).

3.2. Οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις της επιφανειακής καθίζησης και της παραμόρφωσης των πρηνών εξαιτίας των υπόγειων εξορύξεων

Η κατάρρευση μίας κοιλότητας προκαλεί εκτεταμένες ρωγμές και καθίζηση στην επιφάνεια του εδάφους. Η καθίζηση του εδάφους (Σχ. 7) είναι μία από τις πιο σοβαρές γεωλογικές καταστροφές επειδή μπορεί να βλάψει μηχανικές κατασκευές, οικιστικές περιοχές και φυσικές λίμνες και επιτρέπει τη διείσδυση ρύπων στα υπόγεια ύδατα. Η καθίζηση σαν φυσικό ή/και ανθρωπογενές φαινόμενο σχετίζεται με μία ποικιλία διεργασιών συμπεριλαμβανομένων και των εξορύξεων μεταλλευτικών κοιτασμάτων (Soliman 1998, Ayen et al. 2010). Ένα άλλο φαινόμενο που σχετίζεται με την εξόρυξη είναι η απόσυρση του νερού για να διευκολυνθεί η υπόγεια εκσκαφή. Η απόσυρση των υδάτων προκαλεί επίσης τη δημιουργία κοιλοτήτων (οι οποίες κάποτε ήταν γεμάτες με νερό) και όπως οι κοιλότητες που δημιουργούνται άμεσα από την εξόρυξη, μπορούν να έχουν σαν αποτέλεσμα τη καθίζηση καθώς οι υδρογεωλογικές ιδιότητες των συσχετιζόμενων στρωμάτων αλλάζουν (Blodgett and Kuipers 2002, Ayen et al. 2010). Μία εξορυκτική κατολίσθηση αναφέρεται σε μία κατολίσθηση ενός λόφου που προκαλείται από τη παραμόρφωση και την καταστροφή του ανώτερου στρώματος (εδάφους) υπό την επίδραση της υπόγειας εξόρυξης (Li 2003, Song et al. 2003, Ayen et al. 2010). Ο σχηματισμός μιας εξορυκτικής κατολίσθησης εξαρτάται από τρεις παράγοντες: 1) το επικλινές έδαφος, 2) την υπόγεια εξόρυξη και 3) και μία αδύναμη παρεμβλλόμενη πλαγιά στο ανώτερο στρώμα. Η επίδραση της υπόγειας εξόρυξης περιλαμβάνει κυρίως: Α) Τη ρηγμάτωση που προκαλείται στο επιφανειακό έδαφος, Β) Την απώλεια της βάσης του βουνού, Γ) Τις αλλαγές στο πεδίο των τάσεων και των γεωλογικών και μηχανικών ιδιοτήτων του ανώτερου στρώματος και Δ) Την αλλαγή στις υδρογεωλογικές συνθήκες του ανώτερου στρώματος (Tang 2009, Ayen et al. 2010).

Η επιφανειακή καθίζηση εξαιτίας των υπόγειων εξορύξεων μπορεί να προκαλέσει κινήσεις στις πλαγιές λόφων, ασυνεχείς παραμορφώσεις και αλλαγές στις υδρογεωλογικές συνθήκες. Οι παραμορφώσεις πρηνών (Σχ. 8) μπορεί να προκληθούν από την εμφάνιση ενός αυλακιού καθίζησης σε περιοχές που είναι υπό εξόρυξη. Οι εξορυκτικές δραστηριότητες ενδέχεται να προκαλέσουν μία σχετική αύξηση της στάθμης των υπόγειων υδάτων (επιφανειακή κατάπτωση του εδάφους) η οποία προκαλεί κορεσμό του υλικού του πρηνούς και η σταθερότητα του πρηνούς επιδεινώνεται. Σε ορισμένες περιπτώσεις η κατάπτωση του εδάφους μπορεί να προκαλέσει τον σχηματισμό μη αποστραγγιζόντων λεκανών (λίμνες ή μικρές λίμνες).



Σχ. 7. Καταβόθρα που δημιουργήθηκε από καθίζηση σε μεταλλείο μεταλλεύματος (Marino Engineering Associates 2020).



(a)



(b)

Σχ.8. Η παραμόρφωση του πρανούς στη περιοχή ολίσθησης του (Yu et al. 2021).

4. Η διασπορά βαρέων μετάλλων και η ρύπανση του ευρύτερου περιβάλλοντος στα μεταλλεία χρυσού

Η εξόρυξη, η ορυκτολογική επεξεργασία και η εξαγωγή του μεταλλεύματος είναι οι τρεις κύριες δραστηριότητες της βιομηχανίας εξόρυξης χρυσού, που παράγουν απόβλητα. Η ορυκτολογική επεξεργασία γνωστή και ως εμπλουτισμός, στοχεύει να διαχωρίσει φυσικά και να συγκεντρώσει το/τα μεταλλευτικό/ά ορυκτό/ά χρησιμοποιώντας φυσικές, χημικές και μερικές φορές μικροβιολογικές τεχνικές. Η εξαγωγή του μεταλλεύματος σπάει τους κρυσταλλογραφικούς δεσμούς στο μεταλλευτικό ορυκτό προκειμένου να ανακτηθεί το επιθυμητό στοιχείο ή ένωση (Lottermoser 2007, Fashola et al. 2016).

Τεράστιες ποσότητες αποβλήτων παράγονται κατά τη διάρκεια αυτής της δραστηριότητας. Ιδιαίτερα στα μεταλλεία χρυσού που απελευθερώνουν πάνω από το 99% του εξορυχθέντος μεταλλεύματος ως απόβλητα στο περιβάλλον (Adler and Rascher 2007, Fashola et al. 2016). Η χρήση βακτηρίων στην εξόρυξη χρυσού, γνωστή και ως βιοεξόρυξη, έχει λάβει μεγάλη προσοχή λόγω των πιθανών ρόλων που παίζουν αυτά τα βακτήρια στην ανάκτηση του χρυσού από χρυσοφόρα μεταλλεύματα.

Οξινόφιλα, χημειολιθοτροφικά βακτήρια οξείδωσης του σιδήρου και του θείου όπως τα *Acidithiobacillus* (At.) *ferrooxidans*, *At. thiooxidans*, *Leptospirillum* (L.) *ferriphilum* και τα *L. Ferrooxidans*, *Sulfobacillus acidophilus*, *Sulfolobus metallicus* έχουν ταυτοποιηθεί και χρησιμοποιηθεί στην εξόρυξη χρυσού. Αυτά τα βακτήρια βοηθούν διαλυτοποιώντας τη θειούχα μήτρα των κοιτασμάτων χρυσού, καθιστώντας έτσι τον χρυσό πιο προσβάσιμο στην έκπλυση από χημικά ρευστοποιητικά (Acevedo 2000, Rawlings 2002, Reith et al. 2007, Fashola et al. 2016).

Τα απορρίμματα είναι τα κύρια απόβλητα που παράγονται από την εξαγωγή χρυσού και περιέχουν υψηλές ποσότητες βαρέων μετάλλων. Αυτά τα μέταλλα διαχέονται με ανεξέλεγκτο τρόπο στα τριγύρω περιβάλλοντα με την έκθεσή τους στο νερό ή μέσω της διασποράς από τον άνεμο. Τα βαρέα μέταλλα επηρεάζουν τον φυσικό πληθυσμό των βακτηρίων στα εδάφη. Αυτό οδηγεί σε απώλεια βακτηριακών ειδών που είναι υπεύθυνα για τον κύκλο θρέψης με επακόλουθη αρνητική επιρροή στη λειτουργία του οικοσυστήματος (Piotrowska-Seget 2005, Fashola et al. 2016).

4.1. Η εξαγωγή και επεξεργασία του χρυσού (Au)

Η εξόρυξη χρυσού μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε σε υπαίθριο μεταλλείο είτε σε υπόγειο αναμιγμένο με άλλα βαρέα μέταλλα όπως ο χαλκός (Cu), ο άργυρος (Ag) και ο μόλυβδος (Pb). Η θέση του κοιτάσματος καθορίζει τον τύπο της διαδικασίας εξόρυξης που θα χρησιμοποιηθεί στην εξαγωγή και τη ποσότητα απορριμμάτων που θα δημιουργηθούν. Στο παρελθόν, παράγονταν μικρότερες ποσότητες αποβλήτων από τις μεταλλευτικές δραστηριότητες επειδή γινόταν εκμετάλλευση μεταλλευμάτων ανώτερης ποιότητας. Υπήρχε επίσης περιορισμένη χωρητικότητα ώστε να μετακινηθούν μεγάλες ποσότητες υλικών και έτσι τα απόβλητα που παράγονταν απορρίπτονταν σε απόσταση λίγων μόλις μέτρων από το άνοιγμα του μεταλλείου.

Η εξόρυξη στα υπαίθρια μεταλλεία παράγει οχτώ με δέκα φορές περισσότερα απόβλητα από τα υπόγεια μεταλλεία καθώς πρέπει να αφαιρεθεί μεγαλύτερη ποσότητα φυτικού εδάφους, υπερκείμενων άγονων επιφανειών και βραχωδών απορριμμάτων. Η εξόρυξη χρυσού στη Νότια Αφρική κατά το πέρασμα των αιώνων είχε σαν αποτέλεσμα την συσσώρευση χιλιάδων ογκωδών χωματερών απορριμμάτων που είναι διάσπαρτες σε όλη τη χώρα με πολλές δυνητικά αρνητικές επιπτώσεις για το περιβάλλον (Dold 2010, Fashola et al. 2016).

Για να διαχωριστεί ο χρυσός από το μητρικό πέτρωμα, αναμιγνύεται υδράργυρος με το μέταλλευμα που έχει εξορυχθεί από το έδαφος ή τη κοίτη ρέματος για να σχηματιστεί ένα αμάλγαμα. Η καύση του αμαλγάματος οδηγεί σε εξατμισμό του στοιχειακού υδραργύρου μέσω ενός τοξικού λοφίου αφήνοντας πίσω τον χρυσό. Η αμαλγαμάτωση του υδραργύρου ήταν η πρωταρχική μέθοδος που χρησιμοποιούνταν για αιώνες στην επεξεργασία χρυσού και εξακολουθεί να χρησιμοποιείται και σήμερα από βιοτεχνικές και μικρής κλίμακας εξορύξεις χρυσού. Παγκοσμίως οι εξορύξεις αυτές είναι η δεύτερη μεγαλύτερη πηγή ατμοσφαιρικής ρύπανσης από υδράργυρο μετά τη καύση άνθρακα (Telmer and Stapper 2012, Fashola et al. 2016).

Μία άλλη μέθοδος εξαγωγής του χρυσού χρησιμοποιεί κυάνιο σε μία διαδικασία δύο σταδίων, της εξαγωγής και της ανάκτησης. Ο χρυσός διαλύεται πρώτα με τη χρήση κυανίου στο στάδιο της εξαγωγής, και όντας διαλυμένος πλέον ανακτάται από το διάλυμα του κυανίου με τσιμεντοποίηση του ψευδαργύρου ή προσρόφηση πάνω σε ενεργοποιημένο άνθρακα. Οι διαδικασίες εξαγωγής με κυάνιο θα μπορούσαν να είναι με έκπλυση σωρών ή με έκπλυση δεξαμενών ανάλογα με τη ποιότητα των μεταλλευμάτων. Σε μεταλλεύματα υψηλότερης περιεκτικότητας σε χρυσό, χρησιμοποιείται η έκπλυση δεξαμενών, η οποία περιλαμβάνει έκπλυση του θρυμματισμένου και αλεσμένου μεταλλεύματος σε μεγάλες περιφραγμένες

δεξαμενές εξοπλισμένες με αναδευτήρες για να διαλύσουν τον χρυσό ο οποίος έπειτα προσκολλάται σε κομμάτια του ενεργού άνθρακα.

Ο ενεργός άνθρακας και ο χρυσός στη συνέχεια αφαιρούνται από το διάλυμα και το άγονο διάλυμα μαζί με το εκπλυθέν μετάλλευμα απορρίπτονται. Η έκπλυση σωρού χρησιμοποιείται για μεταλλεύματα χαμηλής ποιότητας και περιλαμβάνει την εξόρυξη θρυμματισμένων οξειδίων του χρυσού που συσσωρεύεται σε καλύμματα πλαστικής επένδυσης με διαλύτες της έκπλυσης όπως οξέα ή κυάνιο για να διαλύσει τον χρυσό που μαζεύεται στο κάτω μέρος του καλύμματος (Lottermoser 2007, Fashola et al. 2016).

Η υψηλή ζήτηση για χρυσό και οι διακυμάνσεις στη τιμή του έχουν επιβάλει την ανάγκη για επεξεργασία μεταλλευμάτων χαμηλότερης ποιότητας, υλικά χωματερών που περιέχουν βραχώδη απόβλητα και υπολείμματα απορριμμάτων. Τα βακτήρια πλέον χρησιμοποιούνται όλο και περισσότερο για τη διευκόλυνση της εξόρυξης μετάλλων από μεταλλεύματα χαμηλής ποιότητας και συμπυκνωμάτων (βιοεξόρυξη) που δε μπορούν να υποστούν οικονομική επεξεργασία με τις συμβατικές μεθόδους. Αυτά τα βακτήρια βοηθούν στον εμπλουτισμό μετάλλων σε νερό από μεταλλεία χρυσού και μεταλλεία, σε μια διαδικασία διαλυτοποίησης που ονομάζεται βιοέκπλυση. Αυτή η διαδικασία συμβαίνει στη φύση υπό κατάλληλες περιβαλλοντικές συνθήκες που ευνοούν την ανάπτυξη των βακτηρίων βιοέκπλυσης (Rawlings 2002, Fashola et al. 2016).

Η θειούχος φύση πολλών κοιτασμάτων χρυσού εμποδίζει τη προσβασιμότητα ρευστοποιητικών, αλλά η δραστηριότητα αρκετών οξύφιλων χημειολιθοτροφικών, οξειδωτικών σιδήρου και θείου βακτηρίων έχει αναφερθεί ότι βοηθούν στην οξείδωση της θειούχου μήτρας. Τα βακτήρια περιλαμβάνουν τα μεσόφιλα οξειδωτικά σιδήρου και θείου *Acidithiobacillus* (At.) *ferrooxidans*, At. *Thiooxidans*, *Leptospirillum* (L.) *feriphilum* και L. *ferrooxidans* μέτρια θερμόφιλα βακτήρια όπως το θειο-οξειδωτικό At. *Caldus* και το οξειδωτικό θείου και σιδήρου *Sulfobacillus* spp (Golyshina et al. 2009, Van Hille et al. 2013, Fashola et al. 2016).

Αυτά τα βακτήρια αποκτούν ενέργεια με την οξείδωση του Fe_2^+ σε Fe_3^+ ή στοιχειακού θείου (S^0) ή άλλες ανηγμένες ενώσεις θείου σε θειικό οξύ (H_2SO_4). Ο Fe_3^+ και τα ιόντα υδρογόνου που απελευθερώνονται στη συνέχεια διασπούν τη θειούχο μήτρα (Belzile et al. 2004, Fashola et al. 2016).

4.2 Τα χαρακτηριστικά των απορριμμάτων των μεταλλείων χρυσού

Τα απορρίμματα είναι ένα μείγμα λεπτόκοκκων υλικών που αφήνεται μετά την ανάκτηση του πολύτιμου ορυκτού και του νερού που χρησιμοποιήθηκε στη διαδικασία αυτή. Σε πολλές χώρες εντοπίζονται σημαντικοί όγκοι απορριμματοφόρων χωματατέρων, όπου οι περιβαλλοντικοί όροι δε τηρούνται αυστηρά (Baker and Banfield 2003, Fashola et al. 2016). Η χημική και φυσική κατάσταση των σωματιδίων των απορριμμάτων μπορεί να παρομοιαστεί με την τυπική άμμο και λάσπη των ποταμών και οι ιδιότητές τους καθορίζονται από τη κατάσταση του μεταλλεύματος, τη γεωχημεία, τη μέθοδο επεξεργασίας που χρησιμοποιήθηκε για την εξόρυξη του μεταλλεύματος, το μέγεθος των σωματιδίων του θρυμματισμένου υλικού και το είδος της χημικής διεργασίας που χρησιμοποιήθηκε κατά την εξαγωγή του μεταλλεύματος (Davies and Rice 2001, Franks et al. 2011, Fashola et al. 2016).

Τα απορρίμματα των ορυχείων χρυσού, χαρακτηρίζονται από φτωχές φυσικές ιδιότητες όπως η φτωχή συσσωμάτωση, η υψηλή υδραυλική αγωγιμότητα, η λεπτή υφή και η πολύ περιορισμένη ικανότητα συνοχής. Αυτές οι ιδιότητες διαφοροποιούν τα απορρίμματα από το έδαφος (Vega et al. 2004, Blight and Fourie 2005, Fashola et al. 2016) και η έλλειψη συνοχής είναι υπεύθυνη για την ποικίλη περιεκτικότητα σε υγρασία και θερμοκρασία που παρατηρείται σε αυτά τα τοξικά απόβλητα. Χημικά, τα απορρίμματα περιέχουν έως και 6% σιδηροπυρίτη, υψηλή αλατότητα και είναι θρεπτικά ανεπαρκή με χαμηλή περιεκτικότητα σε οργανική ύλη (Vega et al. 2006, Fashola et al. 2016).

Η υψηλή περιεκτικότητα σε σουλφίδια οδηγεί σε υψηλή οξύτητα και σε υψηλές συγκεντρώσεις μετάλλων στα υπόγεια ύδατα κοντά στα απορρίμματα (Vega et al. 2004, Fashola et al. 2016). Σε άλλες μελέτες έχει παρατηρηθεί πολύ όξινο pH στην όξινη αποστράγγιση μεταλλείων που προέρχεται από τις δραστηριότητες εξόρυξης χρυσού (Naicker et al. 2003, Tutu et al. 2008, Fashola et al. 2016). Τα χαρακτηριστικά γνωρίσματα των απορριμμάτων που προέρχονται από τα μεταλλεία χρυσού είναι η υψηλή συγκέντρωση σε τοξικά βαρέα μέταλλα όπως το αρσενικό, το κάδμιο, το νικέλιο, ο μόλυβδος, ο χαλκός, ο ψευδάργυρος, το κοβάλτιο και ο υδράργυρος (Da Silva et al. 2004, Fashola et al. 2016).

Το μεγαλύτερο ποσοστό των συνολικών βαρέων μετάλλων μπορεί να υπάρχουν ως πυριτικά, τα οποία είναι περιορισμένως προσβάσιμα στη μικροβιακή ζωή (Hayes et al. 2009, Fashola et al. 2016). Τα χαρακτηριστικά αυτά των ορυχείων χρυσού έχουν ως αποτέλεσμα, πολύπλοκες πιέσεις για τα βακτήρια που κατοικούν σε αυτά τα περιβάλλοντα και οδηγεί στην επιλογή διαφορετικών πιο ανθεκτικών βακτηριακών ειδών. Η βακτηριακή ποικιλότητα

καθορίζεται από παράγοντες όπως οι διαφορές στις επικρατούσες περιβαλλοντικές συνθήκες, τα επίπεδα ρύπανσης, η γεωγραφική και γεωλογική προέλευση καθώς επίσης και η θέση προέλευσης (Khozina and Sherrieff 2006, Fashola et al. 2016).

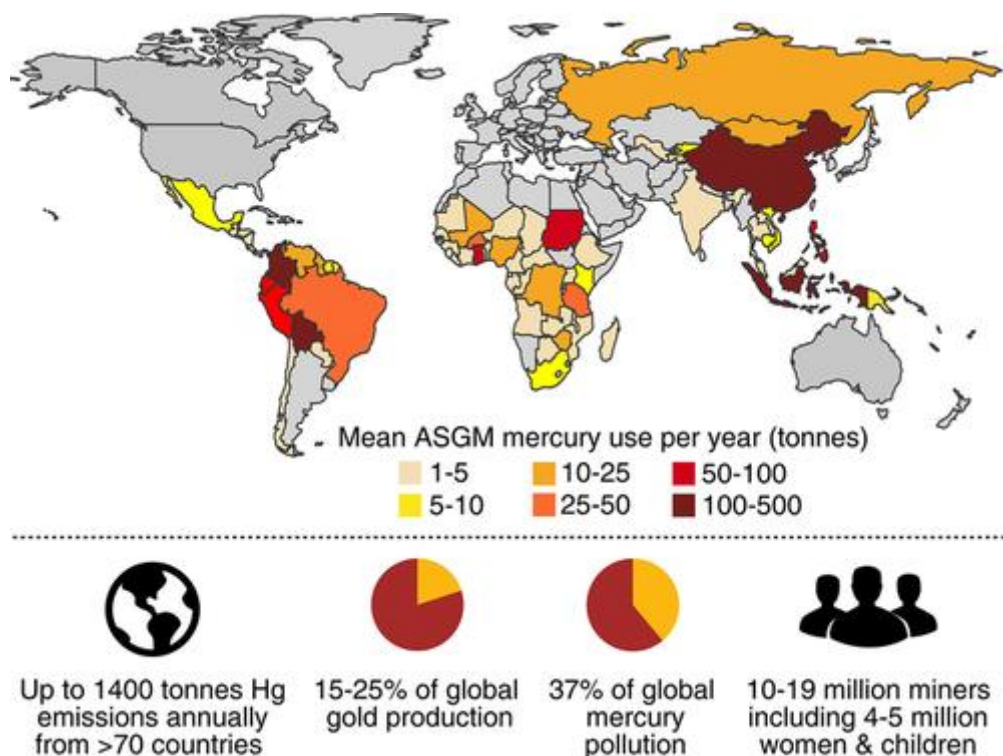
4.3. Η περιβαλλοντική ρύπανση από τα απορρίμματα των ορυχείων χρυσού

Η περιβαλλοντική ρύπανση από τα μεταλλεία χρυσού συνδέεται κυρίως με την έκλυση επιβλαβών στοιχείων από τα απορρίμματα και άλλα μεταλλευτικά απόβλητα. Η διήθηση νερού μέσω απορριμματοφόρων σωρών και λεκανών απορροής που περιέχουν σουλφίδια, οι επιφανειακές και οι υπόγειες εργασίες και η ανάπτυξη βραχωδών αποβλήτων οδηγεί σε έκπλυση μεγάλων όγκων μετάλλων όπως το Zn^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , As^{2+} , Cu^{2+} και θεικών ιόντων μέσα σε οικοσυστήματα ρεμάτων και ποταμών (Edwards et al. 2000, Durkin and Herrmann 2016, Fashola et al. 2016).

Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την όξινη απορροή μεταλλείων με σοβαρές επιβλαβείς επιπτώσεις στα υδατικά συστήματα υποδοχής. Η ρύπανση από βαρέα μέταλλα και η όξινη απορροή μεταλλείων αποτελούν σοβαρές περιβαλλοντικές ανησυχίες εκεί όπου αποθηκεύονται ή εγκαταλείπονται απόβλητα των εξορυκτικών δραστηριοτήτων που περιέχουν σουλφίδια πλούσια σε μέταλλα (Concas et al. 2006, Fashola et al. 2016). Οι χώροι απόθεσης απορριμμάτων και πετρωμάτων σχετίζονται με τις επιφανειακές επιδράσεις οι οποίες επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό τη ποιότητα των επιφανειακών και υπόγειων υδάτων. Οι υπόγειες επιδράσεις προκαλούνται από την εισροή νερού στις υπόγειες εγκαταστάσεις και την επακόλουθη αφυδάτωση του υδροφόρου ορίζοντα (Banister et al. 2002, Fashola et al. 2016).

Μία άλλη πηγή περιβαλλοντικής ρύπανσης από τα μεταλλεία χρυσού είναι οι χημικές ενώσεις που χρησιμοποιούνται κατά την επεξεργασία του. Εκτιμήθηκε ότι χρησιμοποιήθηκαν 1400 τόνοι υδραργύρου το 2011 από βιοτεχνικές και χαμηλής κλίμακας εξορύξεις χρυσού και ένας ετήσιος μέσος όρος 1000 τόνων ανόργανου υδραργύρου αποβλήθηκε (Σχ. 9). Το ένα τρίτο αυτής της εκτιμώμενης αξίας πηγαίνει στον αέρα και το υπόλοιπο αναμιγνύεται με σωρούς απορριμμάτων, χώμα και υδάτινα ρεύματα (Telmer and Veiga 2009, Fashola et al. 2016). Ο υδράργυρος μπορεί επίσης να απελευθερωθεί στο περιβάλλον ως αποτέλεσμα πρόσφατης επανεπεξεργασίας ορισμένων παλαιών χωματερών με απορρίμματα χρυσού. Μία άλλη μέθοδος εξόρυξης, η κυανίωση προκαλεί επίσης την εκπομπή υδροκυανίου, την παγκόσμια υπερθέρμανση του πλανήτη και τη παραγωγή τεράστιων ποσοτήτων απορριμμάτων μιας

πιθανής πηγής βαρέων μετάλλων λόγω της εξόρυξης χαμηλής ποιότητας μεταλλευμάτων (Bambas-Nolen et al. 2013, Fashola et al. 2016).



Σχ. 9. Οι εκτιμώμενες ετήσιες χρήσεις υδραργύρου στις βιοτεχνικές και χαμηλής κλίμακας εξορύξεις χρυσού (Esdaile and Chalker 2018).

Η διατάραξη και η επιτάχυνση της φυσικής διαδικασίας του γεωχημικού κύκλου μέσω ανθρωπίνων δραστηριοτήτων όπως η εξόρυξη χρυσού έχουν οδηγήσει στη συσσώρευση βαρέων μετάλλων πάνω από τα συνιστάμενα επίπεδα στα εδάφη αστικών και αγροτικών περιοχών (D'amore et al. 2005, Fashola et al. 2016). Τα αυξημένα επίπεδα βαρέων μετάλλων στα απορρίμματα εξόρυξης χρυσού επηρεάζουν σημαντικά τη ποικιλομορφία, το μέγεθος του πληθυσμού και τη συνολική δραστηριότητα των βακτηρίων. Τα βαρέα μέταλλα επηρεάζουν τον μεταβολισμό, την ανάπτυξη και τη μορφολογία των βακτηρίων του εδάφους ως αποτέλεσμα λειτουργικής διαταραχής, καταστροφής της ακεραιότητας της κυτταρικής μεμβράνης ή της πρωτεϊνικής μετουσίωσης (Smejkalova et al. 2003, Chakravarty and Banerjee 2008, Fashola et al. 2016). Τα βακτήρια είναι απαραίτητα στην αποσύνθεση της οργανικής ύλης του εδάφους και οποιαδήποτε ύφεση στη βακτηριακή ποικιλότητα ή στη βιομάζα μπορεί να έχει βαθιά επιρροή στην απορρόφηση θρεπτικών ουσιών των φυτών από το έδαφος (Fashola et al. 2016, Ndeddy Aka and Babalola 2016). Πολλές μελέτες που χρησιμοποιούν τεχνικές

εξαρτώμενες και μη από την καλλιέργεια, έχουν δείξει ότι η ρύπανση από βαρέα μέταλλα προκαλεί αλλαγές στους μικροβιακούς πληθυσμούς (Bajkic et al. 2013, Xie et al. 2013, Fashola et al. 2016, Xie et al. 2016). Ποικίλες τοξικολογικές και βιολογικές επιδράσεις των βαρέων μετάλλων στο περιβάλλον εμφανίζονται ως αποτέλεσμα των διαφορετικών μορφών (Οξειδωση) στις οποίες υπάρχουν τα μέταλλα αυτά, οι οποίες σχετίζονται επίσης με ενώσεις που έχουν μεγάλη διακύμανση στη τοξικότητα (Fashola et al. 2016).

5. Το περιβαλλοντικό πρόβλημα στη Κίρκη, Θράκη, Βορειοδυτική Ελλάδα

5.1 Λίγα λόγια για την ιστορία και τη τοποθεσία του μεταλλείου

Το κοίτασμα βασικών μετάλλων και αργύρου του μεταλλείου στον Άγιο Φίλιππο Κίρκης βρίσκεται στις ακολουθίες με ηλικία Ηώκαινο-Ολιγόκαινο του νομού Έβρου και σχετίζεται με ασβεσταλκαλικό έως σωσσονιτικό μαγματισμό. Η επιθερμικού τύπου υψηλής θείωσης μεταλλοφορία αναπτύσσεται μεταξύ δύο υποπαράλληλων ζωνών ρηγμάτων που σχηματίζουν το δυτικό και το ανατολικό τμήμα του μεταλλείου. Μία προχωρημένη αργιλική αλλοίωση με αλουνίτη και πυροφυλλίτη διαδέχθηκε μία πρώιμη, διάχυτου γκρι πυριτώση των πετρωμάτων (Voudouris et al. 2022). Το τμήμα των βασικών μετάλλων έχει εκτεθεί λόγω διάβρωσης του ανώτερου μέρους του επιθερμικού συστήματος (Skaperlis 1999, Triantafyllidis et al. 2007).

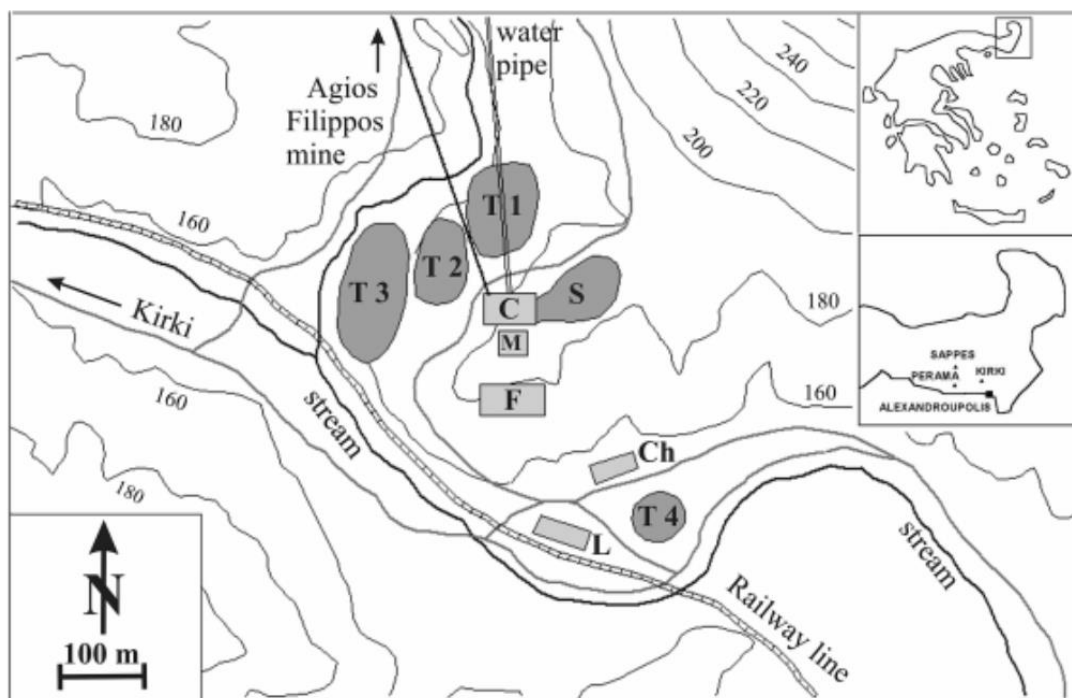
Οι πρώτες ερευνητικές εργασίες στο κοίτασμα του Αγίου Φιλίππου ξεκίνησαν στα τέλη του 19^{ου} αιώνα. Μικρής κλίμακας υπόγεια εκμετάλλευση πραγματοποιήθηκε μεταξύ 1932 και 1934 και είχε σαν αποτέλεσμα την παραγωγή περίπου 20.000 τόνων μεταλλεύματος. Κατά τη διάρκεια του δευτέρου παγκοσμίου πολέμου, η γερμανική εταιρεία «Thrazische Bergwerke» πραγματοποίησε εργασίες συντήρησης στις στοές.

Μεταξύ 1942 και 1944, ανοίχθηκαν επιπλέον στοές εκμετάλλευσης, εγκαταστάθηκε ένα σύστημα μεταφοράς μεταλλεύματος με εναέριο καλώδιο ενώ κατασκευάστηκαν εγκαταστάσεις σύνθλιψης, επεξεργασίας και επίπλευσης στη νότια πλαγιά ενός λόφου κοντά στο χωριό της Κίρκης και τη σιδηροδρομική γραμμή Αλεξανδρούπολης- Θεσσαλονίκης.

Το 1973 το νοίκι υπεκμισθώθηκε στη «Μεταλλευτική εταιρεία Έβρου» με έδρα την Αθήνα, ενώ οι δραστηριότητες εξόρυξης και επεξεργασίας συνέχισαν μέχρι το 1998. Τη περίοδο αυτή επεξεργάστηκαν με επίπλευση περίπου 130.000 τόνοι μεταλλεύματος που περιείχαν 4% με 10% μόλυβδου συνδυασμένου με ψευδάργυρο για τη παραγωγή συμπακνωμάτων γαληνίτη και σφαλερίτη και εξάχθηκαν σε μεταλλουργεία στα Βαλκάνια και στη κεντρική Ευρώπη.

Τα απορρίμματα χαμηλού pH απορρίφθηκαν σε τέλματα μεταλλευτικών απορριμμάτων στη βόρεια πλαγιά του λόφου χωρίς να ακολουθηθούν περιβαλλοντικά ορθές πρακτικές απόρριψης. Οι χώροι απόθεσης απορριμμάτων είναι σφηνοειδείς και καταλαμβάνουν έκταση περίπου 25.000 m². Για τη κατασκευή των τειχών της χωματερής χρησιμοποιήθηκαν ψαμμίτες, συμπαγή συσσωματώματα και λεπτόκοκκα εδάφη.

Στο σχήμα 10 φαίνονται οι θέσεις των χωματερών απορριμμάτων (T1, T2, T3 και T4), τους σωρούς αποθήκευσης του μεταλλεύματος και τις κύριες εγκαταστάσεις στη Κίρκη. Το κλίμα της περιοχής χαρακτηρίζεται ως μεσογειακό με την εξάτμιση να υπερτερεί της βροχόπτωσης. Οι περισσότερες βροχοπτώσεις (500 mm/a) εκδηλώνονται τον χειμώνα ενώ το καλοκαίρι παρατηρείται υψηλή εξάτμιση. Μετά από τις βροχοπτώσεις σχηματίζονται συγκεντρώσεις νερών στα τέλματα T1 και T2 (Triantafyllidis et al. 2007).



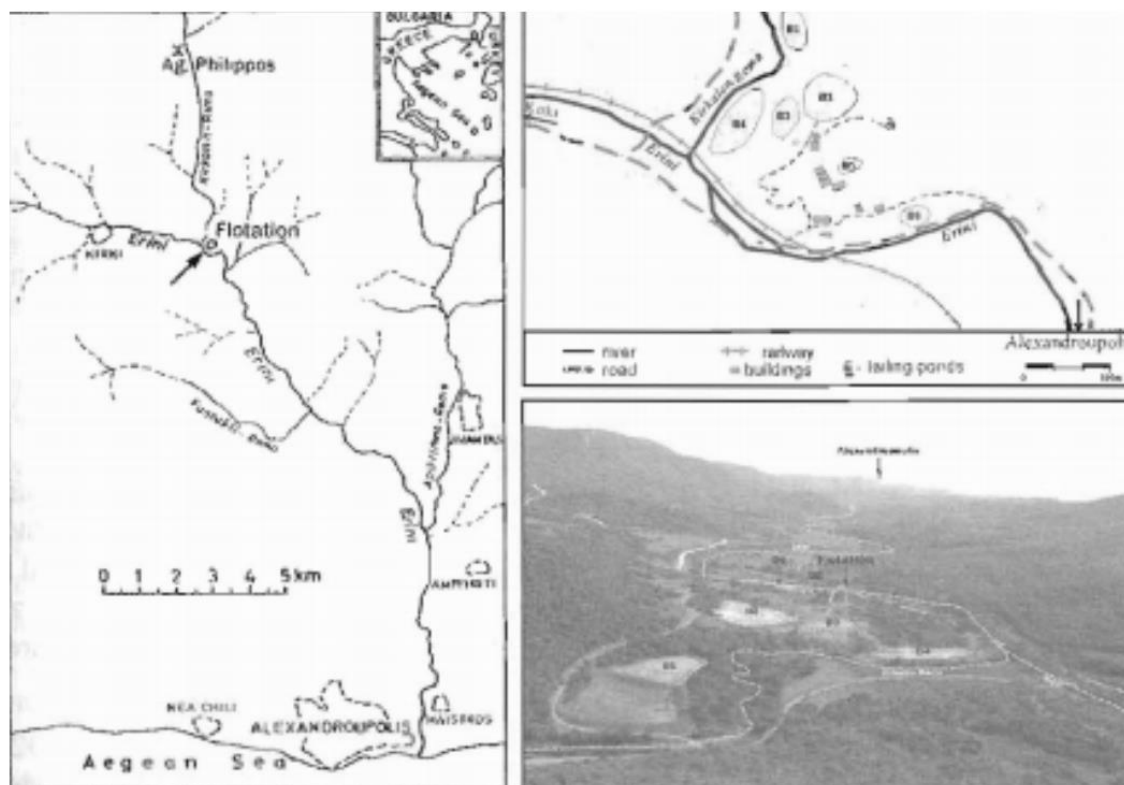
Σχ. 10. Η τοποθεσία των χωματερών απορριμμάτων (T1, T2, T3, και T4), οι σωροί μεταλλεύματος (S), εγκαταστάσεις σύνθλιψης (C), εγκαταστάσεις άλεσης (M), εγκαταστάσεις επίπλευσης (F), σημείο φόρτωσης (L), εγκαταστάσεις και χημικό εργαστήριο (Ch) (Triantafyllidis et al. 2007).

Η μοναδική γεωχημική μελέτη σχετικά με τα ιζήματα ρεμάτων στη περιοχή της Θράκης πραγματοποιήθηκε στα τέλη της δεκαετίας του 1960 από το Ελληνικό Εθνικό Κέντρο Πυρηνικών Ερευνών στο πλαίσιο μίας έρευνας εντοπισμού Ουρανίου. Ο γεωχημικός χάρτης της περιοχής που συντάχθηκε από το Ελληνικό Ινστιτούτο Γεωλογίας και Μεταλλευτικής Έρευνας (ΙΓΜΕ), έδειξε ότι η παρουσία μόλυβδου (Pb), χαλκού (Cu), μαγγανίου (Mn), νικελίου (Ni) και κοβάλτιου (Co) οφειλόταν στην αποσάθρωση του κοιτάσματος της Κίρκης και προγενέστερων δραστηριοτήτων επεξεργασίας. Τέλος, μία μικρής κλίμακας δειγματοληπτική μελέτη που πραγματοποιήθηκε στην υπό μελέτη περιοχή το 2001 έδειξε υψηλά επίπεδα σιδήρου (Fe), μόλυβδου (Pb), ψευδαργύρου (Zn), χαλκού (Cu), καδμίου (Cd),

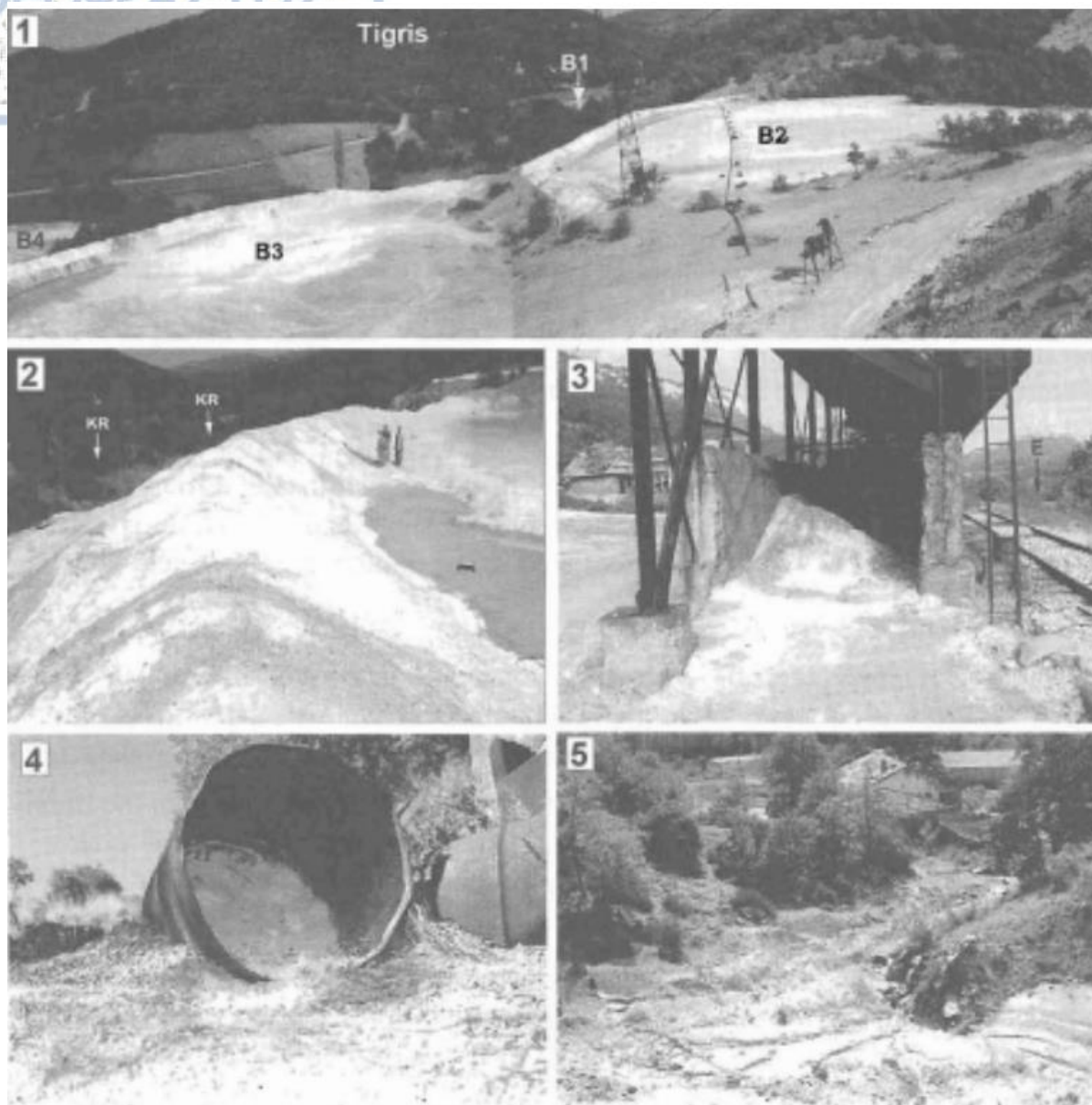
μαγγανίου (Mn), νικελίου (Ni) και αρσενικού (As) (Skarpelis and Triantafyllidis 2004, Triantafyllidis et al. 2007).

5.2. Οι λεκάνες απόθεσης απορριμμάτων και οι συγκεντρώσεις ορυκτών που έχουν επίδραση στο περιβάλλον

Η ορυκτολογική μελέτη των έξι λεκανών απόθεσης απορριμμάτων (Σχ. 11 και Σχ. 12) που βρίσκονται κοντά στη μονάδα επίπλευσης, αποκάλυψε τη παρουσία των τυπικών ορυκτών της υδροθερμικής αλλοίωσης όπως ο χαλαζίας, ο καολινίτης, ο πυροφυλλίτης, η γύψος και ο σερίκίτης καθώς και τα πιο κοινά μεταλλευτικά ορυκτά του κοιτάσματος όπως ο σιδηροπυρίτης, ο γαληνίτης και ο σφαλερίτης ή βουρτσίτης (Arikas 2007).



Σχ. 11. Σκίτσογραφημένοι χάρτες και το σχήμα της περιοχής μελέτης. Αριστερή πλευρά: Σκίτσο με το μοτίβο απορροής του ποταμού της Ειρήνης και της περιοχής γύρω από το χωριό της Κίρκης, το μεταλλείο του Αγίου Φιλίππου και η Αλεξανδρούπολη. Στη δεξιά πλευρά (πάνω): φαίνεται με λεπτομέρεια το εργοστάσιο επίπλευσης και οι λεκάνες απόθεσης απορριμμάτων. Στη δεξιά πλευρά (κάτω) : Πανοραμική άποψη του εργοστασίου επίπλευσης. BJ-B6: λεκάνες απόθεσης απορριμμάτων. Οι διακεκομμένες γραμμές δείχνουν τους ποταμούς Κιρκάλων και Ειρήνη. (Η φωτογραφία τραβήχτηκε από τον λόφο του Τίγρη από τα βορειοδυτικά) (Arikas 2007).



Σχ. 12. Φωτογραφίες από τη περιοχή γύρω από το εργοστάσιο επίπλευσης στη Κίρκη. 1) Οι λεκάνες απόθεσης των απορριμμάτων (B1-B4) στη βορειοανατολική πλευρά. Ο λόφος του Τίγρη είναι στο βάθος πίσω, 2) Η λεκάνη απόθεσης απορριμμάτων B3 με μία έντονη λευκή επιφάνεια λόγω του σχηματισμού θεικών αλάτων, μέρος των οποίων προφανώς μεταφέρονται από το ρέμα του Κιρκάλων και τον ποταμό της Ειρήνης, 3) Αποθέματα του ορυκτού μεταλλευτικού συμπυκνώματος στο εργοστάσιο επίπλευσης και οι χαρακτηριστικές λευκές περιοχές, 4) Ένα κατεστραμμένο ανοιχτό βαρέλι που περιέχει απομεινάρια ενός αγνώστου χημικού αντιδραστήριου, πιθανότατα διαλυμάτων κυανίου, 5) Ελεύθερη μεταφορά τον λευκόχρωμων θεικών αλάτων και οι λεκάνες απόθεσης απορριμμάτων κατά μήκος των καναλιών στο ανατολικό τμήμα του εργοστασίου προς τον ποταμό της Ειρήνης (στο φόντο της φωτογραφίας), (Arikas 2007).

Επιπλέον τα δευτερεύοντα λεπτόκοκκα υπόλευκα ορυκτά (Σχ. 12) που σχηματίστηκαν στις όχθες της λεκάνης απόθεσης των απορριμμάτων λόγω της διάβρωσης εξορυκτικών αποβλήτων και ορυκτών συμπυκνωμάτων, θεωρούνται ότι είναι μεγάλης σημασίας για την περιβαλλοντική φόρτιση της περιοχής.

Αυτά τα ορυκτά αποτελούνται κυρίως από δύο διαφορετικά δευτερογενή θειικά άλατα: την ομάδα αλοτριχίτη- διτριχίτη- (Fe, Mn, Zn, ...)* $\text{Al}_2(\text{SO}_4)$ * $4.22\text{H}_2\text{O}$ και την ομάδα ροζενίτη-μποϋλενίτη- (Zn, Fe, Mn, ...)*(SO_4)* $4\text{H}_2\text{O}$. Και οι δύο περιοχές ομάδων ορυκτών χαρακτηρίζονται από την απορρόφηση υψηλών συγκεντρώσεων μαγγανίου (Mn), σιδήρου (Fe), μόλυβδου (Pb), χαλκού (Cu) και κυρίως θείου (S), ψευδαργύρου (Zn) και καδμίου (Cd) και καθότι είναι υδατοδιαλυτά, παίζουν σημαντικό ρόλο στην απελευθέρωση αυτών των μετάλλων στο περιβάλλον και στο υδρολογικό σύστημα.

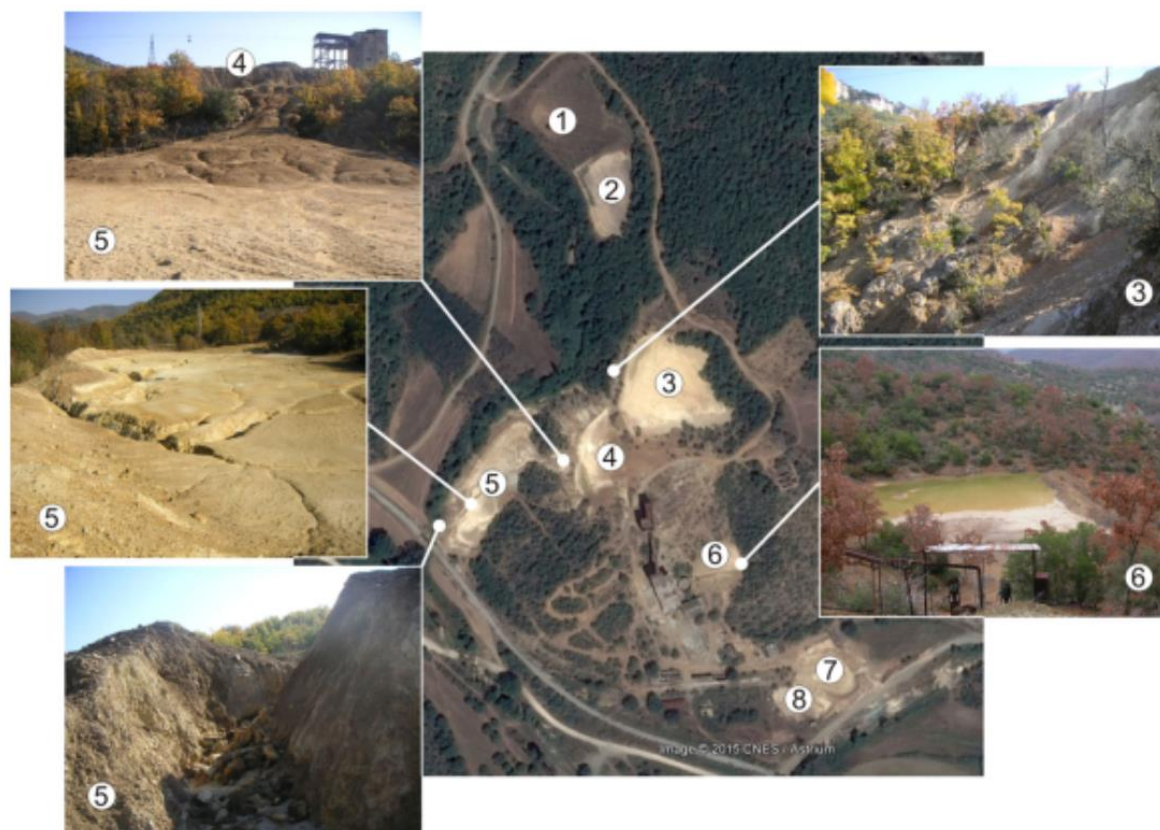
Τα επιφανειακά δείγματα καθαρών λεπτόκοκκων υπόλευκων δευτερογενών ορυκτών, κυρίως αλοτριχίτη και ροζενίτη περιέχουν έως και 327.070 ppm θείου, 189.360 ppm ψευδαργύρου και 2.250 ppm καδμίου. Επιπλέον λόγω της υψηλής τους περιεκτικότητας σε θείο, αυξάνουν την όξινη απορροή ολόκληρης της περιοχής (Arikas 2007).

5.3. Η περιβαλλοντική επιβάρυνση της περιοχής γύρω από το εργοστάσιο επίπλευσης καθώς και στα ιζήματα του ποταμού της Ειρήνης

Η περιοχή γύρω από το εργοστάσιο επίπλευσης είναι εξαιρετικά μολυσμένη επειδή καλύπτεται από διάσπαρτα εξορυκτικά απόβλητα, συμπυκνώματα ορυκτών καθώς και από μεγάλο αριθμό κατεστραμμένων βαρελιών με διάφορα χημικά αντιδραστήρια, συμπεριλαμβανομένου του κυανιούχου νατρίου (Σχ. 12). Όλα αυτά τα υλικά εκτίθενται στη βροχή και τον άνεμο με αποτέλεσμα να διασκορπίζονται σε μία ευρεία περιοχή. Τα εδάφη και τα ιζήματα στην ευρύτερη περιοχή του εργοστασίου επίπλευσης είναι επίσης πολύ μολυσμένα αν και η χημική τους σύσταση παρουσιάζει μεγάλη διακύμανση βαρέων μετάλλων (Arikas 2007).

Οι βαριά ρυπασμένες λεκάνες απόθεσης απορριμμάτων και τα συμπυκνώματα ορυκτών καθώς και οι σωροί ανεπεξέργαστου υλικού και τα χημικά αντιδραστήρια μεταξύ αυτών το κυανιούχο νάτριο, αποτελούν μία μακροχρόνια πηγή τοξικών μετάλλων και ενώσεων στη περιοχή του εργοστασίου επίπλευσης όντας επικίνδυνη και για τη δημόσια υγεία. Όλα αυτά τα εξορυκτικά απόβλητα εκτίθενται στο νερό της βροχής και έτσι τα κινητά τους στοιχεία μεταφέρονται στο υδρολογικό δίκτυο, κυρίως μέσω του κοντινού μικρού ρέματος Κρίκαλον

και στη συνέχεια μέσω του ποταμού Ειρήνη (Σχ. 11 και Σχ. 12) ο οποίος εκβάλλει στο Θρακικό πέλαγος, ανατολικά της Αλεξανδρούπολης (Arikas 2007). Τέλος θα ήταν αναγκαίο να αναφερθεί ότι στον χώρο του εργοστασίου (Σχ. 13), όπου η σκεπή έχει καταρρεύσει, τα βρόχινα νερά έρχονται σε επαφή με αντιδραστήρια όπως το κυανιούχο και το θειούχο νάτριο παράγοντας έτσι υδροκυάνιο και υδρόθειο αντίστοιχα τα οποία αποτελούν τοξικές ουσίες για ότι έρθει σε επαφή μαζί τους (Αρίκας κ.α. 2004).



Σχ. 13. Δορυφορικές εικόνες (παρμένες από το Google Earth) που παρουσιάζουν το εργοστάσιο επίπλευσης της Κίρκης και τα τριγύρω φράγματα απορριμμάτων. Οι συνημμένες εικόνες απεικονίζουν τις αστοχίες και τις δυσμενείς περιβαλλοντικές συνθήκες που επικρατούν στη περιοχή. Παρουσιάζεται ιδιαίτερα η διάβρωση των χαραδρών στα φράγματα απορριμμάτων 3, 4 και 5, καθώς και η συσσώρευση επιφανειακών υδάτων πάνω από το φράγμα απορριμμάτων 6 (Triantafyllidis et al. 2016).

6. Η περιβαλλοντική ρύπανση στο Λαύριο και την ευρύτερη περιοχή της Λαυρεωτικής χερσονήσου

6.1. Η μεταλλευτική ιστορία της περιοχής

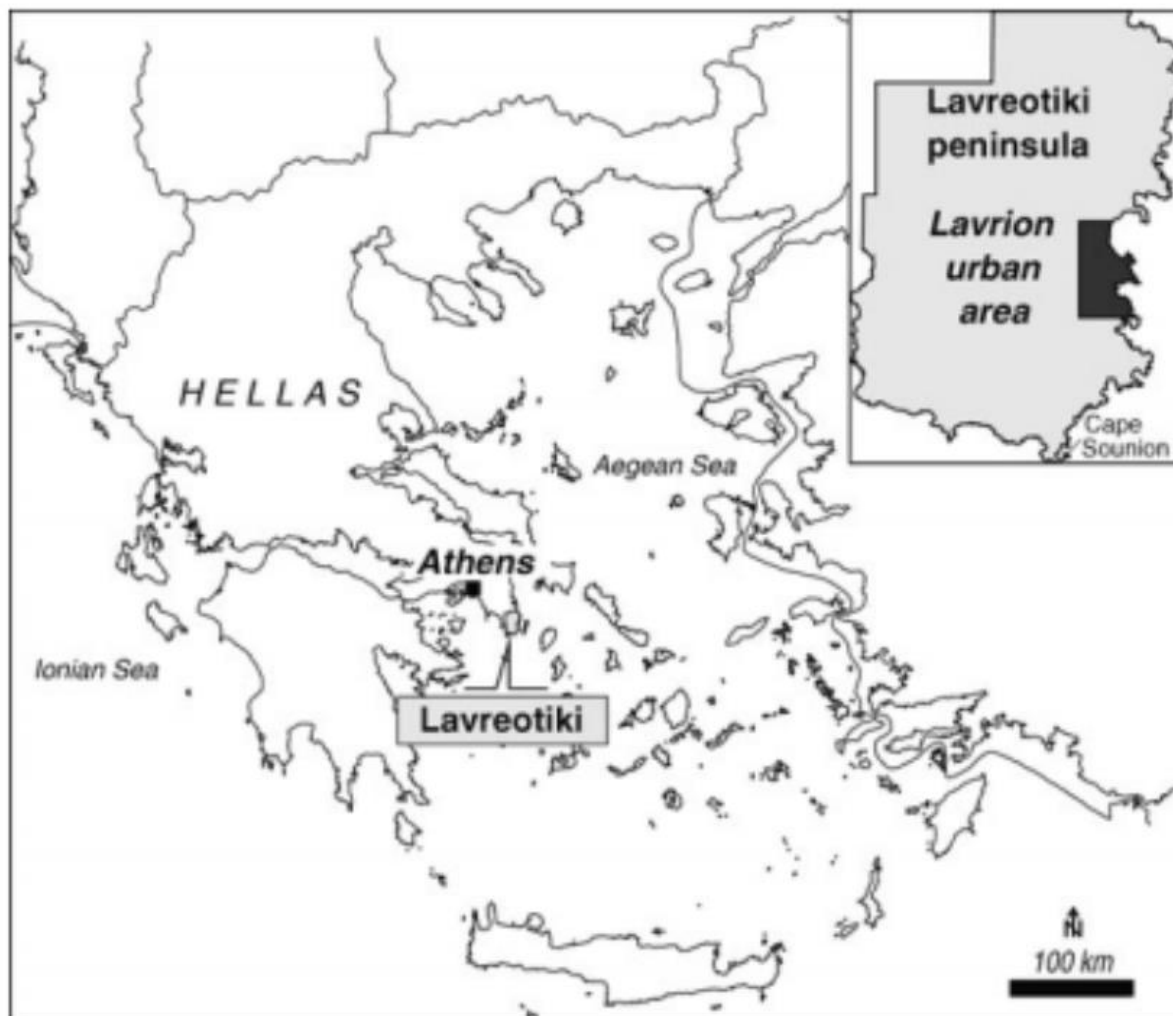
Το Λαύριο με πληθυσμό περίπου 10.000 κατοίκους, είναι μία κωμόπολη που βρίσκεται στο ανατολικό τμήμα της Λαυρεωτικής χερσονήσου, βρίσκεται περίπου στα 40 χιλιόμετρα νοτιοανατολικά της Αθήνας και 55 χιλιόμετρα οδικώς (Σχ. 13). Λόγω του πλούσιου ορυκτού πλούτου του, που αποτελείται από πολυμεταλλικά σουλφίδια και σιδηρομετάλλευμα (Marinos and Petrascheck 1956, I.G.M.E. Working Group 1987, Vourlakos 1992, Katerinopoulos and Zissimopoulou 1994, Skarpelis 2007a,b, Voudouris et al. 2008a,b, Skarpelis and Argyraki 2009, Demetriades 2010, Bonsall et al. 2011, Voudouris et al. 2021), ήταν το κέντρο σημαντικών μεταλλευτικών δραστηριοτήτων και διεργασιών τήξης από τα αρχαία έως τα νεότερα χρόνια (Conophagos 1980, Ross et al. 2021).

Οι πρώτες λοιπόν μεταλλευτικές δραστηριότητες στη Λαυρεωτική Χερσόνησο άρχισαν νωρίς στην ιστορία σύμφωνα με τον κλασικό Έλληνα ιστορικό Ξενοφώντα (περίπου 430-350 π.Χ.). Μελέτες ισοτόπων μόλυβδου αρχαίων τεχνουργημάτων δείχνουν ότι η εξόρυξη αργυρούχου γαληνίτη ξεκίνησε μεταξύ 3500 και 3000 π.Χ. (Manthos 1990, Dermatis 1994, Demetriades 2010). Επιπλέον, αρχαίες ανασκαφές στο Θορικό ενός οικισμού βόρεια του Λαυρίου επιβεβαίωσε την ύπαρξη μεταλλευτικών δραστηριοτήτων ήδη από το 3000 π.Χ. (Gelaude et al. 1996, Demetriades 2010).

Οι δραστηριότητες εξόρυξης και τήξης συνεχίστηκαν κατά διαστήματα μέχρι και τον πρώτο αιώνα μ.Χ. καθώς σύμφωνα με έναν Έλληνα γεωγράφο του 2^{ου} αιώνα τον Πausanία (ενεργός περίπου το 143-176 μ.Χ.) που ανέφερε ότι τα Αθηναϊκά μεταλλεία αργύρου στη Λαυρεωτική χερσόνησο είχαν ξεχαστεί εντελώς ήδη από την εποχή του. Φαίνεται παρόλα αυτά ότι άργυρος από τη Λαυρεωτική και το Παγγαίον (Μακεδονία, Βορειοανατολική Ελλάδα) χρησιμοποιήθηκαν κατά τον έκτο αιώνα μ.Χ. κατά την ανοικοδόμηση της Αγίας Σοφίας στη Κωνσταντινούπολη.

Η πρόσφατη ιστορία εξόρυξης και τήξης των μεταλλευμάτων ξεκίνησε το 1865 και έληξε το 1989 μ.Χ. με το κλείσιμο του μεταλλουργείου. Τη περίοδο αυτή, το Λαύριο ήταν το κέντρο των δραστηριοτήτων τήξης και εμπλουτισμού, οι οποίες παρήγαγαν μεγάλους όγκους καταστροφικών μεταλλουργικών αποβλήτων επεξεργασίας, συμπεριλαμβανομένων του

σιδηροπυρίτη, σκουριάς μεταλλευμάτων, άμμου επίπλευσης και άλλα πιο χονδρόκοκκα υλικά (Demetriades 2010).



Σχ.13. Χάρτης της Ελλάδας που δείχνει τη Λαυρεωτική χερσόνησο σε σχέση με την Αθήνα. Η ένθεση (πάνω δεξιά στο σχήμα) δείχνει τη τοποθεσία της αστικής περιοχής του Λαυρίου (Demetriades 2010).

6.2. Ο διαχωρισμός των μεταλλευτικών αποβλήτων και η περιβαλλοντική τους επίδραση

Πάνω ή κοντά στα προαναφερθέντα απόβλητα βρίσκουμε χτισμένα σπίτια, σχολεία, πάρκα, παιδικές χαρές καταστήματα και δρόμους. Επίσης τα απόβλητα αυτά χρησιμοποιούνται από ντόπιους κατοίκους, ιδιωτικές εταιρείες και τον δήμο για ποικίλους σκοπούς όπως π.χ. η σκουριά μεταλλευμάτων σαν σκληρό υλικό σε δρόμους, αυλές σχολείων, σε νέες λιμενικές εγκαταστάσεις ή σε πλήρωση θεμελίων κτιρίων, η αμμοβολή υλικού προερχόμενη από

σκουριά μεταλλεύματος σαν κάλυμμα σε χωματόδρομους και η άμμος επίπλευσης σαν δομικό υλικό σε σπίτια. Κατά τη διάρκεια της φόρτωσης, μεταφοράς και εκφόρτωσης των αποβλήτων αυτών απελευθερώνεται λεπτή σκόνη στον αέρα του περιβάλλοντος και διατίθεται για μεταφορά από τον άνεμο.

Οι ισχυροί βορειοανατολικοί άνεμοι που πνέουν στη περιοχή σχεδόν όλο το χρόνο, μεταφέρουν λεπτόκοκκα έως μεσόκοκκα μεταλλευτικά απόβλητα επεξεργασίας σε μακρινά μέρη. Η εναπόθεση αυτών των υλικών με υψηλή περιεκτικότητα σε τοξικά στοιχεία και η επακόλουθη ανάμιξή τους με υπολειμματικά και αλλουβιακά εδάφη προκαλεί την αλλοίωση της χημικής σύστασης του επιφανειακού εδάφους.

Η μεταλλουργική επεξεργασία των μεταλλευτικών υλικών από το 1865 έως το 1989 παρήγαγε σημαντική ποσότητα απορριμματοφόρων υλικών, τα οποία καλύπτουν μεγάλο μέρος της αστικής περιοχής του Λαυρίου (Σχ. 14). Αρχαία μεταλλευτικά απόβλητα που μπορεί να υπήρξαν έχουν εντελώς καλυφθεί. Τα ελουβιακά εδάφη έχουν μολυνθεί σε ποικίλο βαθμό και αποτελούν σήμερα τον μεγαλύτερο κίνδυνο, αφού καλύπτουν τη μεγαλύτερη περιοχή στο Λαύριο. Καθότι το μη ρυπασμένο έδαφος βρίσκεται μόνο σε λίγα σημεία και το φυσικό τοπίο έχει αλλοιωθεί σημαντικά από την απόθεση μεταλλουργικών αποβλήτων, από την μεταγενέστερη μετακίνησή τους από τους ντόπιους κατοίκους και από την εισαγωγή κηπευτικού χώματος από άλλα μέρη της Ελλάδας, ο όρος «κάλυμμα υπερφόρτωσης» προτιμάται διότι περιγράφει τη τοπική κατάσταση τέλεια (Demetriades 2010).

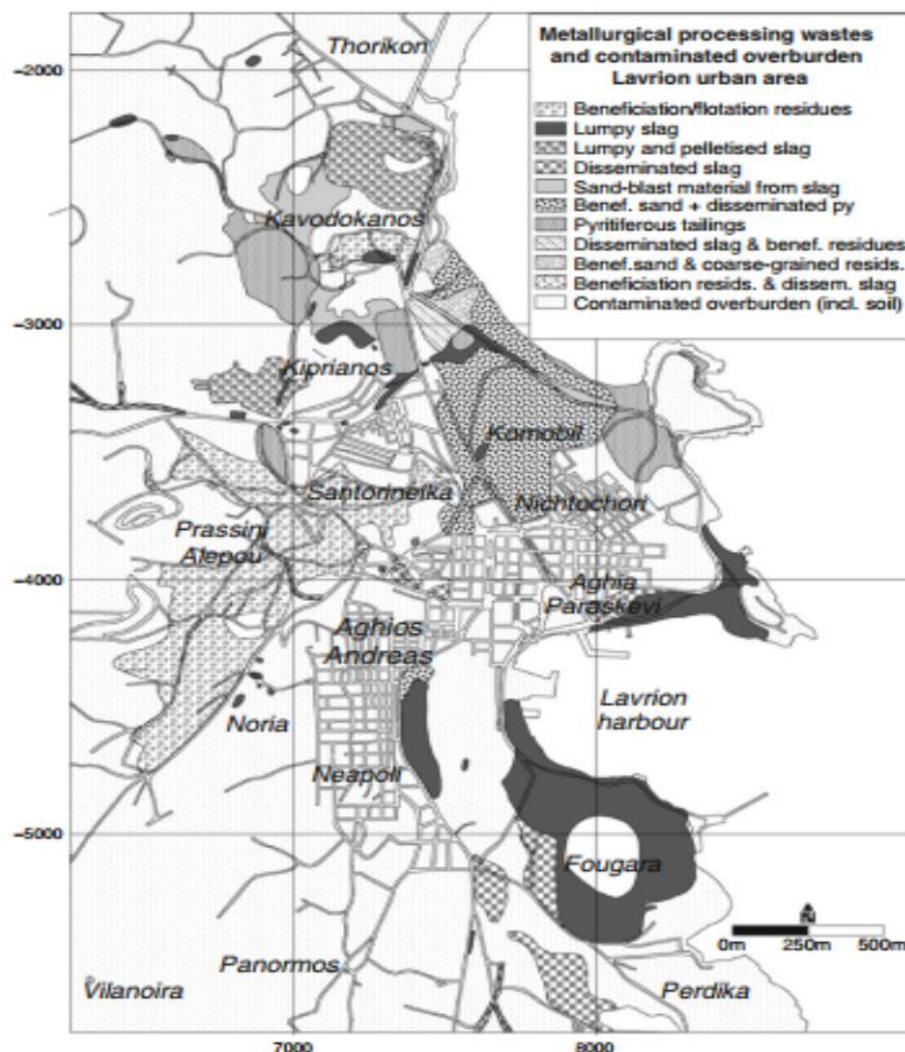
Το κάλυμμα υπερφόρτωσης ορίζεται ως το χαλαρό έδαφος, άργιλος, άμμος, χαλίκι ή άλλο ανομοιογενές υλικό που επικαλύπτει το υπόβαθρο και το οποίο είτε μεταφέρεται είτε σχηματίζεται στη θέση του (Jackson 1997, Demetriades 2010). Έτσι τρεις κύριες κατηγορίες μεταλλουργικών αποβλήτων επεξεργασίας εμφανίζονται στην αστική περιοχή του Λαυρίου:

1. Τα υπολείμματα ή απορρίμματα εμπλουτισμού/ επίπλευσης, τα οποία αποκαλούνται από τους ντόπιους κατοίκους του Λαυρίου και «σαβούρα» και αποτελούνται κυρίως από χονδρόκοκκα υλικά (π.χ. άμμο και κροκάλες). Σε σχέση με τα υπόλοιπα μεταλλευτικά απόβλητα καταλαμβάνουν τη μεγαλύτερη έκταση (Σχ. 14), και η χημική τους σύσταση εμπεριέχει τοξικά μέταλλα όπως μόλυβδο, κάδμιο, αρσενικό, αντιμόνιο κ.α. τα οποία διασπείρονται στην ευρύτερη περιοχή μέσω του αέρα και των επιφανειακών υδάτων προκαλώντας περιβαλλοντικές καταστροφές και βλάπτοντας την ανθρώπινη υγεία (Δημητριάδης κ.α. 2000).

2. Απορρίμματα σιδηροπυρίτη που χρησιμοποιούνταν σαν προϊόν εμπλουτισμού των μεταλλευμάτων και τα οποία εκτός των τοξικών στοιχείων που περιέχονται στη χημική τους σύσταση, δημιουργούν όξινη απορροή εξαιτίας της οξείδωσης τους από το βρόχινο νερό και

τον αέρα και εντοπίζονται όπως φαίνεται και στο Σχήμα 7 στη παραλία του Θορικού και στον Καβοδόκανο (Δημητριάδης κ.α. 2000).

3. Σκουριά ή σκωρία μεταλλεύματος (σβολιασμένη και σφαιροποιημένη) η οποία αποτελεί το προϊόν τήξης του μεταλλεύματος κατά τη διαδικασία εξαγωγής από αυτό αργυρούχου μόλυβδου και τα οποία εντοπίζονται κυρίως σε παραλίες καθώς και σε λοφώδες ανάγλυφο στο βόρειο και το νότιο τμήμα του Λαυρίου (Σχ. 14). Λόγω της υψηλής τους περιεκτικότητας σε τοξικά στοιχεία όπως αρσενικό, κάδμιο, μόλυβδο, υδράργυρο, ψευδάργυρο κ.α. όταν έρθουν σε επαφή με ατμοσφαιρικά κατακρημνίσματα (π.χ. βρόχινο νερό) και αέρα στο χερσαίο περιβάλλον οξειδώνονται με αποτέλεσμα την απελευθέρωση των παραπάνω τοξικών στοιχείων στο υπέδαφος (Δημητριάδης κ.α. 2000).



Σχ.14. Χάρτης με τα απόβλητα μεταλλουργικής επεξεργασίας συμπεριλαμβανομένου και του υπολειμματικού εδάφους (Demetriades 2010).

7. Η ρύπανση των υδάτων στα κατάντη ενός μεταλλείου χαλκού στα Apuseni Mountains της Ρουμανίας

7.1. Λίγα λόγια για τη περιοχή μελέτης και την ιστορία αυτής

Η εξορυκτική δραστηριότητα είναι μία κύρια αιτία ρύπανσης του περιβάλλοντος (Salomos 1995, Milu et al. 2002). Η ορυκτολογική σύσταση των πετρωμάτων και των μεταλλοφοριών είναι οι κύριοι παράγοντες για την ανάπτυξη της διαδικασίας ρύπανσης σε ένα τέτοιο περιβάλλον (Plumlee et al. 1993, Williams 2001, Milu et al. 2002). Πολλά νερά αποστράγγισης ορυχείων έχουν χαμηλό pH και φέρουν υψηλές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων (Boult 1996, Cidu et al. 1997, Lee et al. 2001, Dinelli et al. 2001, Minu et al. 2002).

Είναι ευρέως γνωστό και έχει ήδη αναφερθεί σε προηγούμενη ενότητα ότι η όξινη αποστράγγιση μεταλλείων (OAM) σχηματίζεται όταν οι δραστηριότητες εξόρυξης εκθέτουν θειούχα ορυκτά στο επιφανειακό περιβάλλον και σε πλούσιο σε οξυγόνο νερό (Gray 1997, Schrek 1998, Nordstrom et al. 2000, Milu et al. 2002). Η OAM προκαλεί τη ρύπανση των επιφανειακών και υπόγειων υδάτων και καταστρέφει τα υδάτινα οικοσυστήματα.

Η γνώση της περιεκτικότητας των υδάτων σε μέταλλα και της κινητικότητας των βαρέων μετάλλων είναι απαραίτητη ώστε να υπολογιστεί ο κίνδυνος για το περιβάλλον που προκύπτει από την εκμετάλλευση του μεταλλευτικού κοιτάσματος. Οι μεταλλικοί πόροι (χρυσός (Au), άργυρος (Ag), χαλκός (Cu), μόλυβδος (Pb), ψευδάργυρος (Zn), σίδηρος (Fe) κλπ.) της Ρουμανίας έχουν εξορυχθεί εντατικά. Στα βουνά Apuseni (δυτική Ρουμανία), εξορυκτικές δραστηριότητες έχουν αρχειοθετηθεί από τους Ρωμαϊκούς και μάλιστα προ- Ρωμαϊκούς χρόνους.

Περισσότερο από το 50% των εκτιμώμενων συνολικών αποθεμάτων της Ρουμανίας αποτελούνται από κοιτάσματα του Νεογενούς που εντοπίζονται στα όρη Apuseni και στα ανατολικά Καρπάθια όρη (Borcos and Vlad 1994, Milu et al. 2002). Τα πιο σημαντικά μέταλλα που σχετίζονται με το γεγονός αυτό είναι ο χρυσός, ο χαλκός, ο μόλυβδος και ο ψευδάργυρος (86% χρυσός, 62% χαλκός, 53% μόλυβδος-ψευδάργυρος του εθνικού δυναμικού).

Το Rosia Poieni είναι το μεγαλύτερο κοίτασμα χαλκού στα όρη Apuseni και τα οποία περιέχουν ένα δισεκατομμύριο τόνους μεταλλεύματος 0,36% χαλκού. Είναι μεταλλευτικό κοίτασμα πορφυριτικού χαλκού που σχετίζεται με μία μεταγενέστερη χαμηλού βαθμού πολυμεταλλική μεταλλοφορία επιθερμικού τύπου (Milu 1999, Milu et al. 2002). Αυτός ο τύπος μεταλλοφορίας είναι πιθανό να παράξει κυρίως όξινα, πλούσια σε μέταλλα ύδατα (Chapman et al. 1983, Milu et al. 2002).

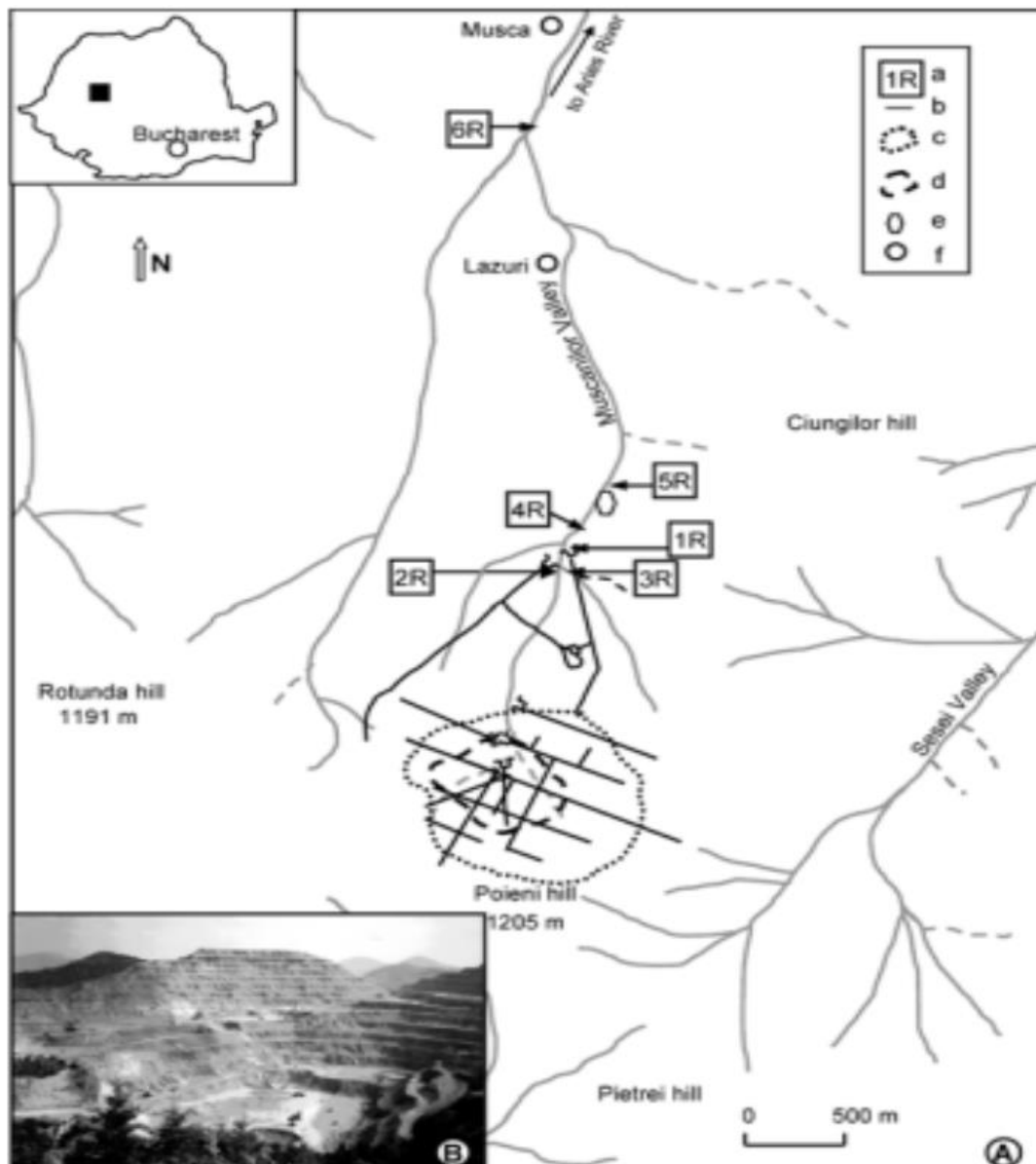
Το μεταλλευτικό κοίτασμα Rosia Poieni βρίσκεται στη περιοχή Alba, περίπου 8 χιλιόμετρα νοτιοανατολικά της πόλης Abrud. Η ανακάλυψη του προέκυψε από τοπικά γεωλογικά, γεωχημικά και γεωφυσικά προγράμματα έρευνας που πραγματοποιήθηκαν τη δεκαετία του 1960 και του 1970. Δημιουργήθηκαν χιλιόμετρα στοών με αρκετά επίπεδα και γεωτρήσεις προκειμένου να υπολογιστούν τα αποθέματα. Πλέον αυτά τα ερευνητικά έργα έχουν κλείσει και μερικώς πλημμυρίσει. Η εκμετάλλευση στο υπαίθριο μεταλλείο ξεκίνησε 10 χρόνια αργότερα.

Το ανοιχτό μεταλλείο έχει μέγιστη διάμετρο στα 800 μέτρα και η σημερινή κατακόρυφη επέκτασή του είναι 300 μέτρα (μεταξύ +910 και +1.210 μέτρων από την επιφάνεια της θάλασσας). Το ανώτερο τμήμα της ηφαιστειακής δομής της Rosia Poieni είναι άγονο. Το εξορυσσόμενο κάλυμμα υπερφόρτωσης (που αναφέρθηκε και σε προηγούμενη ενότητα) έχει παράξει τεράστιους όγκους αποβλήτων που έχουν εν μέρει αποτεθεί γύρω από τη περιοχή της ανασκαφής. Αυτό το υλικό έχει γίνει ορόσημο στη ζώνη αυτή που στερείται βλάστησης.

Η περιοχή έχει ένα εύκρατο ηπειρωτικό κλίμα, που χαρακτηρίζεται από υψηλές βροχοπτώσεις το φθινόπωρο και την άνοιξη και από χιόνι τον χειμώνα. Η περιοχή του μεταλλευτικού κοιτάσματος, αποστραγγίζεται από το ρυάκι Muscanilor και τους μικρούς του παραπόταμους σε μία λεκάνη απορροής περίπου 34 km² (Σχ. 15).

Το ρυάκι αυτό δημιουργείται στο λόφο του Poieni και ρέει μέσα από το υπαίθριο μεταλλείο του Rosia Poieni, όπου ξεπροβάλλουν νεογενείς ανδεσίτες-μικροδιορίτες και στη συνέχεια στο εξωτερικό τμήμα της περιοχής του μεταλλείου μέσω ιζηματογενών πετρωμάτων του Κρητιδικού-Παλαιογενούς. Ορισμένοι παραπόταμοι αποστραγγίζουν περιοχές που βρίσκονται εκτός του ορίου των αλλοιωμένων και μεταλλοποιημένων πετρωμάτων.

Η τοποθεσία του μεταλλείου περιβάλλεται από γεωργικές εκτάσεις που χρησιμοποιούνται κυρίως για βοσκή. Πριν τη συμβολή του με τον ποταμό Arges το ρυάκι Muscanilor ρέει μέσα από τα χωριά Lazuri και Musca. Μερικές φορές έντονες βροχοπτώσεις πλημμυρίζουν σε αυτά τα χωριά τη ζώνη του ρέματος που χρησιμοποιείται για οικιακούς σκοπούς και για τη γεωργία.



Σχ. 15. Α. Η κατάσταση του υπαίθριου μεταλλείου της Rosia Poieni Β. Φωτογραφία του υπαίθριου μεταλλείου της Rosia Poieni (BBA-NNA άποψη). Υπόμνημα: α δείγμα, β στοά, c όριο υπαίθριου μεταλλείου, d όριο της μικροδιοριστικής διείσδυσης, e χώροι απόθεσης μεταλλεύματος, f το χωριό (Milu et al. 2002).

7.2. Η όξινη απορροή μεταλλείων στο κοίτασμα πορφυριτικού χαλκού της Rosia Poieni

Το κοίτασμα της Rosia Poieni χαρακτηρίζεται από τη παρουσία μεγάλων ποσοτήτων σουλφιδίων και οξειδίων του σιδήρου. Η παρουσία ρωγμών αυξάνει τον ρυθμό διείσδυσης του νερού. Τα μεταλλευτικά έργα (υπαίθριο μεταλλείο, στοές εξερεύνησης και γεωτρήσεις και οι χώροι απόθεσης αποβλήτων πετρωμάτων) εκθέτουν σημαντικές ποσότητες σουλφιδίων

στον αέρα που κατά συνέπεια επιταχύνουν τη διαδικασία οξείδωσης και δημιουργούν όξινη απορροή των πετρωμάτων.

Η πιθανότητα παραγωγής οξέος σχετίζεται άμεσα με τη πιθανή οξείδωση θειούχων ορυκτών σε θειικά (θειικό οξύ). Οι υπολογισμοί ειδογένειας δείχνουν ότι ο χαλκός, ο ψευδάργυρος, ο μόλυβδος, το κάδμιο, το κοβάλτιο και το νικέλιο, υπάρχουν κυρίως ως είδη ελευθέρων μεταλλικών ιόντων. Είναι γνωστό ότι τα είδη ελευθέρων μεταλλικών ιόντων (π.χ. Cu_2^+) είναι η πιο βιοδιαθέσιμη και τοξική μορφή ιχνοστοιχείων που υπάρχουν στα φυσικά νερά (Apte et al. 1995, Milu et al. 2002).

Το αρσενικό (As) υπάρχει σαν As_5^+ σε διαλυτά άλατα αρσενικού. Αυτό δείχνει έναν οξειδωμένο χαρακτήρα που σε συνδυασμό με τη σταθερότητα είναι χαρακτηριστικά των αρσενικών ειδών (Brookins 1988, Milu et al. 2002). Σε όξινα περιβάλλοντα το As_5^+ είναι πολύ ευκίνητο ιόν. Αυτό το ιόν προκύπτει από την επιφανειακή αλλοίωση των ορυκτών που έχουν αρσενικό στη σύστασή τους (Moreno et al. 1999, Milu et al. 2002).

Στο κοίτασμα Rosia Poieni, το αρσενικό είναι βασικό συστατικό του εναργίτη (λουζονίτη), τετραεδρίτη και του τενναντίτη. Μικρές ποσότητες αρσενικού εντοπίστηκαν και στον σιδηροπυρίτη. Η προκαταρκτική μελέτη της μεταλλευτικής περιοχής του Rosia Poieni δείχνει ότι τα ύδατα απορροής του μεταλλείου περιέχουν σημαντικές ποσότητες βαρέων μετάλλων. Η οξείδωση και η υδρόλυση των σουλφιδίων από το μεταλλευτικό κοίτασμα έχει σαν αποτέλεσμα την παραγωγή οξύτητας και την επακόλουθη έκπλυση των μετάλλων (Milu et al. 2002).

8. ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΚΑΙ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Οι ορυκτές πρώτες ύλες αποτελούν σημαντικό και αναπόσπαστο κομμάτι στη σημερινή βιομηχανία καθώς οι ανάγκες του ανθρώπου για μεταλλεύματα αυξάνονται και επομένως μπορούμε να πούμε ότι η σχέση ανθρώπου-μεταλλευμάτων είναι σχέση εξάρτησης, καθώς οι χρήσεις αυτών καθημερινά αυξάνονται με αποτέλεσμα να αυξάνεται και η ζήτηση. Ωστόσο παρατηρούμε ότι σε πολλές περιπτώσεις γίνεται αλόγιστη εκμετάλλευση των μεταλλικών κοιτασμάτων χωρίς παράλληλα να υπάρχει κάποιο σχέδιο για την αποκατάσταση του περιβάλλοντος των μεταλλευτικών μονάδων.

Έτσι βλέπουμε εγκαταλελειμμένα μεταλλεία και ορυχεία όπως π.χ. αυτά της Κίρκης στη Βορειοανατολική Ελλάδα και του Λαυρίου στη Λαυρεωτική χερσόνησο, στα οποία οι αρμόδιες εταιρείες δεν έχουν προβεί σε αποκατάσταση τους, με αποτέλεσμα να έχουμε φαινόμενα όπως η όξινη απορροή μεταλλείων και η διασπορά βαρέων μετάλλων στους επιφανειακούς και υπόγειους υδροφόρους ορίζοντες, επιπτώσεις οι οποίες αποτελούν μείζον περιβαλλοντικά προβλήματα.

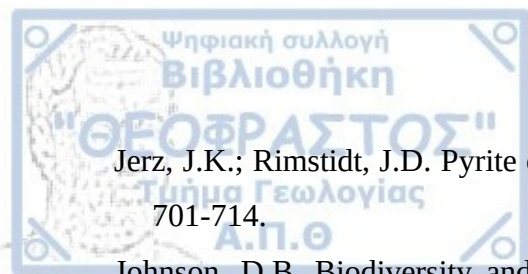
- Αρβανιτίδης (2020) Κρίσιμες ΟΠΥ της Ευρώπης - Διάλεξη ΑΜΦΙΘ
- Αρίκας, Κ. (2004). Περιβαλλοντικές επιπτώσεις από τα μεταλλεία Κίρκης: περιοχή Αλεξανδρούπολης. Δελτίον της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας, 36(1), 140-149.
- Δημητριάδης, Αλ. Βέργου, Βλαχογιάννης, Ν. (υπό δημοσίευση). Η ρύπανση της Λαυρεωτικής χερσονήσου και του αστικού περιβάλλοντος του Λαυρίου από τα μεταλλευτικά-μεταλλουργικά απορρίμματα και οι επιπτώσεις στην υγεία του τοπικού πληθυσμού. «Πρακτικά της Θ' Επιστημονικής Συνάντησης Νοτιοανατολικής Αττικής, Λαύριον, 13-16 Απριλίου 2000. Εταιρεία Μελετών Λαυρεωτικής, Καλύβια Θορικού Αττικής.
- Τσιραμπίδης, Α., & Φιλίππιδης, Α. (2013). Ορυκτοί Πόροι Ελλάδος: Αποθέματα και Αξία. Τομέας Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας, Τμήμα Γεωλογίας, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, σ, 46.
- Acevedo, F. The use of reactors in biomining processes. Electron. J. Biotechnol. 2000, 3, 10-11.
- Adler, R.; Rascher, J. A Strategy for the Management of Acid Mine Drainage from Gold Mines in Gauteng; CSIR: Pretoria, South Africa, 2007.
- Apte SC, Benko WI, Day GM (1995) Partition and complexation of copper in the Fly River, Papua, New Guinea. J Geochim Explor 52:67-79
- Arikas, K. (2007). Mineralogical and geochemical study of the Kirki mining wastes, Evros region, Greece-determination of the environmental impact by toxic and heavy metals. Bulletin of the Geological Society of Greece, 40(3), 1343-1353.
- Ayen, O. A., Iik, Y., & Mustafa, Y. (2010). A short review on the surficial impacts of underground mining. Scientific research and essays, 5(21), 3206-3212.
- Azam, S., & Li, Q. (2010). Tailings dam failures: a review of the last one hundred years. Geotechnical news, 28(4), 50-54.
- Bajkic, S., Narancic, T., Dokic, L., Đorđević, D., Nikodinović-Runić, J., Moric, I., & Vasiljevic, B. (2013). Microbial diversity and isolation of multiple metal-tolerant bacteria from surface and underground pits within the copper mining and smelting complex bor. Archives of biological sciences, 65(1), 375-386.
- Baker, B.J.; Banfield, J.F. Microbial communities in acid mine drainage. FEMS Microbiol. Ecol. 2003, 44,139-152.

- Bambas-Nolen, L.; Birn, A.; Cairncross, E.; Kisting, S.; Liefferink, M.; Mukhopadhyay, B.; Shroff, F.; van Wyk, D. Case study on extractive industries prepared for the lancer commission on global governance: Report from South Africa. *Lancet* 2013, 383, 630-667.
- Banister, S.; Van Biljon, M.; Pulles, W. Development of appropriate procedures for water management when planning underground mine closure-A regional approach using gold mining as a case study in. In *Proceedings of the WISA Mine Water Division-Mine Closure Conference*, Randfontein, South Africa, 23-24 October 2002; pp. 23-24.
- Barker, W.W.; Welch, S.A.; Chu, S.; Banfield, J.F. Experimental observations of the effects of bacteria on aluminosilicate weathering. *Am. Mineral.* 1998, 83, 1551-1563.
- Belzile, N.; Chen, Y.-W.; Cai, M.-F.; Li, Y. A review on pyrrhotite oxidation. *J. Geochem. Explor.* 2004, 84, 65-76.
- Bigham, J.M.; Schwertmann, U.; Traina, S.J.; Winland, R.L.; Wolf, M. Schwertmannite and the chemical modeling of iron in acid sulfate waters. *Geochim. Cosmochim. Acta* 1996, 60, 2111-2121.
- Blight, G.; Fourie, A. Catastrophe revisited-disastrous flow failures of mine and municipal solid waste. *Geotech. Geol. Eng.* 2005, 23, 219-248.
- Blodgett SB, Kuipers JR (2002). Technical Report on Underground Hard-Rock Mining: Subsidence and Hydrologic Environmental Impacts. Center for Science in Public Participation Bozeman, MT, p.50.
- Blowes, D.W.; Reardon, E.J.; Jambor, J.L.; Cherry, J.A. The formation and potential importance of cemented layers in inactive sulfide mine tailings. *Geochim. Cosmochim. Acta* 1991, 55, 965-978.
- Bonsall T.A., Spry P.G., Voudouris P., Tombros S., Seymour K., Melfos V. (2011). The Geochemistry of Carbonate-Replacement Pb-Zn-Ag Mineralization in the Lavrion District, Attica, Greece: Fluid Inclusion, Stable Isotope, and Rare Earth Element Studies. *Economic Geology*, 106, 619-651.
- Borcos M, Vlad S (1994) Plate tectonics and metallogeny in the East Carpathians and Apuseni Mountains. Geological Institute of Romania, IGCP project no 356, 7-19 June, Baia Mare, Romania
- Boult S (1996) Fluvial metal transport near sources of acid mine drainage: relationship of soluble, suspended and deposited metal. *Mineral Mag* 60:325-335
- Brookins DG (1988) pH-Eh diagrams in geochemistry. Springer, Berlin Heidelberg New York
- Bryner, L.C.; Walker, R.B.; Palmer, R. Some factors influencing the biological and non-biological oxidation of sulfide minerals. *Trans. Soc. Min. Eng. AIME* 1967, 238, 56-65.

- Byrne, P.M. (1991): A model for predicting liquefaction induced displacement due to seismic loading. The Second International Conference on Recent Advances in Geotechnical Earthquake Engineering and Soil Dynamics, St. Louis, Missouri, Paper No.7.
- Byrne, P.M. and Beaty, M. (1997): Liquefaction induced displacements. Seco e Pinto, P. S. (Ed.) 1997: Seismic behaviour of ground and geotechnical structures. -Proceeding of discussion special technical session on earthquake geotechnical engineering during fourteenth international conference on soil mechanics and foundation engineering, Balkema, Rotterdam, p. 185-195.
- Carson, C.D.; Fanning, D.S.; Dixon, J.B. Alfisols and Ultisols with Acid Sulfate Weathering Features in Texas. In Acid Sulfide Weathering; Kittrick, J.A., Fanning, D.S., Hossner, L.R., Eds.; Soil Science Society of America: Madison, WI, USA, 1982; Volume 10, pp. 127-146.
- Chakravarty, R.; Banerjee, P.C. Morphological changes in an acidophilic bacterium induced by heavy metals. *Extremophiles* 2008, 12, 279-284.
- Chapman BM, Jones DR, Jung RF (1983) Processes controlling metal ion attenuation in acid mine drainage streams. *Geochim Cosmochim Acta* 47:1957-1973
- Cidu R, Caboi R, Fanfani L, Frau F (1997) Acid drainage from sulfides hosting gold mineralization (Furtei, Sardinia). *Environ Geol* 30:231-237
- Concas, A.; Arda, C.; Cristini, A.; Zuddas, P.; Cao, G. Mobility of heavy metals from tailings to stream waters in a mining activity contaminated site. *Chemosphere* 2006, 63, 244-253.
- Conophagos EC (1980) *Le Laurium antique et la technique Grecque de la production de l'argent*. National Technical University, Athens, 458 pp. (in French).
- Cornell, R.M.; Schwertmann, U. *The Iron Oxides*, 2nd ed.; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2003.
- D'amore, J.; Al-Abed, S.; Scheckel, K.; Ryan, J. Methods for speciation of metals in soils. *J. Environ. Qual.* 2005, 34, 1707-1745.
- Da Silva, E.F.; Zhang, C.; Pinto, L.S.S.; Patinha, C.; Reis, P. Hazard assessment on arsenic and lead in soils of Castromil gold mining area, Portugal. *Appl. Geochem.* 2004, 19, 887-898.
- Damigos, D., & Kaliampakos, D. (2006). The "battle of gold" under the light of green economics: a case study from Greece. *Environmental Geology*, 50(2), 202-218.
- Davies, M.P.; Rice, S. An alternative to conventional tailings management-"Dry stack" filtered tailings. In *Proceedings of the Tailings and Mine Waste '01*, Fort Collins, CO, USA, 16-19 January 2001; pp. 411-420.
- Demetriades, A. (2010). Medical geology in Hellas: The Lavrion environmental pollution study. In *Medical Geology* (pp. 355-390). Springer, Dordrecht.

- Dermatis GN (1994) Landscape and monuments of Lavreotiki. Municipality of Lavreotiki, Lavrion, 298 pp. (text in Greek).
- Dinelli E, Lucchini F, Fabbri M, Cortecchi G (2001) Metal distribution and environmental problems related to sulfide oxidation in the Libiola copper mine area (Ligurian Apennines, Italy). *J Geochim Explor* 74:141-152
- Dockrey, J.W.; Lindsay, M.B.; Mayer, U.; Beckie, R.D.; Norlund, K.L.I.; Warren, L.A.; Southam, G. Acidic microenvironments in waste rock characterized by neutral drainage: Bacteria-mineral interactions at sulfide surfaces. *Minerals* 2014, 4, 170-190.
- Dold, B. (2005). Basic concepts of environmental geochemistry of sulfide mine-waste. *Mineralogía, geoquímica y geomicrobiología para el manejo ambiental de desechos mineros. XXIV Curso Latinoamericano de Metalogenia*, 22, 1-36.
- Dold, B. (2014). Evolution of acid mine drainage formation in sulphidic mine tailings. *Minerals*, 4(3), 621-641.
- Dold, B. Basic Concepts in Environmental Geochemistry of Sulfidic Mine-Waste Management; INTECH Open Access Publisher: Rijeka, Croatia, 2010.
- Dold, B.; Fontboté, L. A mineralogical and geochemical study of element mobility in sulfide mine tailings of Fe oxide Cu-Au deposits from the Punta del Cobre belt, northern Chile. *Chem. Geol.* 2002, 189, 135-163.
- Dold, B.; Wade, C.; Fontbote, L. Water management for acid mine drainage control at the polymetallic Zn-Pb-(Ag-Bi-Cu) deposit of Cerro de Pasco, Peru. *J. Geochem. Explor.* 2009, 100, 133-141.
- Durkin, T.V.; Herrmann, J.G. Focusing on the Problem of Mining Wastes: An Introduction to Acid Mine Drainage, EPA Seminar Publication No. EPA/625/R-95/007. Available online: <http://technology.infomine.com/enviromine/publicat/amdintro.html> (accessed on 11 March 2016).
- Dutrizac, J.E.; Jambor, J.L. Jarosites and their application in hydrometallurgy. *Rev. Mineral. Geochem.* 2000, 40, 405-452.
- Edwards, K.J.; Bond, P.L.; Gihring, T.M.; Banfield, J.F. An archaeal iron-oxidizing extreme acidophile important in acid mine drainage. *Science* 2000, 287, 1796-1799.
- Ehrlich, H.L. *Geomicrobiology*; Marcel Dekker: New York, NY, USA, 1996.
- Esdaile, L. J., & Chalker, J. M. (2018). The mercury problem in artisanal and small-scale gold mining. *Chemistry-A European Journal*, 24(27), 6905-6916.
- Evans, A. M. (2009). *Ore geology and industrial minerals: an introduction*. John Wiley & Sons.

- Fashola, M. O., Ngole-Jeme, V. M., & Babalola, O. O. (2016). Heavy metal pollution from gold mines: environmental effects and bacterial strategies for resistance. *International journal of environmental research and public health*, 13(11), 1047.
- Franks, D.M.; Boger, D.V.; Côte, C.M.; Mulligan, D.R. Sustainable development principles for the disposal of mining and mineral processing wastes. *Resour. Policy* 2011, 36, 114-122.
- Gelaude P, Kalmthout PV, Rewitzer C (1996) Laurion - The minerals in the ancient slags (195 pp.). Nijmegen, The Netherlands: Janssen Print.
- Golyshina, O.V.; Yakimov, M.M.; Lünsdorf, H.; Ferrer, M.; Nimtz, M.; Timmis, K.N.; Wray, V.; Tindall, B.J.; Golyshin, P.N. *Acidiplasma aeolicum* gen. Nov., sp. Nov., a Euryarchaeon of the family ferropasmaceae isolated from a hydrothermal pool, and transfer of *Ferroplasma cupricumulans* to *Acidiplasma cupricumulans* comb. Nov. *Int. J. Syst. Evol. Microbiol.* 2009, 59, 2815-2823.
- Gray NF (1997) Environmental impact and remediation of acid mine drainage: a management problem. *Environ Geol* 30:62-71
- Hamrin H (1980). Guide to Underground Mining Methods and Applications. Stockholm Atlas Copco, p. 40.
- Hayes, S.M.; White, S.A.; Thompson, T.L.; Maier, R.M.; Chorover, J. Changes in lead and zinc lability during weathering-induced acidification of desert mine tailings: Coupling chemical and micro-scale analyses. *Appl. Geochem.* 2009, 24, 2234-2245.
- Huminicki, D.M.C.; Rimstidt, J.D. Iron oxyhydroxide coating of pyrite for acid mine drainage control. *Appl. Geochem.* 2009, 24, 1626-1634.
- Hustrulid WA, Bullock RL (2001). Underground Mining Methods: Engineering Fundamentals and International Case Studies. Society for Mining Metallurgy and Exploration (SME), 718 p.
- IGME Working Group (1987) Exploration results in Lavrion for the location of mixed sulphide mineralisation (geologyore deposits-prefeasibility study). Institute of Geology and Mineral Exploration, Athena, Hellas, Open File Report E6411, 124 pp. (in Greek).
- Jackson JA (ed) (1997) Glossary of geology. American Geological Institute, Alexandria, Va., 769 pp.
- Jambor, J.L. Mineralogy of Sulfide-Rich Tailings and Their Oxidation Products. In Short Course Handbook on Environmental Geochemistry of Sulfide Mine-Waste; Jambor, J.L., Blowes, D.W., Eds.; Mineralogical Association of Canada: Quebec, QC, Canada, 1994; Volume 22, pp. 59-102.



Jerz, J.K.; Rimstidt, J.D. Pyrite oxidation in moist air. *Geochim. Cosmochim. Acta* 2004, 68, 701-714.

Johnson, D.B. Biodiversity and ecology of acidophilic microorganisms. *FEMS Microbiol. Ecol.* 1998, 27, 307-317.

Johnson, D.B. Importance of Microbial Ecology in the Development of New Mineral Technologies. In *Biohydrometallurgy and the Environment Toward the Mining of the 21st Century*; Amils, R., Ballester, A., Eds.; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 1999; Volume 9A, pp. 645-656.

Johnson, D.B.; Hallberg, K.B. The microbiology of acidic mine waters. *Res. Microbiol.* 2003, 154, 466-473.

Katerinopoulos A, Zissimopoulou E (1994) Minerals of the Lavrion mines. The Greek Association of Mineral and Fossil Collectors, Athena, Hellas, 304 pp.

Khozina, E.I.; Sherriff, B. Background research of the tailings area of a Ni-Cu mine for the determination of an optimal method of revegetation. *For. Snow Landsc. Res.* 2006, 80, 367-386.

Kwong, Y.T.J. Prediction and Prevention of Acid Rock Drainage from a Geological and Mineralogical Perspective; MEND Project 1.32.1; Mine Environment Neutral Drainage (MEND): Ottawa, Canada, 1993.

Lee CH, Lee HK, Lee JC (2001) Hydrochemistry of mine, surface and groundwaters from the Sanggok mine creek in the upper Chungju Lake, Republic of Korea. *Environ Geol* 40:482-494

Li WX (2003). Fuzzy models of analysis for rock mass displacements due to underground mining in mountain areas. *Mathematics in Practice and Theory*, 33 (2): 26-30.

Lottermoser, B. *Mine Wastes: Characterization, Treatment and Environmental Impacts*; Springer: New York, NY, USA, 2007; pp. 1-290.

Lyon S, et al (1993) *Burden of Gilt*. Mineral Policy Center, Washington

Manthos GK (1990) *Mining and Metallurgical Lavrion* (168 pp.). Lavrion, Hellas: Municipality of Lavrion. (text in Greek).

Marino Engineering Associates 2020 <https://meacorporation.com/category/geotechnical-engineering/mine-and-karst-subsidence/>

Marinos GP, Petrascheck WE (1956) *Laurium*. (In Greek with an extended abstract in English). *Geological and Geophysical Research*, IV, no. 1. Institute for Geology and Subsurface Research, Athena, Hellas, 246 pp.

- Mielke, R.; Pace, D.; Porter, T.; Southam, G. A critical stage in the formation of acid mine drainage: Colonization of pyrite by *Acidithiobacillus ferrooxidans* under pH-neutral conditions. *Geobiology* 2003, 1, 81-90.
- Milu V (1999) Hydrothermal alterations associated with Bolcana and Rosia Poieni porphyry copper deposit (South Apuseni Mountains) (in Romanian). PhD Thesis, Bucharest University
- Milu, V., Leroy, J., & Peiffert, C. (2002). Water contamination downstream from a copper mine in the Apuseni Mountains, Romania. *Environmental Geology*, 42(7), 773-782.
- Moreno F, Ferreira Da Silva E, Cañdida Gil M, Cardoso Fonseca E (1999) Evolution des teneurs en As dans un drainage à l'aval d'une ancienne exploitation minière (mine du Pintor, Portugal). *Chron Rech Mineral* 534:47-51
- Moses, C.O.; Nordstrom, D.K.; Herman, J.S.; Mills, A.L. Aqueous pyrite oxidation by dissolved oxygen and by ferric iron. *Geochim. Cosmochim. Acta* 1987, 51, 1561-1571.
- Naicker, K.; Cukrowska, E.; McCarthy, T. Acid mine drainage arising from gold mining activity in Johannesburg, South Africa and environs. *Environ. Pollut.* 2003, 122, 29-40.
- Ndeddy Aka, R.J.; Babalola, O.O. Effect of bacterial inoculation of strains of *Pseudomonas aeruginosa*, *Alcaligenes faecalis* and *Bacillus subtilis* on germination, growth and heavy metal (Cd, Cr, and Ni) uptake of *Brassica juncea*. *Int. J. Phytoremed.* 2016, 18, 200-209.
- Nordstrom DK, Alpers CN, Ptacek CJ, Blowes DW (2000) Negative Waters from Iron Mountain, California. *Environ Sci Technol* 34:254-258
- Nordstrom, D.K. Aqueous Pyrite Oxidation and the Consequent Formation of Secondary Iron Minerals. In *Acid Sulfate Weathering*; Kittrick, J.A., Fanning, D.S., Eds.; Soil Science Society of America: Madison, WI, USA, 1982; pp. 37-56.
- Nordstrom, D.K.; Jenne, E.A.; Ball, J.W. Redox Equilibria of Iron in Acid Mine Waters. In *Chemical Modeling in Aqueous Systems*; American Chemical Society: Washington, DC, USA, 1979; Volume 93, pp. 51-79.
- Nordstrom, D.K.; Southam, G. Geomicrobiology of Sulfide Mineral Oxidation. In *Geomicrobiology*; Banfield, J.F., Nealson, K.H., Eds.; Mineralogical Society of America: Chantilly, VA, USA, 1997; Volume 35, pp. 361-390.
- Norris, P.R.; Johnson, D.B. Acidophilic Microorganisms. In *Extremophiles: Microbial Life in Extreme Environments*; Horikoshi, K., Grant, W.D., Eds.; John Wiley & Sons: Hoboken, NJ, USA, 1998; pp. 133-154.
- Piotrowska-Seget, Z.; Cycoń, M.; Kozdroj, J. Metal-tolerant bacteria occurring in heavily polluted soil and mine spoil. *Appl. Soil Ecol.* 2005, 28, 237-246.

- Plumlee GS, Smith K, Ficklin WH, Meier AL, Briggs PH (1993) Understanding and predicting the composition of mine drainage waters: the importance of geologic and geochemical considerations. *Rev Econ Geol* 6:142-150
- Rawlings, D.E. Heavy metal mining using microbes 1. *Annu. Rev. Microbiol.* 2002, 56, 65-91.
- Reith, F.; Rogers, S.L.; McPhail, D.; Brugger, J. Potential for the Utilisation of Micro-Organisms in Gold Processing. In *Proceeding of the World Gold Conference, Cairns, Australia, 22-24 October 2007*; pp. 1-8.
- Ridley, J. (2013). *Ore deposit geology*. Cambridge University Press.
- Rimstidt, J.D.; Chermak, J.A.; Gagen, P.M. Rates of Reaction of Galena, Spalerite, Chalcopyrite, and Asenopyrite with Fe(III) in Acidic Solutions. In *Environmental Geochemistry of Sulfide Oxidation*; Alpers, C.N., Blowes, D.W., Eds.; American Chemical Society: Washington, DC, USA, 1994; Volume 550, pp. 2-13.
- Rimstidt, J.D.; Vaughan, D.J. Pyrite oxidation: A state-of-the-art assessment of the reaction mechanism. *Geochim. Cosmochim. Acta* 2003, 67, 873-880.
- Ritcey, G.M. (1989): *Tailings management*. Elsevier Science Publ, New York, p. 969.
- Ritchie, A.I.M. Sulfide Oxidation Mechanisms: Controls and Rates of Oxygen Transport. In *Short Course Handbook on Environmental Geochemistry of Sulfide Mine-Waste*; Jambor, J.L., Blowes, D.W., Eds.; Mineralogical Association of Canada: Quebec, QC, Canada, 1994; Volume 22, pp. 201-244.
- Robertson, A. and Mac, G. (1984): *Design of uranium tailings impoundments*. Short course on Extractive Metallurgy of Uranium, Elliot Lake, Ontario.
- Robertson, W.D. (1994): The physical hydrology of mill-tailings impoundments. In: Jambor, J.L. and Blowes, D.W. (eds.): *Short Course Handbook on Environmental Geochemistry of Sulfide Mine Waste*. Mineralogical Association of Canada, Nepean, v. 22, p. 1-17.
- Ross J., Voudouris P.C., Melfos V., Vaxevanopoulos M., Soukis K., Merigot K. (2021). The Lavrion silver district: Reassessing its ancient mining history. *Geoarchaeology*, 6:617-642.
- Salomons W (1995) Environmental impact of metals derived from mining activities: processes, predictions, prevention. *J Geochim Explor* 52:5-23
- Sato, M. Oxidation of sulfide ore bodies, II. Oxidation mechanisms of sulfide minerals at 25 °C. *Econ. Geol.* 1960, 55, 1202-1231.
- Schreck P (1998) Environmental impact of uncontrolled waste disposal in mining and industrial area in central Germany. *Environ Geol* 35:66-72

- Sima, M.; Dold, B.; Frei, L.; Senila, M.; Balteanu, D.; Zobrist, J. Sulfide oxidation and acid mine drainage formation within two active tailings impoundments in the Golden Quadrangle of the Apuseni Mountains, Romania. *J. Hazard. Mater.* 2011, 189, 624-639.
- Singer, P.C.; Stumm, W. Acid mine drainage: The rate-determining step. *Science* 1970, 167, 1121-1123.
- Skarpelis N (2007a) The Lavrion deposit (SE Attica, Greece): Geology, mineralogy and minor elements chemistry. *Neues Jahrbuch für Mineralogie Abhandlungen* 183:227-249.
- Skarpelis N (2007b) Lavrion: Ancient silver mines in a young extensional structural domain. In G Lister, M Forster, U Ring (eds) *Inside the Aegean Metamorphic Core Complexes*. *J. Virt Explor*, Electronic Edition, ISSN 1441-8142, 27 pp, paper 8.
- Skarpelis N, Argyraki A (2009) Geology and Origin of Supergene Ore at the Lavrion Pb-Ag-Zn Deposit, Attica, Greece. *Resour Geol* 59(1):1-14.
- Skarpelis, N. 1999. The Agios Filippou ore deposit, Kirki (Western Thrace). A base metal part of a high sulfidation epithermal system. *Bulletin of the Geological Society of Greece* XXXIII: 51-60.
- Skarpelis, N., and Triantafyllidis, S. 2004. Environmental impact from supergene alteration and exploitation of a high sulfidation epithermal type mineralisation (Kirki, NE Greece). *Applied Earth Science (Transactions of the Institute of Mining and Metallurgy: Section B)* 113(1): 110-116.
- Smejkalova, M.; Mikanova, O.; Borůvka, L. Effects of heavy metal concentrations on biological activity of soil micro-organisms. *Plant Soil Environ.* 2003, 49, 321-326.
- Smuda, J.; Dold, B.; Spangenberg, J.E.; Friese, K.; Kobek, M.R.; Bustos, C.A.; Pfeifer, H.-R. Element cycling during the transition from alkaline to acidic environment in an active porphyry copper tailings impoundment, Chuquibambilla, Chile. *J. Geochem. Explor.* 2014, 140, 23-40.
- Soliman MM (1998). *Environmental Hydrogeology*. CRC Press LLC, p.386.
- Song YH, Nie DX, Long C (2003). Analysis on deformation and failure model of excavating slope and prediction. *J. Calamity*, 18(2): 32-37.
- Tang F (2009). Research on mechanism of mountain landslide due to underground mining. *J. Coal Sci. Eng.*, 15(4): 351-354.
- Telmer, K.; Stapper, D. *A Practical Guide: Reducing Mercury Use in Artisanal and Small-Scale Gold Mining*; United Nations Environment Programme: Nairobi, Kenya; Geneva, Switzerland, 2012.

Telmer, K.H.; Veiga, M.M. World emissions of mercury from artisanal and small scale gold mining. In Mercury Fate and Transport in the Global Atmosphere; Springer: Heidelberg, Germany, 2009; pp. 131-172.

Triantafyllidis, S., Loupasakis, C., & Tsangaratos, P. (2016). Geochemical modeling-based rehabilitation proposal for abandoned sulfidic flotation mill tailings, Kirki, Thrace, NE Greece. *Environmental Earth Sciences*, 75(21), 1-19.

Triantafyllidis, S., Skarpelis, N., & Komnitsas, K. (2007). Environmental characterization and geochemistry of Kirki, Thrace, NE Greece, abandoned flotation tailing dumps. *Environmental Forensics*, 8(4), 351-359.

Tutu, H.; McCarthy, T.; Cukrowska, E. The chemical characteristics of acid mine drainage with particular reference to sources, distribution and remediation: The Witwatersrand basin, South Africa as a case study. *Appl. Geochem.* 2008, 23, 3666-3684.

Van Hille, R.P.; van Wyk, N.; Froneman, T.; Harrison, S.T. Dynamic Evolution of the Microbial Community in Bio Leaching Tanks; *Advanced Materials Research*; Trans Tech Publications: Pfaffikon, Switzerland, 2013; pp. 331-334.

Vega, F.; Covelo, E.; Andrade, M.; Marcet, P. Relationships between heavy metals content and soil properties in minesoils. *Anal. Chim. Acta* 2004, 524, 141-150.

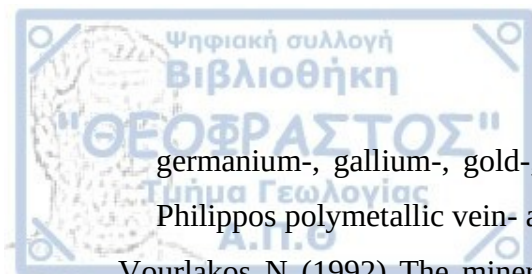
Vega, F.A.; Covelo, E.F.; Andrade, M. Competitive sorption and desorption of heavy metals in mine soils: Influence of mine soil characteristics. *J. Colloid Interface Sci.* 2006, 298, 582-592.

Voudouris P, Melfos V, Spry PG, Bonsall TA, Tarkian M, Solomos Ch (2008) Carbonate-replacement Pb-Zn-Ag±Au mineralization in the Kamariza area, Lavrion, Greece: Mineralogy and thermochemical conditions of formation. *Mineral Petrol* 94(1-2):85-106.

Voudouris P., Melfos V., Mavrogonatos C., Photiades A., Moraiti E., Rieck B., Kolitsch U., Tarantola A., Scheffer C., Morin D., Vanderhaeghe O., Spry P.G., Ross J., Soukis K., Vaxevanopoulos M., Pekov I.V., Chukanov N.V., Magganis A., Kati M., Katerinopoulos A., Zaimis S. (2021). The Lavrion Mines: A Unique Site of Geological and Mineralogical Heritage. *Minerals* 2021, 11, 76, 22 p.

Voudouris P., Melfos V., Spry P.G., Bonsall T., Tarkian M., Economou-Eliopoulos M. (2008). Mineralogical and fluid inclusion constraints on the evolution of the Plaka intrusion-related ore system, Lavrion, Greece. *Mineralogy and Petrology*, 93, 79-110.

Voudouris P., Repstock A., Spry P.G., Frenzel M., Mavrogonatos C., Keith M., Tarantola A., Melfos V., Tombros St., Zhai D., Cook N.J., Ciobanu C.L., Schaarschmidt A., Rieck B., Kolitsch U., Falkenberg J. (2022). Physicochemical constraints on indium-, tin-,



- germanium-, gallium-, gold-, and tellurium-bearing mineralizations in the Pefka and St Philippos polymetallic vein- and breccia-type deposits, Greece. *Ore Geology*, 140, 104348.
- Vourlakos N (1992) The minerals of Lavreotiki and the mineral components of its rocks. Library of the Society of Lavreotiki Studies, Lavrion, Publication No. 5, 31 pp. (text in Greek).
- Weiss, N.L. (ed.) (1985): SME mineral processing handbook. SME, 2144 p.
- Williams M (2001) Arsenic in mine waters: an international study. *Environ Geol* 40:267-278
- Xie, X.; Zhu, W.; Liu, N.; Liu, J. Bacterial community composition in reclaimed and unreclaimed tailings of Dexing copper mine, China. *Afr. J. Biotechnol.* 2013, 12, 4841-4849.
- Xie, Y.; Fan, J.; Zhu, W.; Amombo, E.; Lou, Y.; Chen, L.; Fu, J. Effect of heavy metals pollution on soil microbial diversity and Bermudagrass genetic variation. *Front. Plant Sci.* 2016, 7, 755.
- Yu, X., Gong, B., & Tang, C. A. (2021). Study of the slope deformation characteristics and landslide mechanisms under alternating excavation and rainfall disturbance. *Bulletin of Engineering Geology and the Environment*, 80(9), 7171-7191.