



ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ

**ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ ΚΑΙ ΓΕΩΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ**

**ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
"ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΗ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΓΕΩΛΟΓΙΑ"**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

**«Περιβαλλοντικές επιπτώσεις από παλαιά μεταλλευτική
δραστηριότητα στη Βόρεια Λαυρεωτική»**

ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΑ ΤΣΑΚΟΥ

(Διπλωματούχος Μηχανικός Μεταλλείων-Μεταλλουργός)

A.M. 28011

Τριμελής επιτροπή

Νικόλαος Σκαρπέλης , Καθηγητής Ε.Κ.Π.Α. (**Επιβλέπων**)

Ανθimos Ξενίδης, Επίκουρος Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Ιωάννης Μήτσης, Λέκτορας Ε.Κ.Π.Α.

ΑΘΗΝΑ

ΙΟΥΛΙΟΣ 2011

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

«Περιβαλλοντικές επιπτώσεις από παλαιά μεταλλευτική δραστηριότητα στη Βόρεια Λαυρεωτική»

ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΑ ΤΣΑΚΟΥ

A.M.: 28011

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ: Νικόλαος Σκαρπέλης, Καθηγητής Ε.Κ.Π.Α.

**ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ: Άνθιμος Ξενίδης, Επίκουρος Καθηγητής Ε.Μ.Π.
Ιωάννης Μήτσης, Λέκτορας Ε.Κ.Π.Α.**

Ιούλιος, 2011

Περίληψη

Στόχος αυτής της μεταπτυχιακής εργασίας ειδίκευσης είναι η διερεύνηση πιθανών περιβαλλοντικών επιπτώσεων από παλαιές μεταλλευτικές δραστηριότητες στη Βόρεια Λαυρεωτική και ιδιαίτερα στην περιοχή Πλάκας-Αδάμι.

Ο βαθμός περιβαλλοντικής ρύπανσης εκτιμήθηκε από τον προσδιορισμό της περιεκτικότητας τοξικών στοιχείων, όπως As, Pb, Cd, Hg, Fe, Ni, Cr, Zn, Sb, Cu και την ανάλυση ανιόντων NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , Cl^- σε δείγματα που συλλέχθηκαν από πηγάδια και γεωτρήσεις της ευρύτερης περιοχής, καθώς και από τη στοά 80 στην Πλάκα Κερατέας.

Ακολούθησε εκτίμηση επικινδυνότητας σωρών μεταλλευτικών αποβλήτων θέσης Αδάμι. Πραγματοποιήθηκε ορυκτολογική μελέτη, χημικές αναλύσεις του υλικού, δοκιμή τοξικότητας TCLP, δοκιμή γένεσης όξινης απορροής σε δείγματα μεταλλευτικών αποβλήτων, καθώς και προκαταρκτική αξιολόγηση της επικινδυνότητας σωρού μεταλλεύματος πυρροτίτη, πλησίον της στοάς 161.

Είναι εμφανής η πρόκληση όξινης απορροής από το σωρό πυρροτίτη στον οποίο παρατηρήθηκε το φαινόμενο της αυτοθέρμανσης. Η μέγιστη θερμοκρασία που μετρήθηκε ήταν 50 °C. Στην περίπτωση αυτή κρίνεται αναγκαία περαιτέρω μελέτη και άμεση αποκατάσταση.

Τα κύρια συμπεράσματα για την ποιότητα των υδάτων που συλλέχθηκαν στη στοά 80, είναι ότι το αρσενικό, ο μόλυβδος και το αντιμόνιο υπερβαίνουν τα θεσπιζόμενα όρια. Στα

δείγματα που συλλέχθηκαν σε γεωτρήσεις νερού και πηγάδια, διαπιστώθηκαν αυξημένες συγκεντρώσεις θειικών και χλωρίου.

Στον σωρό μεταλλευτικών αποβλήτων στη θέση Αδάμι, η πιθανότητα γένεσης όξινης απορροής είναι μικρή. Το υλικό δεν εμφανίζει χαρακτηριστικά τοξικότητας και οι τιμές συγκεντρώσεων των στοιχείων είναι όλες εντός ορίων. Πρόβλημα εκτιμάται ότι μπορεί να προκύψει από τα σωματίδια PM_{10} που περιέχουν βαρέα μέταλλα και τα οποία ενδέχεται να αποτελέσουν συστατικά πιθανής σκόνης στην ατμόσφαιρα.

Ως λύση αποκατάστασης της αισθητικής ρύπανσης στους σωρούς μεταλλευτικών αποβλήτων προτείνεται η φυτοκάλυψη.

Λέξεις Κλειδιά :

Μεταλλευτικά απόβλητα, επικινδυνότητα, όξινη απορροή μεταλλείου, Πλάκα, Λαύριο

Abstract

The purpose of this postgraduate thesis work was the study of environmental impact of past mining activities in Plaka-Adami area (Lavreotiki, SE Attica, Greece).

Assessment of the environmental impact was conducted by chemical analysis of toxic elements such as As, Pb, Cd, Hg, Fe, Ni, Cr, Zn, Sb, Cu and anions (NO_3^- , SO_4 , PO_4 , Cl) in water samples collected from wells and drills in the region, as well as drainage waters along the main mine gallery (gallery 80) in Plaka-Adami. High sulfate and Cl concentrations were detected in water samples from wells and drills, and elevated arsenic, lead and antimony concentrations in drainage mine waters.

The environmental mineralogy, chemistry, toxicity test TCLP and Acid Base Accounting test (ABA) of samples of abandoned mine wastes were investigated to assess the potential for acid mine drainage, with a view to propose remediation measures. Acid generation potential is low. Application of conventional dry covers is proposed for elimination of acid generation.

Preliminary assessment of the potential for acid drainage generation of a self-heating pyrrhotite dump was carried out as well. Temperatures around 50°C were measured in the pyrrhotite waste and native sulfur and Fe-sulfates were identified as products of reactions taken place.

Key words

Mine waste, toxicity characteristics, acid mine drainage, Plaka, Lavrion

Πρόλογος

Η παρούσα διπλωματική εργασία έχει σαν στόχο να διερευνήσει τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις από παλαιές μεταλλευτικές δραστηριότητες στη Βόρεια Λαυρεωτική. Εκπονήθηκε κατά το χρονικό διάστημα Νοέμβριου 2009 – Ιουλίου

2011 στα πλαίσια του Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών «Εφαρμοσμένη Περιβαλλοντική Γεωλογία» του Τμήματος Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος του Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών στον Τομέα Οικονομικής Γεωλογίας και Γεωχημείας. Τμήμα της εργαστηριακής έρευνας έγινε σε συνεργασία με το εργαστήριο Μεταλλουργίας του Τομέα Μεταλλουργίας και Τεχνολογίας Υλικών της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Έχοντας φέρει εις πέρας το δύσκολο έργο εκπόνησης της Διπλωματικής μου εργασίας θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον κ. Νικόλαο Σκαρπέλη, Καθηγητή του Ε.Κ.Π.Α. για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε με την ανάθεση του συγκεκριμένου θέματος, για τη βοήθειά του στην δειγματοληψία και την ορυκτολογική εξέταση δειγμάτων με XRD και SEM, τις συμβουλές και τις υποδείξεις, καθώς και τις γνώσεις που μου προσέφερε.

Επιπλέον θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Άνθιμο Ξενίδη, Επίκουρο Καθηγητή του Ε.Μ.Π. για την καταλυτική του συμβολή στην κατανόηση πολλών επιμέρους θεμάτων και την άψογη συνεργασία και τον κ. Ιωάννη Μήτση, Λέκτορα Ε.Κ.Π.Α. που αποτέλεσε μέλος της εξεταστικής μου επιτροπής, καθώς και για τις παρατηρήσεις του.

Τον κ. Κ. Παπαθανασίου, ο οποίος εργάστηκε επί έτη ως μηχανικός μεταλλείων της Γαλλικής Εταιρείας Μεταλλείων Λαυρίου, ευχαριστώ για τη βοήθειά του κατά την επίσκεψη για συλλογή δειγμάτων νερού στη στοά 80.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω το επιστημονικό προσωπικό του εργαστηρίου μεταλλουργίας Ε.Μ.Π. για την πολύτιμη βοήθεια και πιο συγκεκριμένα την κ. Ελένη Μήτση, την κ. Μαρία Γρέγου. Επίσης τα μέλη του εργαστηρίου του Τομέα Οικονομικής Γεωλογίας και Γεωχημείας, τον κ. Ευάγγελο Μιχαηλίδη και τον κ. Στράτο Κελεπερτζή για τη βοήθειά τους.

*Αφιερώνεται στους γονείς μου
και την αδερφή μου για τη συμπαράσταση και
τη συνεχή στήριξη που μου πρόσφεραν κατά τη διάρκεια των σπουδών μου.*

Περιεχόμενα

Περίληψη	3
Abstract	5
Πρόλογος.....	6
1. Εισαγωγή.....	14
1.1. Περιβαλλοντικά προβλήματα από εξόρυξη.....	15
1.2. Σκοπός εργασίας	18
2. Γεωλογία και Ιστορία Λαυρίου	22
2.1. Γεωλογία και Κοιτασματολογία Λαυρίου.....	23
2.2. Ορυκτολογία Λαυρίου υπογενετικής ή υπεργενετικής μεταλλοφορίας	27
2.3 Μεταλλευτική Ιστορία	28
2.3.1 Αρχαία μεταλλεία	30
3. Μεθοδολογία εργαστηριακής έρευνας.....	32
3.1 Μεθοδολογία δειγμάτων νερού	33
3.2 Εκτίμηση επικινδυνότητας σωρών μεταλλευτικών αποβλήτων θέσης Αδάμι	35
3.2.1. Χημικές αναλύσεις εδαφικών δειγμάτων	36
3.2.2. Δοκιμή τοξικότητας TCLP	37
3.2.3. Δοκιμή πρόβλεψης γένεσης όξινης απορροής	39
3.2.3.1 Μέτρηση pH πολφού	39
3.2.3.2 Δυναμικό οξύτητας (AP)	40
3.2.3.3 Δυναμικό εξουδετέρωσης (NP)	42
3.2.3.4 Δοκιμή Acid Base Accounting (ABA).....	44
3.2.4. Ορυκτολογική εξέταση με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM)	45
3.3 Ακτινογραφική εξέταση σωρού πυρροτίτη στη θέση Αδάμι.....	46
4. Αποτελέσματα εξέτασης υδάτων	47
4.1 Θέσεις δειγματοληψίας	48
4.2 Αποτελέσματα χημικών αναλύσεων	52
4.3 Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά υδάτων	58
4.3.1 Συγκέντρωση ιόντων υδρογόνου (pH).....	58
4.3.2 Θερμοκρασία T (°C).....	59
4.3.3. Ειδική ηλεκτρική αγωγιμότητα (E.C.).....	59
4.3.4. Ολικά Διαλυμένα Στερεά (T.D.S.).....	60
4.3.5 Δυναμικό οξειδοαναγωγής (Eh).....	61
4.4 Στοιχεία και ενώσεις στα υπόγεια νερά.....	62

4.4.1. Νιτρικά (NO_3^-)	62
4.4.2. Θειικά (SO_4^{2-})	62
4.4.3. Φωσφορικά (PO_4^{3-})	63
4.4.4. Χλωριούχα (Cl^-).....	63
4.5 Βαρέα μέταλλα	64
4.5.1. Αρσενικό (As)	64
4.5.2. Μόλυβδος.....	64
4.5.3. Ψευδάργυρος (Zn)	65
4.5.4. Αντιμόνιο (Sb).....	65
4.5.5. Κάδμιο (Cd).....	66
4.5.6. Χαλκός (Cu)	66
4.5.7. Νικέλιο (Ni).....	67
4.5.8. Χρόμιο (Cr).....	68
4.5.9. Σίδηρος (Fe)	68
4.5.10. Υδράργυρος (Hg).....	68
4.6 Όρια χημικών παραμέτρων σε ύδατα.....	70
4.6.1. Όρια για πόσιμο νερό	70
4.6.2. Έλεγχος καταλληλότητας χρήσης νερού για άρδευση	71
Κριτήρια ποιότητας αρδευτικού νερού	71
4.7 Ερμηνεία αποτελεσμάτων υδάτων.....	75
5. Αποτελέσματα εκτίμησης επικινδυνότητας σωρών μεταλλευτικών αποβλήτων θέσης Αδάμι ...	79
5.1 Σωροί μεταλλευτικών αποβλήτων Αδάμι και Σκλίβες, θέσεις δειγματοληψίας (Α και Β)	80
5.2 Αποτελέσματα χημικών αναλύσεων	81
5.2.1 Όρια για πόσιμο νερό και εδάφη.....	81
5.3.1 Αποτελέσματα δοκιμής τοξικότητας TCLP	85
5.3.2 Δοκιμή πρόβλεψης γένεσης όξινης απορροής	86
5.3.2.1 Μέτρηση pH πολφού	86
5.3.2.2 Δυναμικό οξύτητας (AP)	86
5.3.2.3 Δυναμικό εξουδετέρωσης (NP)	87
5.3.2.4 Δοκιμή Acid Base Accounting (ABA).....	88
5.3.3 Ορυκτολογική εξέταση δειγμάτων.....	89
5.4 Ερμηνεία αποτελεσμάτων	92
5.5 Πρόταση αποκατάστασης σωρού μεταλλευτικών αποβλήτων θέση Αδάμι	94

5.6	Σωρός πυρροτίτη	96
5.7	Ακτινογραφική εξέταση και αποτίμηση.....	98
5.8	Ερμηνεία αποτελεσμάτων	100
5.9	Αποκατάσταση σωρού πυρροτίτη στη θέση Αδάμι.....	103
6	Συζήτηση-Συμπεράσματα.....	105
7	Βιβλιογραφία	109
7.1	Βιβλία, Μελέτες και Δοκίμια	110
7.2	Δικτυακοί τόποι	113

Κατάλογος Εικόνων

Εικόνα 1. Γεωχημικός χάρτης κατανομής του αρσενικού (As) στο επιφανειακό έδαφος (0-10 cm) της Λαυρεωτικής χερσονήσου. Η κόκκινη οδοντωτή γραμμή δείχνει το νομοθετημένο όριο των 10 mg/kg As για κατοικημένες περιοχές (πηγή: Δημητριάδη et al, 2002).	20
Εικόνα 2. Συγκέντρωση μολύβδου στην περιοχή της Λαυρεωτικής (Korré et al, 2002).....	21
Εικόνα 3. Μεταλλοφορίες του Μειοκαίνου στην Αττικοκυκλαδική (Skarpelis, 2002).....	23
Εικόνα 4. Τμήμα του γεωλογικού χάρτη της Λαυρεωτικής χερσονήσου (περιοχές Πλάκα και Καμάριζα) (Skarpelis, 2007).	25
Εικόνα 5. Συνοπτική στρωματογραφική και γεωλογική εικόνα της μεταλλοφορίας του Λαυρίου. Α. Περιοχή Πλάκας (τομή Β-Ν, ανατολικά της επιφανειακής εμφάνισης του γρανοδιορίτη). Β. Περιοχή Έλαφος (Δ-Α) . Η διακεκομμένη γραμμή δείχνει την οριζόντια προβολή εκμετάλλευσης στην Στοά 80, όπου έγινε και δειγματοληψία νερών (Skarpelis, 2007).	26
Εικόνα 6. Αθηναϊκό τετράδραχμο του 5 ^{ου} αι. π.Χ.....	28
Εικόνα 7. Θέση μεταλλευτικού σωρού όπου πραγματοποιήθηκε συλλογή δειγμάτων.	35
Εικόνα 8. Είσοδος στοάς 80.	48
Εικόνα 9. Σημεία συλλογής δειγμάτων νερού από πηγάδια (Π1, ΠΚ1,Δ1) και από γεωτρήσεις (Ε01, Ε02, Ε03, Ε04, Ε05, ΜΚ001, ΜΚ002) και θέση εισόδου της στοάς 80.	49
Εικόνα 10. Σημεία δειγματοληψίας νερού κατά μήκος της στοάς 80 σε προβολή στην επιφάνεια.	50
Εικόνα 11. Πηγάδι υδροληψίας στην περιοχή Διψέλιζα όπου πραγματοποιήθηκε δειγματοληψία (Δ1).	51
Εικόνα 12. Γεώτρηση στην περιοχή Μαρκάτι (ΜΚ001) όπου συλλέχθηκε δείγμα νερού.	51
Εικόνα 13. Σωροί μεταλλευτικών αποβλήτων στην περιοχή Πλάκας Κερατέας (Α: σωρός στείρων, θέση Αδάμι , Β: σωρός στείρων, Σκλίβες , Γ: σωρός πυρροτίτη, θέση Αδάμι).	80
Εικόνα 14. Μικροφωτογραφίες (BSE) του υλικού -20μm.....	91
Εικόνα 15. Ο σωρός μεταλλευτικών αποβλήτων στη θέση Αδάμι Α, Πλάκας Κερατέας.	94
Εικόνα 16. Σωρός Α πριν από την αποκατάσταση, στη θέση Αδάμι.	95
Εικόνα 17. Σωρός Α, όπως μπορεί να διαμορφωθεί με την αποκατάσταση.....	95
Εικόνα 18. Σωρός πυρροτίτη (Γ) στη θέση Αδάμι.	96
Εικόνα 19. Σημείο στο σωρό πυρροτίτη με θερμοκρασία 50 °C	97
Εικόνα 20. Σημείο δειγματοληψίας επί σωρού πυρροτίτη.Φαίνονται οι αποθέσεις γιαιροσίτη και αυτοφυούς θείου κατά μήκος ρωγμών του σωρού. Η θερμοκρασία του υλικού ήταν ~25 °C	97
Εικόνα 21. Εικόνα στην κοίτη ανάντι του ρέματος από Αδάμι προς Μαρκάτι πλησίον σωρού πυρροτίτη. Η κίτρινη χρώση οφείλεται σε οξειδία/ υδροξείδια Fe.	101
Εικόνα 22. Ορθοφωτογραφία στην οποία φαίνεται ο σωρός πυρροτίτη καθώς και οι αποθέσεις γιαιροσίτη/γκαιίτη λόγω της όξινης απορροής.....	102
Εικόνα 23. Σχηματική απεικόνιση προτεινόμενης λύσης για αποκατάσταση σωρού πυρροτίτη (πηγή : Adam, 2003).....	103

Κατάλογος σχημάτων

Σχήμα 1. Ακτινοδιάγραμμα δείγματος ΡΟ-Ι, του σωρού πυρροτίτη στη θέση Αδάμι.....	99
---	----

Κατάλογος πινάκων

Πίνακας 1. Πρωτογενή και δευτερογενή ορυκτά στην περιοχή Πλάκας κατά LAPIS, 1999.	27
Πίνακας 2. Ποσότητα HCl που προστίθεται ανάλογα με τον παράγοντα αναβρασμού.	42
Πίνακας 3. Δυνατότητα παραγωγής οξύτητας με βάση το NPR (NP/AP)	45
Πίνακας 4. Γεωγραφικές συντεταγμένες για κάθε θέση δειγματοληψίας και κωδικός κάθε δείγματος.	50
Πίνακας 5. Αποτελέσματα επιτόπου μετρήσεων (δειγματοληψία στοάς και λοιπή περιοχή).	52
Πίνακας 6. Αποτελέσματα μετρήσεων από φασματοφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης, με τις παραμετρικές τιμές τους (δείγματα σε στοά).	53
Πίνακας 7. Αποτελέσματα μετρήσεων από φασματοφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης, με τις παραμετρικές τιμές τους (δείγματα από γεωτρήσεις και πηγάδια).	54
Πίνακας 8. Αποτελέσματα ανάλυσης ανιόντων από φασματοφωτόμετρο τύπου Hack DR/ 2000 και DR/4000.	55
Πίνακας 9. Αποτελέσματα μετρήσεων από παλαιότερη έρευνα σε δείγματα νερών από τη στοά 80* στην Πλάκα και την περιοχή στοών Καμάριζας σε mg/l. (Skarpelis et al, 2004)	56
Πίνακας 10. Ανώτερες επιτρεπτές τιμές παραμέτρων του πόσιμου νερού σύμφωνα με την Κ.Υ.Α. Υ2/2600/01 σε εναρμόνιση προς την οδηγία 98/83/ΕΕ.	71
Πίνακας 11. Κατηγορίες ποιότητας αρδευτικού νερού κατά το US Salini Laboratory (πηγή: Τσακίρης, 2004).	72
Πίνακας 12. Σύστημα ταξινόμησης του αρδευτικού νερού κατά Scofield (1936) (πηγή: Τσακίρης, 2004).	74
Πίνακας 13. Τιμές των ακόλουθων χημικών στοιχείων στο έδαφος (mg/kg).	81
Πίνακας 14. Ανώτατες επιτρεπτές τιμές για καταλληλότητα νερού προς πόση.	81
Πίνακας 15. Όρια συγκεντρώσεων για τα εδάφη σύμφωνα με τα Ολλανδικά πρότυπα (Dutch list, Πασπαλιάρης, 2003)	82
Πίνακας 16. Καναδικά όρια για την ανώτατη επιτρεπτή συγκέντρωση μεταλλικών ρύπων στα εδάφη (ppm) (πηγή: Πασπαλιάρης, 2003).	83
Πίνακας 17. Ανώτατες αποδεκτές τιμές μετάλλων σε εδάφη αστικών περιοχών (πηγή :Ε.Ρ.Α., TACO, 2002).	84
Πίνακας 18. Αποτελέσματα από δοκιμή TCLP, με την τεχνική ICP-MS.	85
Πίνακας 19. Όρια τοξικότητας μετάλλων για τη δοκιμή εκχύλισης TCLP (μονάδες σε ppb) U.S. EPA (1996).	85
Πίνακας 20. Τιμές pH πολφού.	86
Πίνακας 21. Τιμές ολικού άνθρακα και ολικού θείου (%) για τα δύο δείγματα με χρήση συσκευής Leco.	86
Πίνακας 22. Τιμές δυναμικού οξύτητας σε kg CaCO ₃ /t	87
Πίνακας 23. Τιμές δυναμικού εξουδετέρωσης σε kg CaCO ₃ /t.	88
Πίνακας 24. Ορυκτά που προσδιορίστηκαν στο SEM στα δυο δείγματα.	89
Πίνακας 25. Ορυκτά που προσδιορίστηκαν στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης με μεγέθος -10 μm στο δείγμα σκόνης κοκκομετρίας -20 μm από το σωρό μεταλλευτικών αποβλήτων Αδάμι Α.	90
Πίνακας 26. Αποτελέσματα ακτινογραφικής μελέτης των δειγμάτων σωρού πυρροτίτη, θέση Αδάμι.	98

1. Εισαγωγή

1.1. Περιβαλλοντικά προβλήματα από εξόρυξη

Η μεταλλευτική είναι μία από τις αρχαιότερες ανθρώπινες οικονομικές δραστηριότητες και έχει παίξει πρωτεύοντα ρόλο στη μετάβαση του ανθρώπου από την πρωτόγονη κατάσταση στο σύγχρονο πολιτισμό. Ωστόσο η εκμετάλλευση των μεταλλευμάτων κατά το παρελθόν, χωρίς μέτρα προστασίας του περιβάλλοντος, σε ορισμένες περιπτώσεις δημιούργησε διατάραξη του φυσικού περιβάλλοντος και σύνθετα περιβαλλοντικά προβλήματα. Ιδιαίτερα η εκβιομηχάνιση και η μεγάλη ανάπτυξη των ορυχείων και των μεταλλείων κατά τον 19ο και κατά τον 20ό αιώνα είχε σημαντικές περιβαλλοντικές συνέπειες.

Για αιώνες οι βασικές επιπτώσεις της μεταλλευτικής δραστηριότητας όπως καταστροφή του τοπίου, ρύπανση των νερών, των εδαφών και του αέρα, θεωρούνταν ως το τίμημα που έπρεπε να καταβληθεί για τη ζωτικής σημασίας παραγωγή των ορυκτών πρώτων υλών. Όμως οι καιροί έχουν αλλάξει και όπως χαρακτηριστικά έχει αναφερθεί σχετικά με τη μεταλλευτική δραστηριότητα, το να κερδίζεις πλούτο από την ανεκμετάλλευτη φύση, μια γενιά πίσω, αποτελούσε μια υπερήφανη επίδειξη προόδου. Σήμερα, θεωρείται πρόδρομος φυσικής καταστροφής (Καλιαμπάκος, 2001).

Σαν παράδειγμα αναφέρονται οι σωροί μεταλλευτικών απορριμμάτων του εγκαταλελειμμένου μεταλλείου Dragon της Αμερικής που ήταν αντικείμενο μελέτης για πολλά χρόνια. Η Αμερικανική Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος και διάφορες άλλες κρατικές υπηρεσίες έχουν καταβάλλει συντονισμένες προσπάθειες για να αξιολογήσουν την έκταση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων από την παλιά εξορυκτική δραστηριότητα και σε άλλες περιοχές, εκτός του μεταλλείου. Το μεταλλείο Dragon είναι ένα άριστο παράδειγμα ενός τόπου με την οπτική δυναμική της όξινης απορροής (Hauff et al, 2000).

Ο Ρίο Τίντο (Κόκκινος Ποταμός), είναι ένα ποτάμι στη νοτιοδυτική Ισπανία, με μεγάλη ιστορική σημασία καθώς και περιβαλλοντικό ενδιαφέρον. Από την αρχαιότητα, γινόταν κατά μήκος του εξόρυξη σε χαλκό, ασήμι, χρυσό και άλλα μέταλλα. Αποτέλεσμα της εξόρυξης των θειούχων κοιτασμάτων ήταν τα υψηλά επίπεδα ρύπανσης με οπτικές ενδείξεις το κόκκινο χρώμα. Από μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί το pH στις εκβολές του ποταμού είναι περίπου 2, ενώ όλες συμπέραναν ότι υπάρχουν αρκετά υψηλές συγκεντρώσεις πολλών βαρέων μετάλλων (Pb, Cu, Ca, Mn, Zn, Fe, Ag) και γένεση όξινης απορροής (Davis et al, 2000).

Ένα αποτέλεσμα της φυσικής οξείδωσης (γεωγενής παράγων) και της εκμετάλλευσης (ανθρωπογενής παράγων) πολυμεταλλικών μεταλλευμάτων είναι η όξινη απορροή. Η όξινη απορροή μεταλλείων είναι το αποτέλεσμα της οξείδωσης θειούχων ορυκτών σε μεταλλεία πολυμεταλλικών θειούχων μεταλλευμάτων, σε ορυχεία γαιανθράκων και σε χώρους διάθεσης στείρων υδρομηχανικού εμπλουτισμού με τη δράση του νερού, του οξυγόνου και βακτηρίων. Χαρακτηρίζεται από χαμηλό pH και υψηλές συγκεντρώσεις ιόντων τοξικών μετάλλων, όπως επίσης και θειικών ανιόντων, τα οποία ρυπαίνουν μεγάλες εκτάσεις εδαφών, επιφανειακά και υπόγεια υδατικά συστήματα. Για αυτό και θεωρείται σοβαρό περιβαλλοντικό πρόβλημα.

Η δημιουργία της όξινης απορροής μεταλλείων είναι το αποτέλεσμα μιας περίπλοκης σειράς χημικών αντιδράσεων που περιλαμβάνουν την απελευθέρωση θειικών ριζών. Οι αντιδράσεις αυτές είναι αυτοκαταλυόμενες και η ταχύτητά τους επιταχύνεται από τη δράση τυχόν υπαρχόντων βακτηρίων.

Επιπλέον περιλαμβάνουν την εξουδετέρωση της παραγόμενης οξύτητας από ανθρακικά κυρίως ορυκτά. Οι αντιδράσεις αυτές προκαλούν την καταβύθιση γύψου, υδροξειδίων των μετάλλων, οξυ-υδροξειδίων και άλλων ενώσεων. Εάν η ικανότητα ενός υλικού, που εκφράζεται ως δυναμικό εξουδετέρωσης, να εξουδετερώνει την παραγόμενη οξύτητα είναι μεγαλύτερη από την αντίστοιχη της παραγωγής της, τότε η προκαλούμενη απορροή θα είναι αλκαλική ή ουδέτερη. Πάντως θεωρείται πιθανόν, ακόμη και στην περίπτωση αυτή, να παράγεται τοπικά όξινη απορροή από κάποια τμήματα αποβλήτων ή στείρων υλικών εκμετάλλευσης, στα οποία υπερισχύουν διεργασίες οξείδωσης έναντι διεργασιών εξουδετέρωσης.

Στην περίπτωση περιοχών μεταλλείων, κύριες πηγές της, οι οποίες συνήθως παραμένουν ενεργές για πολλές δεκαετίες μετά το πέρας λειτουργίας των αντίστοιχων μονάδων, είναι οι επιφανειακές και υπόγειες μεταλλευτικές δραστηριότητες, οι σωροί υπερκειμένων και στείρων και τα τέλματα αποβλήτων του εμπλουτισμού. Οι αντιδράσεις δημιουργίας της όξινης απορροής είναι αυτοκαταλυόμενες και συνεπώς, όταν αρχίσουν, είναι πολύ δύσκολο να ανασταλούν (Κομνίτσας & Ξενίδης 2001).

Το φαινόμενο της απορροής όξινων νερών δεν είναι καθόλου σπάνιο σε ενεργά και εγκαταλελειμμένα υπόγεια μεταλλεία. Ειδικά, σε καιρούς οικονομικής ύφεσης, πολλές εκμεταλλεύσεις εγκαταλείφθηκαν αφήνοντας πίσω τους ανεξέλεγκτες καταστάσεις περιβαλλοντικού χαρακτήρα. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι το χαλκωρυχείο Μπέρκλεϋ

στην Μοντάνα των ΗΠΑ, το οποίο μετά την εγκατάλειψη του το 1982 μετατράπηκε σε μία γιγαντιαία λίμνη τοξικών νερών (<http://el.wikipedia.org>) .

Ένα άλλο περιβαλλοντικό πρόβλημα είναι η ρύπανση του αέρα από την σκόνη των μεταλλείων. Οι συσσωρεύσεις μεταλλοφόρων λειοτριβημένων στείρων αποβλήτων σε συνδυασμό με τις διαβρωτικές διεργασίες των ανέμων έχουν ως αποτέλεσμα τη μεταφορά τοξικής σκόνης με επακόλουθη την αποδέσμευση τοξικών μετάλλων όπως μόλυβδος, ψευδάργυρος, αρσενικό και άλλα .

Τέλος σημαντικές είναι και οι επιφανειακές αλλοιώσεις, που είναι αποτέλεσμα της εκμετάλλευσης πολυμεταλλικών μεταλλευμάτων. Κατά τη διάρκεια της εξορυκτικής δραστηριότητας των λατομείων προκαλούνται μεταβολές στο τοπίο με την αλλοίωση των ακανόνιστων μορφών του φυσικού αναγλύφου, τη δημιουργία κανονικών γεωμετρικών μορφών και την εμφάνιση άκαμπτων ευθύγραμμων τμημάτων σε αντικατάσταση των ομαλών καμπυλών του φυσικού τοπίου, επιφέροντας οπτική (αισθητική) ρύπανση (Καλιαμπάκος, 2001). Οπτική ρύπανση προκαλείται και από την ύπαρξη πλήθους μεταλλευτικών σωρών.

1.2. Σκοπός εργασίας

Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η αποτίμηση περιβαλλοντικών επιπτώσεων από παλαιά μεταλλευτική δραστηριότητα στη Βόρεια Λαυρεωτική και ιδιαίτερα στην περιοχή Πλάκας. Ο τύπος κοιτάσματος στο Λαύριο είναι πολυμεταλλικά ανθρακικά. Στο Λαύριο και στον ευρύτερο χώρο της Λαυρεωτικής αναπτύχθηκε από την αρχαιότητα, με κορύφωση τον 5ο και 4ο αιώνα π.Χ. έντονη μεταλλευτική και μεταλλουργική δραστηριότητα, που συνοδεύτηκε από ανάλογη οικονομική και πολιτιστική ανάπτυξη.

Οι αρχαίοι Έλληνες, από το 3500 π.Χ., εκμεταλλεύθηκαν τα μεταλλεύματα του Λαυρίου για την παραγωγή αργύρου (κυρίως) και μολύβδου, με μια αξιοθαύμαστη τεχνική υπόγειας εκμετάλλευσης, υδρομηχανικού εμπλουτισμού των μεταλλευμάτων και μεταλλουργικής κατεργασίας αυτών.

Το φυσικό και δομημένο περιβάλλον του Λαυρίου υπέστη τις αρνητικές συνέπειες από τη λειτουργία των μεταλλείων, αλλά και τις θετικές, από τις παραγωγικές-οικονομικές, τεχνολογικές, οικιστικές διαστάσεις του θέματος. Τα βλαπτικά αποτελέσματα που προέκυψαν κατά τη λειτουργία των μεταλλείων, που κράτησε αιώνες, είναι ορατά μέχρι και σήμερα, καθώς και οι προσπάθειες που έγιναν και γίνονται για την υπέρβασή τους. Αλλά παραδόξως τόσο στην αρχαία, όσο, κυρίως, στη νεότερη περίοδο, τα μεταλλευτικά έργα και η αποτυπωμένη πάνω τους αρχαία και νεότερη τεχνολογία, επίσης τα διάσπαρτα μεταλλευτικά και μεταλλουργικά κατάλοιπα στο φυσικό περιβάλλον του Λαυρίου απετέλεσαν βασικό συντελεστή του δομημένου περιβάλλοντος (βιομηχανικού και οικιστικού), γενικότερα της ιστορίας του, ακόμη και της σημερινής του εξέλιξης.

Στην περιοχή του Λαυρίου, λόγω της μακροχρόνιας μεταλλευτικής ιστορίας έχουν αποτεθεί μεταλλευτικά απόβλητα που περιέχουν βαρέα και τοξικά μέταλλα όπως Pb, Zn, Cd, As. Μάλιστα σε πολλές περιπτώσεις, η νεώτερη πόλη του Λαυρίου έχει χτιστεί γύρω και πάνω σε αυτούς τους σωρούς αποβλήτων.

Η εξόρυξη και η εκκαμίνευση των μεταλλευμάτων είχε ως αποτέλεσμα τη δημιουργία μεγάλων ποσοτήτων μεταλλευτικών και μεταλλουργικών αποβλήτων. Η αποσάθρωση (οξειδωση) των μεταλλοφόρων σωμάτων και η διάβρωση: (α) των πετρωμάτων, που φιλοξενούν τη μεταλλοφορία και τα οποία περιέχουν από μόνα τους σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις τοξικών στοιχείων, όπως μόλυβδος, αρσενικό, αντιμόνιο, κάδμιο κ.ά., (β) του

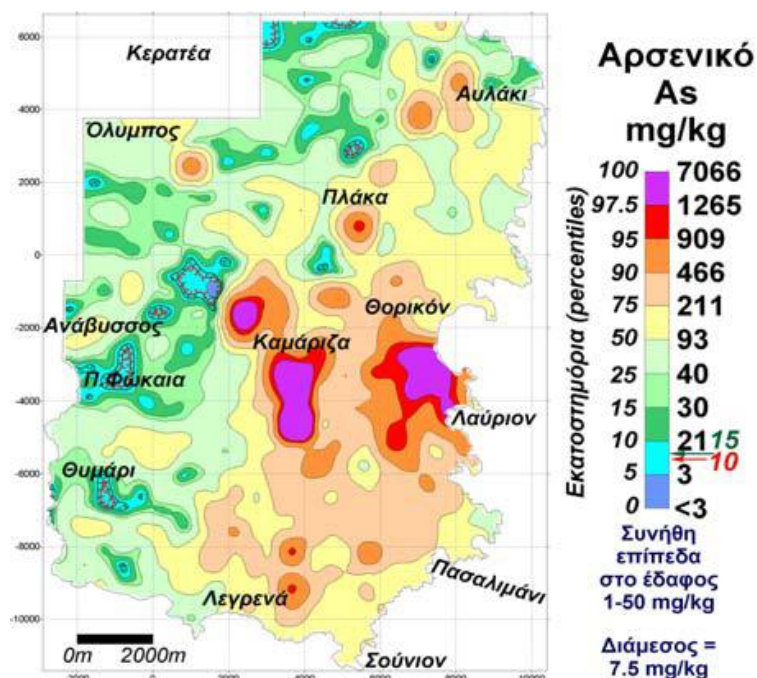
εδάφους και (γ) των σωρών των μεταλλευτικών και μεταλλουργικών αποβλήτων, είχε ως συνέπεια τη μεταφορά και εναπόθεση των ρυπασμένων υλικών στα πεδινά τμήματα της Λαυρεωτικής και στο θαλάσσιο περιβάλλον. Η κατά περιόδους εκχέρσωση και η καταστροφή των δασών από φωτιές επιτάχυναν τη διαβρωτική δράση του νερού και του ανέμου και την εξάπλωση της ρύπανσης. (Δημητριάδη et al, 2002).

Επομένως τα κύρια περιβαλλοντικά προβλήματα στη Λαυρεωτική σχετίζονται με τα οξειδωμένα θειούχα απόβλητα της μονάδας επίπλευσης, τα ανθρακικά απορρίμματα του εμπλουτισμού, τα σύγχρονα μεταλλουργικά απορρίμματα (σκουριές), η σκόνη και τα εξαιρετικά μολυσμένα εδάφη με Pb, Zn, As και Cd που απαντώνται σε όλη την περιοχή του Λαυρίου (Skarpelis, 2007).

Η περιοχή λόγω της πλούσιας μεταλλοφορίας της και της εκμετάλλευσής της είναι πεδίο ερευνών για πολλούς μελετητές. Σύμφωνα με μελέτη των Δημητριάδη et al (2002), χαρτογραφήθηκαν οι θέσεις και μερικώς η έκταση που καταλαμβάνουν τα μεταλλευτικά και μεταλλουργικά απόβλητα με μεθόδους τηλεπισκόπησης, ενώ πραγματοποιήθηκε και γεωχημική έρευνα, όπου τα αποτελέσματά της έδειξαν ότι ένα μεγάλο ποσοστό της Λαυρεωτικής χερσονήσου έχει υψηλές συγκεντρώσεις σε τοξικά χημικά στοιχεία, όπως μόλυβδος, αρσενικό, αντιμόνιο, κάδμιο κ.ά., που υπερβαίνουν τόσο τα φυτοτοξικά επίπεδα, όσο και τα νομοθετημένα όρια για οικιστικές περιοχές.

Οι τεράστιες ποσότητες των μεταλλευτικών και μεταλλουργικών αποβλήτων βρίσκονται διεσπαρμένες σε όλη σχεδόν την έκταση της Λαυρεωτικής χερσονήσου. Οι φυσικές διεργασίες της διάβρωσης από τη βροχή και τα ρέματα και η εναπόθεσή τους στις πεδιάδες, καθώς και η μεταφορά του λεπτόκοκκου υλικού από τον άνεμο, είχαν ως συνέπεια τη ρύπανση του επιφανειακού εδάφους σε ολόκληρη σχεδόν την έκταση της Λαυρεωτικής χερσονήσου.

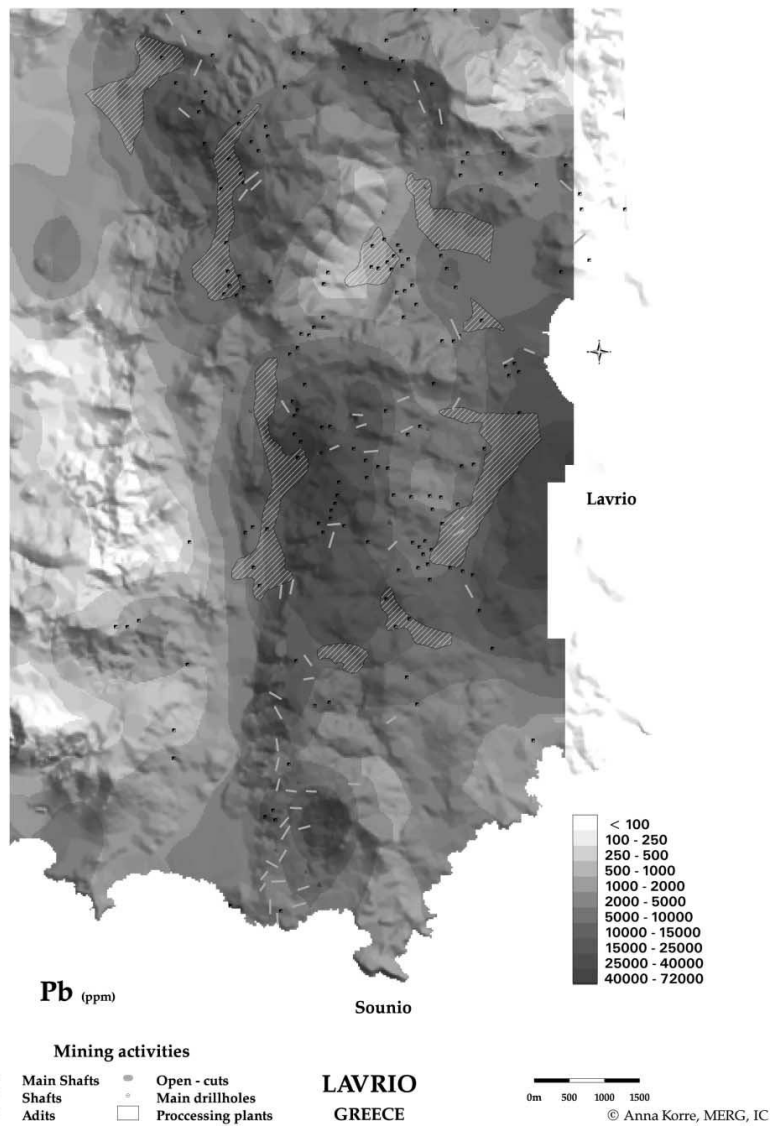
Έπειτα από εδαφοχημική έρευνα (Δημητριάδης et al., 2002) προέκυψε ότι τα εδάφη της Λαυρεωτικής χερσονήσου σε σύγκριση με τα κανονικά έχουν πολύ υψηλή περιεκτικότητα σε αρσενικό (η διάμεση τιμή τους είναι δωδεκαπλάσια των κανονικών εδαφών). Η υψηλή περιεκτικότητα του αρσενικού στα εδάφη της Λαυρεωτικής χερσονήσου οφείλεται στην ορυκτολογική σύσταση των θειούχων μεταλλευμάτων και στην οξείδωσή τους.



Εικόνα 1. Γεωχημικός χάρτης κατανομής του αρσενικού (As) στο επιφανειακό έδαφος (0-10 cm) της Λαυρεωτικής χερσονήσου. Η κόκκινη οδοντωτή γραμμή δείχνει το νομοθετημένο όριο των 10 mg/kg As για κατοικημένες περιοχές (πηγή: Δημητριάδη et al, 2002).

Σύμφωνα με τη μελέτη των Korré et al. (2002), έγινε ποσοτική και χωρική εκτίμηση των κινδύνων που συνδέονται με τα υψηλά επίπεδα μολύβδου στο έδαφος στην ευρύτερη περιοχή της Λαυρεωτικής, με τη χρήση γεωγραφικών συστημάτων πληροφοριών, αφού συλλέχθηκαν 425 δείγματα εδάφους σε έκταση 120 km². Στην εικόνα 2 που ακολουθεί, φαίνεται η εκτίμηση των επιπέδων μολύβδου για την περιοχή μελέτης, με τη χρήση GIS.

Άλλοι μελετητές που πραγματοποίησαν περιβαλλοντικές μελέτες με πεδίο έρευνας τη Λαυρεωτική ήταν ο Αλεξάκης (2002) με τη διδακτορική διατριβή με τίτλο η επίδραση γεωλογικών και ανθρωπογενών παραγόντων στην ποιότητα και χημική σύσταση των υπογείων νερών περιοχών της Ανατολικής Αττικής, ο Ζωτιάδης (2004) καταγράφοντας τη ρύπανση από βαρέα μέταλλα ως αποτέλεσμα των μεταλλευτικών και μεταλλουργικών δραστηριοτήτων και η Σταυράκη-Χατζηγεωργίου (1998) που ερευνήσε τις επιπτώσεις της ρύπανσης στην υγεία του τοπικού πληθυσμού, καθώς και άλλοι ερευνητές.



Εικόνα 2. Συγκέντρωση μολύβδου στην περιοχή της Λαυρεωτικής (Κορρέ et al, 2002).

2. Γεωλογία και Ιστορία Λαυρίου

2.1. Γεωλογία και Κοιτασματολογία Λαυρίου

Με τη γεωλογία της Λαυρεωτικής έχουν ασχοληθεί από παλαιά πολλοί ερευνητές. Πρώτος ο Lepsius (1893), ασχολήθηκε με τη στρωματογραφία της περιοχής και τη γεωλογία, η οποία στη συνέχεια μελετήθηκε από τους Μαρίνο & Petrascheck , 1956.



Εικόνα 3. Μεταλλοφορίες του Μειοκαίνου στην Αττικοκυκλαδική (Skarpelis, 2002).

(●) θειούχα αντικατάστασης σε ανθρακικά μεταλλεύματα, (○) τύπου skarn, (□) συνδεόμενα με ρήγματα αποκόλλησης (detachment faults), (—) επιθερμικές φλέβες

Η περιοχή της Λαυρεωτικής ανήκει στην Αττικοκυκλαδική Ενότητα (Μαρίνος & Petrascheck, 1956). Οι σχηματισμοί της Λαυρεωτικής (εξαιρουμένων των περιορισμένων σε έκταση και πάχος τριτογενών διαπλάσεων) αποτελούνται από μεταμορφωμένα πετρώματα.

Στη Λαυρεωτική εμφανίζονται δύο κύριες τεκτονικές ενότητες:

Η κατώτερη ενότητα, η οποία αποτελείται από το κατώτερο μάρμαρο που συχνά είναι δολομιτωμένο, από τους σχιστόλιθους της Καισαριανής και από το ανώτερο μάρμαρο, όπως φαίνεται και στις εικόνες 4 και 5.

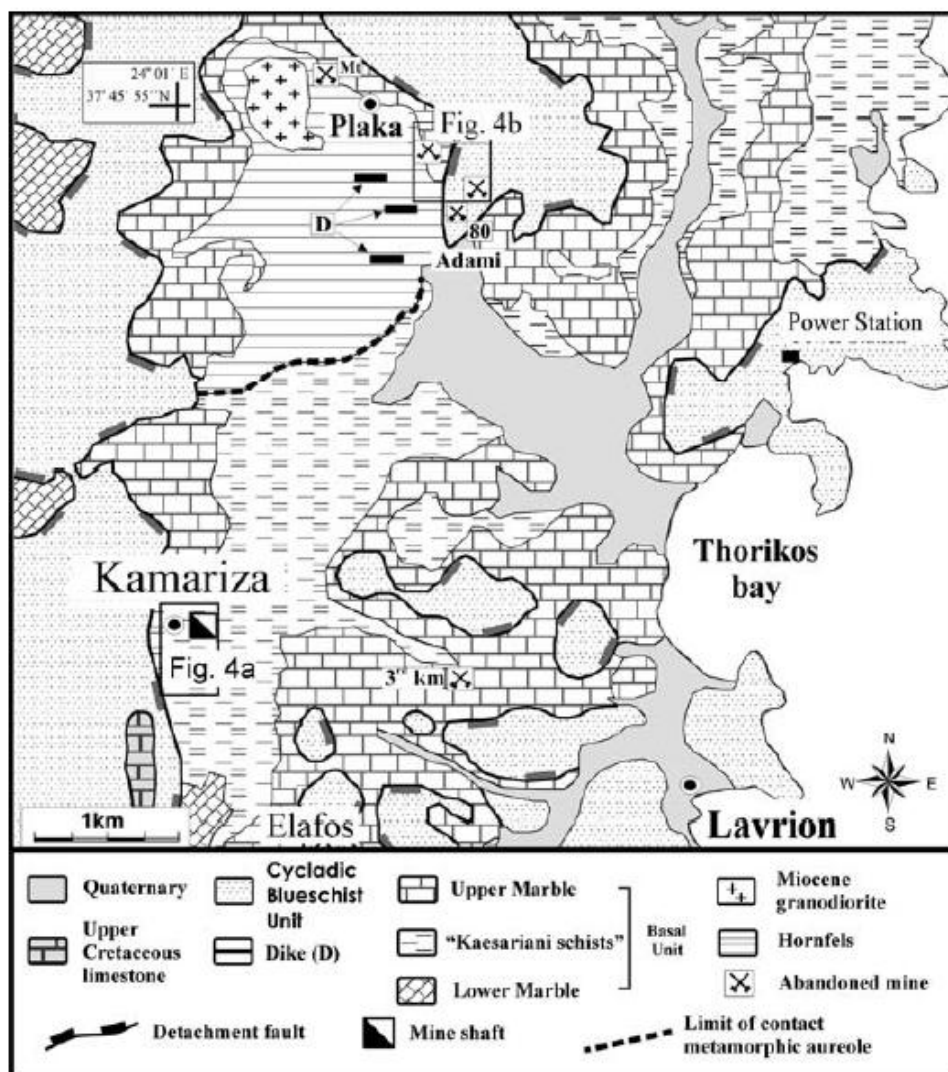
Η ηλικία των μαρμάρων βάσει ορισμένων απολιθωμάτων υπολογίζεται ότι είναι ανωτριάδική, κατωιουρασική. Το παρα-αυτόχθονο σύστημα είναι η κατώτερη τεκτονική ενότητα της Αττικής πάνω στην οποία βρίσκονται επωθημένες διάφορες άλλες τεκτονικές ενότητες, όπως η ενότητα των Κυκλαδικών κυανοσχιστόλιθων.

Η ενότητα αυτή αποτελείται από σερικιτικούς-χλωριτικούς σχιστόλιθους, και χαλαζίτες με παρεμβολές πρασινιτών και κρυσταλλικών ασβεστολίθων. Οι σερικιτικοί-χλωριτικοί σχιστόλιθοι είναι και οι χαρακτηριστικότερες λιθολογίες του Λαυρίου και περιέχουν μεταβασίτες με κυανοσχιστολιθικού τύπου παραγενέσεις (Skarpelis, 2007).

Τα πυριγενή πετρώματα του Λαυρίου βρίσκονται βορειοδυτικά και εμφανίστηκαν έπειτα από διείσδυση μάγματος στην Αττικοκυκλαδική Ενότητα κατά το Μειόκαινο. Προσδιορίστηκαν δύο διαφορετικοί τύποι πετρωμάτων, οι γρανοδιορίτες γύρω από την περιοχή της Πλάκας και πορφυριτικά πετρώματα κατά μήκος της ζώνης αποκόλλησης. Η παρείσφρηση του γρανοδιορίτη, συνοδεύτηκε από μεταμόρφωση σε βάρος των σχιστόλιθων Καισαριανής [Μαρίνος & Petrascheck, 1956, Skarpelis, 2007, Skarpelis et al, 2008, Liati et al., 2009].

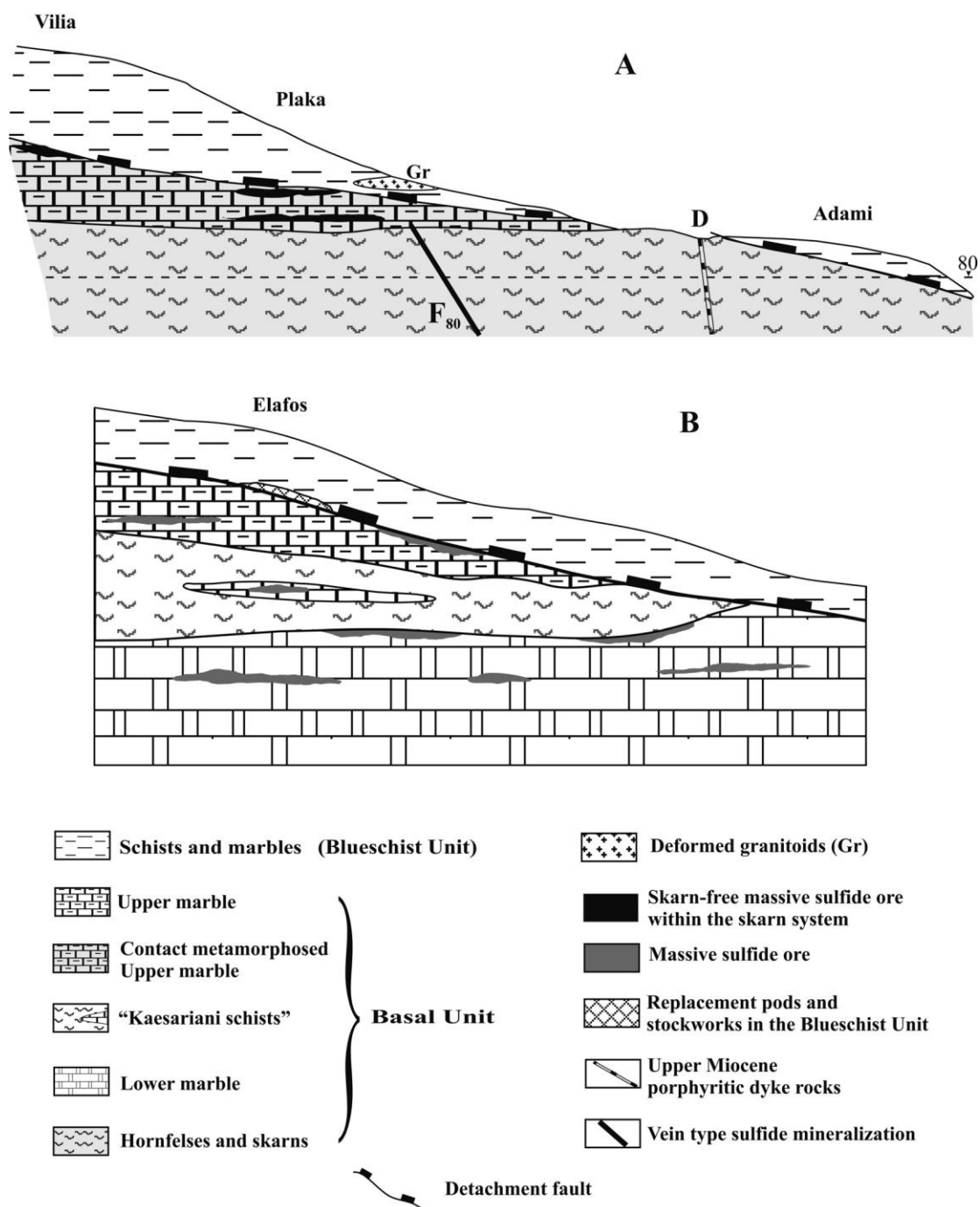
Η μεταλλοφορία Λαυρίου είναι τεκτονικά και λιθολογικά ελεγχόμενη. Το ρήγμα αποκόλλησης θεωρείται ότι έπαιξε κύριο ρόλο στην κυκλοφορία των υδροθερμικών ρευστών. Τα κύρια σουλφίδια είναι σιδηροπυρίτης, σφαλερίτης, και γαληνίτης, συνοδευόμενα από μικρότερες ποσότητες χαλκοπυρίτη, αρσеноπυρίτη και τετραεδρίτη. Μεταλλεύματα χαλκού και σιδυροπυρίτη αποτελούνται κυρίως από σιδηροπυρίτη, αρσеноπυρίτη, χαλκοπυρίτη και σφαλερίτη, γαληνίτη και θειούχα άλατα. Φθορίτης, βαρύτης, χαλαζίας και ανθρακικά είναι τα στείρα ορυκτά (Skarpelis, 2007).

Στην εικόνα 4 είναι ο γεωλογικός χάρτης των περιοχών Πλάκα και Καμάριζα του Λαυρίου.



Εικόνα 4. Τμήμα του γεωλογικού χάρτη της Λαυρεωτικής χερσονήσου (περιοχές Πλάκα και Καμάριζα) (Skarpelis, 2007).

Η οξείδωση των θειούχων μεταλλευμάτων οδήγησε στη δημιουργία σημαντικών αποθέσεων υπεργενετικών ορυκτών, ορισμένα εκ των οποίων υπήρξαν αντικείμενο εξόρυξης (π.χ. Fe, καλαμίνα) (Skarpelis&Argyaki, 2009).



Εικόνα 5. Συνοπτική στρωματογραφική και γεωλογική εικόνα της μεταλλοφορίας του Λαυρίου. Α. Περιοχή Πλάκας (τομή Β-Ν, ανατολικά της επιφανειακής εμφάνισης του γρανοδιορίτη). Β. Περιοχή Έλαφος (Δ-Α) . Η διακεκομμένη γραμμή δείχνει την οριζόντια προβολή εκμετάλλευσης στην Στοά 80, όπου έγινε και δειγματοληψία νερών (Skarpelis, 2007).

Από τους παραπάνω σχηματισμούς στη στενή περιοχή της Πλάκας δεν εμφανίζεται στην επιφάνεια το Κατώτερο Μάρμαρο του αυτόχθονου, το οποίο όμως είναι γνωστό από γεωτρήσεις.

2.2. Ορυκτολογία Λαυρίου υπογενετικής ή υπεργενετικής μεταλλοφορίας

Τα κύρια μεταλλεύματα του Λαυρίου αποτελούνται από θειούχα ή οξειδωμένα ορυκτά, κυρίως μολύβδου, ψευδαργύρου, χαλκού και σιδήρου. Τα κοιτάσματα των ορυκτών αυτών είναι κατά προτίμηση εντοπισμένα στις τεκτονικές επαφές των μαρμάρων με τους σχιστόλιθους. Αυτές είναι οι ονομαζόμενες μεταλλοφόρες ετερογενείς επαφές του Λαυρίου ή οι ζώνες διάτμησης (Skarpelis, 2007).

Στον πίνακα που ακολουθεί φαίνονται τα πρωτογενή και δευτερογενή ορυκτά που έχουν εντοπιστεί στην Πλάκα Κερατέας κατά το Lapis (1999) και δείχνουν τον έντονο βαθμό οξείδωσης της μεταλλοφορίας.

Πίνακας 1. Πρωτογενή και δευτερογενή ορυκτά στην περιοχή Πλάκας κατά LAPIS, 1999.

Πρωτογενή ορυκτά (Μαρίνος & Petrascheck, 1956 και Skarpelis, 2007)			Συνήθη δευτερογενή ορυκτά Από Lapis (1999)		
ανατάσης	τετραεδρίτης	αντιμονίτης	αδαμίνης	αρσενοδισκλοιζίτης	αλουνογενής
αραγωνίτης	σφαλερίτης	βουρτσίτης	αγγλεσίτης	αρσενολίτης	βροχανθίτης
αρσеноπυρίτης	ασβεστίτης	βαρίτης	βρουσίτης	κερουσίτης	χαλκηδόνιος
βουρνονίτης	κινναβαρίτης	εναργίτης	χαλκανθίτης	χαλκοφυλλίτης	χαλκοσίνης
φθορίτης	φραϊμπεργίτης	γαληνίτης	χρυσόκολλα	ιαμεσονίτης	κοβελίνης
σιδηρίτης	λελινκίτης	μαγνητίτης	δισκλοιζίτης	κοτενστεντίτης	επσομίτης
προυσίτης	πυραργυρίτης	σιδηροπυρίτης	ερυθρίτης	φαρμακοσιδηρίτης	αλοτριχίτης
πυρομορφίτης	πυροστιλπνίτης	πυρροτίτης	αιματίτης	χονεσίτης	υδροζινκίτης
χαλαζίας	ροδοχρωσίτης		κερμεσίτης	μπετεχινίτης	κονιχαλκίτης
σαφφλορίτης			μαλαχίτης	λεπιδοκροκίτης	μαγγανίτης
αυτοφύες αρσενικό			μελακονίτης	μελαντερίτης	μιμητίτης
αυτοφύης άργυρος			πολυαλίτης	παραμελακονίτης	φαρμακολίτης
αυτοφύες αντιμόνιο			φωσγενίτης	παρασυμπλεσίτης	πικερινγκίτης
			ροζασίτης	σκουλτενίτης	σαπωνίτης
			σιδεροτίλης	ταμαρουγκίτης	βαλεντινίτης
			βαναδινίτης	βουλφενίτης	βολταΐτης
			απλαβίτης	αλουμινοκοπιαπίτης	μπερθιερίτης
			κιζερίτης	μποϊντατίδης	κοκοϊμπίτης
			διμορφίτης	κοραναδίδης	ξανθοκονίτης
			κοπιαπίτης	χολλανδίτης	λαναρκίτης
			ραμσονίτης	στιμπικονίτης	αυτοφύες θείο

2.3 Μεταλλευτική Ιστορία

Οι Αρχαίοι Έλληνες ξέρουν ότι η εκμετάλλευση των μεταλλείων του Λαυρίου είχε ξεκινήσει από πολύ παλιά, αλλά, όπως γράφει ο Ξενοφώντας, “κανείς δεν επιχειρεί να πει από ποια εποχή άρχισε”. Ευρήματα λιθαργύρου σε χρονολογημένη στρωματογραφία στη Μακρόνησο, τοποθετούν την παραγωγή αργύρου τουλάχιστον στο 3000 π.Χ. Τον 7ο αιώνα εμφανίζονται τα αργυρά νομίσματα, με παραγωγή στην Αίγινα. Πιθανόν το 546 π.Χ. ο Πεισίστρατος κόβει τα πρώτα αθηναϊκά νομίσματα με τη γλαύκα και τη θεά Αθηνά. Το 483 γίνεται γνωστό στην Αθήνα (Κονοφάγος, 1980) ότι ένα καινούριο κοίτασμα είναι πολύ πλούσιο.



Εικόνα 6. Αθηναϊκό τετράδραχμο του 5^{ου} αι. π.Χ.

με τη γλαύκα και τη θεά Αθηνά.

Πρόκειται για την ανακάλυψη της τρίτης, και βαθύτερης, επαφής σχιστολίθων Καισαριανής-μάρμαρου κοντά στην επιφάνεια, στην περιοχή Μαρώνεια (σημερινή Καμάριζα-Άγιος Κωνσταντίνος). Η παραγωγή του αργύρου αυξάνεται στα 20.000 Kg το χρόνο. Εννιά χρόνια πριν τη λήξη του Πελοποννησιακού πολέμου, 20.000 δούλοι εξεγείρονται και περνάνε στο πλευρό των Σπαρτιατών, αφού έχουν λάβει υπόσχεση πως θα ελευθερωθούν. Πιθανώς, οι μισοί ή και περισσότεροι εξ αυτών ήσαν εργάτες στο Λαύριο. Η παραγωγή αργύρου καταρρέει. Το Λαύριο συνεχίζει με μειωμένη δραστηριότητα μέχρι και τους ρωμαϊκούς χρόνους και εγκαταλείπεται σχεδόν τον 1ο αιώνα μ.Χ.

Τα υπολείμματα της κατεργασίας των μεταλλευμάτων της Λαυρεωτικής από τους αρχαίους είναι τεράστια: 1,5 εκ. τόννοι σκουριάς και 10 εκ. τόννοι εκβολάδες. Από την κατεργασία αυτών των παραπροϊόντων ξεκινάει η νεότερη περίοδος μεταλλευτικών δραστηριοτήτων στη Λαυρεωτική, στη δεκαετία του 1860 και συνεχίζεται με επέκταση και περαιτέρω εκμετάλλευση των μεταλλείων (www.environ-develop.ntua.gr/)¹.

¹ <http://www.environ-develop.ntua.gr/htdocs/pantazidou/index.htm>

Έπειτα από δεκαεννιά αιώνες εγκατάλειψης, ο Ανδρέας Κορδέλας, το 1860, ήταν ο πρώτος που διέβλεψε την προοπτική της αξιοποίησης των αρχαίων σκουριών και εκβολάδων. Η νεότερη ιστορία της εκμετάλλευσης των κοιτασμάτων άρχισε το 1864 μ.Χ., όταν ο Ιταλός Σερπιέρη ίδρυσε στη θέση «Εργαστήρι» στο λιμάνι του Λαυρίου τη μεταλλουργική εταιρεία Roux Serpieri Fressynet C.A. Έτσι, δημιουργήθηκε η πρώτη μεταλλουργική βιομηχανία με καμίνους τύπου καστιλλάνου, μικρά πλυντήρια, μηχανουργία και σιδηρόδρομο. Το 1865 μ.Χ. άρχισε πάλι η παραγωγή αργυρούχου μολύβδου από την επεξεργασία των αρχαίων σκουριών και εκβολάδων και μετά από δύο χρόνια ακολούθησαν νέες εξορύξεις.

Το 1873 μ.Χ. η Roux Serpieri Fressynet C.A. αγοράστηκε από τον εκπρόσωπο της Τράπεζας Κωνσταντινουπόλεως Ανδρέα Συγγρό και μετονομάστηκε σε Εταιρεία των Μεταλλουργιών Λαυρίου. Το 1876 μ.Χ. ο Σερπιέρη ίδρυσε στη θέση «Κυπριανός», μία μεγαλύτερης δυναμικότητας εταιρεία, τη Γαλλική Εταιρεία Μεταλλείων Λαυρίου, στην οποία γινόταν κατεργασία θειούχων κ.ά. μεταλλευμάτων, όπως σφαλερίτη, σιδηροπυρίτη, γαληνίτη, κερουσίτη και σμιθσονίτη. Το 1930 η Γαλλική Εταιρεία αγοράστηκε από το επίσης γαλλικό συγκρότημα «Renaigoys». Με όλα αυτά το Λαύριο αναβίωσε και έγινε ένα από τα σπουδαιότερα μεταλλευτικά-μεταλλουργικά κέντρα στην Ευρώπη. Τα κύρια κέντρα εξόρυξης αυτής της περιόδου ήταν στην Καμάριζα-Σούριζα-Πλάκα.

Το 1977 έκλεισαν οριστικά τα μεταλλεία και το 1989 η μεταλλουργία. Το 1992 οι εγκαταστάσεις της Γαλλικής εταιρείας αγοράστηκαν από το Ελληνικό Κράτος, με σκοπό τη δημιουργία ενός Τεχνολογικού-Πολιτιστικού Πάρκου, εγχείρημα που το ανέλαβε το Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο (Δημητριάδης et al. 2000).

2.3.1 Αρχαία μεταλλεία

Τα αρχαία μεταλλεία εκτείνονται σε μια περιοχή μήκους 15 χλμ (στη βόρεια-νότια διεύθυνση, από το ύψος της Κερατέας μέχρι το σημερινό Άνω Σούνιο, 2 χλμ βόρεια του ναού στο Σούνιο) και πλάτους 7,5 χλμ. Κάθετα μεταλλευτικά φρέατα συναντούσαν υπόγειες στοές διαστάσεων 0,7 – 0,9 μέτρων. Έχουν βρεθεί πολλά χιλιόμετρα στοών και πάνω από 1000 πηγάδια (ερευνητικά, απομάκρυνσης μεταλλεύματος, είσοδοι-έξοδοι στοών) (www.environ-develop.ntua.gr/)².

Για τη διάνοιξη των στοών οι αρχαίοι τεχνίτες χρησιμοποιούσαν σφυρί και καλέμι και για την εξόρυξη του μεταλλεύματος κασμά ή αξίνα. Το μέταλλευμα σπασμένο σε κομμάτια μεταφερόταν με κοφίνια στην έξοδο των στοών και από εκεί με κάρα στα εργαστήρια. Οι στοές φωτίζονταν με λυχνάρια που είχαν μαζί τους οι τεχνίτες. Για τη στήριξη των στοών άφηναν κατά διαστήματα υποστηλώματα από το κοίτασμα ή έχτιζαν στηρίγματα με ξερολιθιά (Οικονομάκου, 1996).

Μετά την εξόρυξη, η επεξεργασία περιλάμβανε τα στάδια του εμπλουτισμού, της τήξης και της κυπέλλωσης. Ο εμπλουτισμός περιλάμβανε θραύση με κόπανους και τρίψιμο μέχρι οι κόκκοι να γίνουν μικρότεροι από 1 χιλιοστό και ξέπλυμα σε πλυντήρια, όπου κατακρατούνταν το βαρύτερο κλάσμα, αφού το νερό παρέσυρε το πιο ελαφρύ. Εκατοντάδες πλυντήρια έχουν βρεθεί στη Λαυρεωτική, συνήθως τοποθετημένα κοντά σε ρεματιές. Το νερό αποθηκευόταν σε δεξαμενές στεγανοποιημένες με μια διπλή στρώση: πρώτα ένα κονίαμα με διαπερατότητα παρόμοιας του μπετόν και μετά ένα επίχρισμα λιθαργύρου πάχους 1 χιλιοστόμετρου, με πρακτικά μηδενική διαπερατότητα.

Τα εμπλουτισμένα μεταλλεύματα (δηλ. το βαρύτερο κλάσμα) έλειωναν μέσα σε κατακόρυφα καμίνια τήξης, ενώ ένα ισχυρό ρεύμα αέρα εμφυσόταν με φυσερά. Ο μόλυβδος (μαζί με τον άργυρο που διαλύεται τέλεια στον μόλυβδο), έβγαινε από μία τρυπούλα στον πάτο του καμινιού, μαζί με τα υπόλοιπα (αναμειγμένα) υλικά της τήξης. Αυτά τα παραπροϊόντα τήξης ονομάζονται σκωρία ή σκουριά (slag).

Ο Κονοφάγος αναφέρει σαν τυπική σύσταση σκουριάς μια περιεκτικότητα 70-75% σε οξείδια του πυριτίου, του σιδήρου και του ασβεστίου. Όλα τα λειωμένα υλικά συλλέγονταν σε

² <http://www.environ-develop.ntua.gr/htdocs/pantazidou/index.htm>

λακκούβα, κάτω ο βαρύς μόλυβδος και πάνω η σκουριά, και διαχωρίζονταν εύκολα μετά τη στερεοποίηση.

Κατά την τελική διαδικασία, την κυπέλλωση (που εφαρμοζόταν μέχρι πρόσφατα), ο μόλυβδος διαχωριζόταν από τον άργυρο με οξείδωση σε πυρίμαχο σκεύος (κύπελλο) τοποθετημένο σε ειδική θολωτή κάμινο κυπελλώσεως. Ο οξειδωμένος μόλυβδος ή λιθάργυρος (λίθος αργύρου) έρεε έξω από την κάμινο, ενώ ο άργυρος που δεν οξειδώνεται παρέμενε σε αυτή. Κάμινοι κυπέλλωσης δεν έχουν βρεθεί, ή ύπαρξή τους συνάγεται από τα ευρήματα λιθαργύρου. Ο άργυρος καθαριζόταν περαιτέρω πριν κοπούν τα νομίσματα. Τέλος ο μόλυβδος εξαγόταν από τον λιθάργυρο με ανάτηξη (στα ίδια καμίνια τήξης) (www.environ-develop.ntua.gr/)³.

³ <http://www.environ-develop.ntua.gr/htdocs/pantazidou/index.htm>

3. Μεθοδολογία εργαστηριακής έρευνας

3.1 Μεθοδολογία δειγμάτων νερού

Η μελέτη που πραγματοποιήθηκε βασίστηκε σε αναλύσεις δειγμάτων τα οποία συλλέχθηκαν στην ευρύτερη περιοχή της Βόρειας Λαυρεωτικής. Συγκεκριμένα, η διαδικασία της δειγματοληψίας περιέλαβε τη συλλογή δειγμάτων νερού κατά μήκος της στοάς 80 που βρίσκεται στη Πλάκα Κερατέας και δειγμάτων νερού από γεωτρήσεις και πηγάδια των περιοχών Πλάκας, Μαρκάτι, Ελαιοχώρι, Διψέλιζα και Παλαιοκαμάριζα τον Ιανουάριο του 2010. Προκειμένου να συλλεχθεί το δείγμα από τις γεωτρήσεις, η αντλία θέτονταν σε λειτουργία αρκετά λεπτά πριν, ώστε να ξεπλυθούν οι σωλήνες. Δειγματοληψία από τη στοά 145 δεν έγινε λόγω της κακής κατάστασης διατήρησης της οροφής και του κινδύνου που υπήρχε.

Οι θέσεις των δειγμάτων νερού, εκτός της στοάς 80, προσδιορίστηκαν με τη χρήση συσκευής G.P.S. Garmin ETREX. Όλα τα δείγματα συλλέχθηκαν εις διπλούν, σε φιάλες πολυαιθυλενίου όγκου 250 ml και 50 ml αντίστοιχα, στα οποία πραγματοποιήθηκε επί τόπου μέτρηση των φυσικοχημικών παραμέτρων του νερού, με τη χρήση φορητού πολύμετρου. Οι παράμετροι που μετρήθηκαν ήταν η θερμοκρασία T(°C), το pH, η ειδική ηλεκτρική αγωγιμότητα (E.C.) (μS/cm), το δυναμικό οξειδοαναγωγής (Eh) (mV) και τα ολικά διαλυμένα στερεά (T.D.S.) (mg/l).

Τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε φορητό ψυγείο και ακολούθησε η μεταφορά των δειγμάτων στο Εργαστήριο Οικονομικής Γεωλογίας και Γεωχημείας του Τμήματος Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος του Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών και συντήρησή τους στο ψυγείο μέχρι την ανάλυσή τους.

Η διαδικασία προετοιμασίας των δειγμάτων ώστε να ακολουθήσει η χημική τους ανάλυση περιλάμβανε τη διήθησή τους σε αντλία κενού με ηθμούς Millipore διαμέτρου 0.45 μm, με σκοπό την απομάκρυνση αιωρούμενων σωματιδίων, τα οποία προκαλούν μεταβολές στη χημική σύσταση του νερού και τεχνικά προβλήματα στις αναλυτικές συσκευές.

Στις φιάλες των 50 ml ακολούθησε, μετά τη διήθηση, οξύνιση με 1 ml πυκνό HNO₃ στα 50 ml του δείγματος, ώστε το pH να είναι μικρότερο του 2. Η οξύνιση έγινε για να αποφευχθεί η προσρόφηση και απομάκρυνση από το νερό ορισμένων στοιχείων και για να αποτραπεί η ανάπτυξη βακτηριδίων, οι οξειδωτικές αντιδράσεις και η καθίζηση κατιόντων.

Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκαν αραιώσεις 1:10, 1:100 και 1:1000. Τα δείγματα αυτά μεταφέρθηκαν στο Εργαστήριο Μεταλλουργίας της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, όπου με τη χρήση φασματοφωτόμετρου ατομικής απορρόφησης (AAS, Atomic Absorption Photospectrometer) , μετρήθηκαν οι συγκεντρώσεις των ακόλουθων στοιχείων : αρσενικό (As), μόλυβδος (Pb), ψευδάργυρος (Zn), αντιμόνιο (Sb), κάδμιο (Cd), χαλκός (Cu), νικέλιο (Ni), χρώμιο (Cr), σίδηρος (Fe), υδράργυρος (Hg).

Τα δείγματα που ήταν στις φιάλες των 250 ml, μετά τη διήθησή τους, ήταν έτοιμα για τη μέτρηση συγκέντρωσης σε νιτρικά (NO_3^-), θειικά (SO_4^{2-}), φωσφορικά (PO_4^{3-}), και χλωριόντα (Cl^-). Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Οικονομικής Γεωλογίας και Γεωχημείας.

Η συγκέντρωση των θεικών μετρήθηκε σε φασματοφωτόμετρο της Hack (μοντέλο DR/ 4000) και χρειάστηκε να πραγματοποιηθούν κάποιες αραιώσεις μέχρι 1:100 όταν οι τιμές ήταν πολύ υψηλές και έφταναν τα 80 mg/l. Για τη διαδικασία της μέτρησης χρειάστηκε ειδικό αντιδραστήριο σε μορφή σκόνης (sulfate sulfaVer 4) και το φασματοφωτόμετρο ρυθμίστηκε στο πρόγραμμα “Hack Program sulfate group 3450” , με τη μέθοδο 8051 και με $\lambda=450$ nm.

Όσον αφορά τα νιτρικά μετρήθηκαν και αυτά στο φασματοφωτόμετρο τύπου Hack DR/ 4000, με το πρόγραμμα Hack Program 2530. Το αποτέλεσμα της μέτρησης του οργάνου δίδεται σε mg/l ($\text{NO}_3^- \text{ N}$), επομένως για τη μετατροπή του σε (NO_3^-) χρησιμοποιήθηκε ο τύπος ($\text{NO}_3^- \text{ N}$)*4.4 = NO_3^- . Η συγκέντρωση των φωσφορικών μετρήθηκε και αυτή με τη μέθοδο της φασματοφωτομετρίας (Hack DR/ 2000 Direct Reading Spectrophotometer), με $\lambda=890$ nm.

Οι συγκεντρώσεις των χλωριούχων μετρήθηκαν σε Hack μοντέλο DR/ 4000, αφότου πραγματοποιήθηκε μέτρηση τυφλού δείγματος. Το πρόγραμμα που επιλέχθηκε για τη μέτρηση των τιμών χλωρίου ήταν το Hack Program 1400 chloride group 3450, με $\lambda=455$ nm. Πραγματοποιήθηκαν ορισμένες αναγκαίες αραιώσεις και στα 25 ml δείγματος προσθέτονταν 2 ml mercuric thiocyanate solution και 1 ml ferric ion solution Hack. Μετρήσεις για συγκέντρωση χλωριούχων πραγματοποιήθηκαν μόνο για τα δείγματα που συλλέχθηκαν από γεωτρήσεις και πηγάδια.

Τέλος, αναλύθηκαν δείγματα με γνωστή περιεκτικότητα ώστε να ελεγχθεί η ακρίβεια των μετρήσεων.

3.2 Εκτίμηση επικινδυνότητας σωρών μεταλλευτικών αποβλήτων θέσης Αδάμι

Για την εκτίμηση της επιβάρυνσης πραγματοποιήθηκε συλλογή δειγμάτων από μεταλλευτικό σωρό στείρων στο παλαιό σημείο φόρτωσης μεταλλεύματος στη θέση Αδάμι, πλησίον της στοάς 80, στην Πλάκα Κερατέας. Κατά τη διάρκεια της δειγματοληψίας στο πεδίο δόθηκε ιδιαίτερη έμφαση στην αντιπροσωπευτικότητα του δείγματος με ομογενοποίηση, καθώς και για κάθε δείγμα γινόταν αφαίρεση του ανώτερου στρώματος (πάχους 5-10 cm) που περιείχε φερτό ή τυχαία ευρισκόμενο υλικό. Ακολούθησε ξήρανση των δειγμάτων και μεταφορά τους στο Εργαστήριο Οικονομικής Γεωλογίας και Γεωχημείας του Τμήματος Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος του Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών.

Σκοπός της δειγματοληψίας αυτής ήταν να είναι αντιπροσωπευτικό της περιοχής μελέτης το εκάστοτε δείγμα και η ποσότητα του επαρκής για τη διεξαγωγή των αναγκαίων αναλύσεων. Τα δείγματα ελήφθησαν το μήνα Οκτώβριο του 2010. Στην εικόνα που ακολουθεί φαίνεται η θέση του μεταλλευτικού σωρού όπου πραγματοποιήθηκε η συλλογή των δύο δειγμάτων.



Εικόνα 7. Θέση μεταλλευτικού σωρού όπου πραγματοποιήθηκε συλλογή δειγμάτων.

Τα στάδια προκατεργασίας των δειγμάτων μετά τη μεταφορά τους στο εργαστήριο ήταν ξήρανση, λειοτρίβηση, κοσκίνιση, διαίρεση και αποθήκευσή τους. Αναλυτικότερα, έπειτα από ξήρανση των δειγμάτων, ακολούθησε η θραύση τους σε 3 κλάσματα. Το πρώτο κλάσμα προέκυψε έπειτα από κοσκίνιση με κόσκινο διαμέτρου οπής $-20\ \mu\text{m}$ ώστε τα δείγματα να είναι κατάλληλα για SEM για μελέτη αιωρούμενων σωματιδίων μικρότερων των $10\ \mu\text{m}$ (PM_{10}). Το δεύτερο κλάσμα ήταν αποτέλεσμα θραύσης και έπειτα κοσκίνισης με κόσκινο $-9.5\ \text{mm}$. Το υλικό αυτό χρησιμοποιήθηκε για δοκιμή τοξικότητας TCLP. Τέλος, το τρίτο κλάσμα χρησιμοποιήθηκε για κονιοποίηση. Το κλάσμα αυτό ήταν αναγκαίο για τις χημικές αναλύσεις,

για δοκιμές πρόβλεψης όξινης απορροής (pH πολφού, δυναμικό οξύτητας, ολικό θείο, θειικά, δυναμικό εξουδετέρωσης).

Η εργαστηριακή έρευνα περιλάμβανε την κοκκομετρική, μικροσκοπική, χημική και ακτινογραφική μελέτη των δειγμάτων. Για τη μικροσκοπική μελέτη των δειγμάτων έγινε χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM). Αναλυτικότερα οι εργαστηριακές αναλύσεις περιλάμβαναν τα εξής :

1. Χημικές αναλύσεις
2. Δοκιμή TCLP
3. Δοκιμή πρόβλεψης γένεσης όξινης απορροής
 - 3.1 Μέτρηση pH πολφού
 - 3.2 Δυναμικό οξύτητας AP
 - 3.2.1 Ολικό θείο
 - 3.2.2 Θειικά
 - 3.3 Δυναμικό εξουδετέρωσης
4. Ορυκτολογική εξέταση (SEM)

3.2.1. Χημικές αναλύσεις εδαφικών δειγμάτων

Η διαλυτοποίηση των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε με διάλυμα βασιλικού νερού σε ρυθμισμένο έντονα οξειδωτικό περιβάλλον δηλαδή διάλυμα πυκνού υδροχλωρικού και νιτρικού οξέος σε αναλογία 1:3 και ακολούθησε προσδιορισμός των στοιχείων με Φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης.

Αναλυτικότερα, πραγματοποιήθηκε μεταφορά επαρκούς υλικού από τα δείγματα που είχαν κονιοποιηθεί, προς το Εργαστήριο Μεταλλουργίας της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, όπου ζυγίστηκε 0.5 gr από το κάθε δείγμα, προστέθηκαν αντίστοιχα 10 ml από πυκνό νιτρικό οξύ και ακολούθησε χώνευση. Έπειτα από τη χώνευση προστέθηκαν 30 ml διαλύματος πυκνού υδροχλωρικού οξέος και 10 ml νιτρικού. Ακολούθησε πάλι χώνευση μέχρι να φτάσει στο 1/3 του αρχικού του όγκου. Τέλος προστέθηκαν 40 ml διαλύματος πυκνού υδροχλωρικού οξέος και το διάλυμα συμπληρώθηκε με απιονισμένο νερό μέχρι ο όγκος του να είναι 100 ml. Ακολούθησε

βρασμός για 10 min, διήθηση και οι απαραίτητες αραιώσεις για να γίνει προσδιορισμός των στοιχείων.

Τα στοιχεία που προσδιορίστηκαν είναι μόλυβδος (Pb), αρσενικό (As), ψευδάργυρος (Zn), κάδμιο (Cd), νικέλιο (Ni), χρώμιο (Cr), σίδηρο (Fe) και κοβάλτιο (Co), με τη χρήση φασματοφωτόμετρου ατομικής απορρόφησης (AAS, Atomic Absorption Spectrophotometer) με φλόγα. Σε αυτό η μονοχρωματική ακτινοβολία παράγεται από ειδικές λυχνίες για κάθε μετρούμενο μέταλλο. Μέσα σε αυτές τις λυχνίες δημιουργείται ατμός του μετάλλου ο οποίος εκπέμπει φως σε συγκεκριμένη συχνότητα. Το δείγμα αεριοποιείται και ατμοποιείται με ψεκασμό σε φλόγα και οι ατμοί που περιέχουν τα άτομα του προς ανάλυση μετάλλου του δείγματος μπαίνουν στην πορεία του παραγόμενου από την λυχνία μονοχρωματικού φωτός. Από εκεί απορροφούν μια ποσότητα ενέργειας ανάλογη της περιεκτικότητας (αριθμού ατόμου) του δείγματος προς το εξεταζόμενο μέταλλο, η οποία μετράται από το μετρητή - φωτόμετρο.

3.2.2. Δοκιμή τοξικότητας TCLP

Η δοκιμή εκχυλισιμότητας Toxicity Characteristics Leaching Procedure (TCLP) αναπτύχθηκε από την Υπηρεσία Περιβάλλοντος των ΗΠΑ (United States Environmental Protection Agency, U.S. EPA) για το χαρακτηρισμό της τοξικότητας των στερεών απορριμμάτων. Επομένως η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται για να προσδιορίσει εάν ένα απόρριμμα παρουσιάζει χαρακτηριστικά τοξικότητας, σύμφωνα με τα περιβαλλοντικά όρια που έχουν τεθεί από την U.S. EPA. Όπως προαναφέρθηκε για τη μέθοδο αυτή χρησιμοποιήθηκε δείγμα από το δεύτερο κλάσμα.

Η εφαρμοζόμενη διαδικασία χρησιμοποιείται για την προσομοίωση του φαινομένου της εκχύλισης που ένα απόρριμμα μπορεί να υποστεί σε μια περιοχή απόθεσης. Μετά από την εφαρμοζόμενη πειραματική διαδικασία μετράται η διαλυτότητα συγκεκριμένων συστατικών. Τα εκχυλιστικά μέσα που χρησιμοποιούνται προσδιορίζονται από την αλκαλικότητα του δείγματος. Τα εκχυλιστικά μέσα είναι είτε CH_3COOH σε $\text{pH } 2.88 \pm 0.005$, είτε ρυθμιστικό διάλυμα $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{NaOH}$ σε $\text{pH } 4.93 \pm 0.005$.

Αναλυτικότερα, όσον αφορά την πειραματική διαδικασία, αρχικά ζυγίστηκαν 5 gr δείγματος, έπειτα το υλικό μεταφέρθηκε σε κωνική φιάλη 500 ml και προστέθηκαν 96.5 gr

απεσταγμένου νερού. Έπειτα η κωνική φιάλη τοποθετήθηκε για 5 min σε μηχανικό αναδευτήρα. Καταγράφηκε η ένδειξη του pH στο διάλυμα και ήταν μικρότερη του 5, στο πρώτο δείγμα $pH_1 = 4.96$ και στο δεύτερο δείγμα $pH_2 = 4.91$, επομένως χρησιμοποιήθηκε για την πειραματική διαδικασία το 1^ο διάλυμα εκχύλισης. Πραγματοποιήθηκε ζύγιση 100 gr του υλικού και τοποθετήθηκαν σε φιάλη εξαγωγής. Προστέθηκε το πρώτο διάλυμα εκχύλισης σε όγκο που ήταν 20 φορές το βάρος του στερεού δείγματος. Το πλαστικό δοχείο τοποθετήθηκε σε συσκευή ανάμιξης και περιστράφηκε με περίπου 30 rpm για 20 ώρες. Τέλος έγινε λήψη με απόχυση του υπερκείμενου υγρού, διηθήθηκε με μικροδιήθηση και ακολούθησε μέτρηση με ατομική απορρόφηση της συγκέντρωσης των τοξικών συστατικών.

Η μέτρηση της συγκέντρωσης των τοξικών στοιχείων πραγματοποιήθηκε με φασματομετρία μάζας με πηγή επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry, ICP-MS). Η φασματομετρία μάζας με πηγή επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP-MS) είναι η πιο ευρέως χρησιμοποιούμενη τεχνική φασματομετρίας ατομικών μαζών ή ανόργανης φασματομετρίας μάζας, όπου η διέγερση του διαλελυμένου δείγματος γίνεται με πλάσμα αργού (ICP), παρόμοια με την τεχνική ICP-AES, αλλά ο διαχωρισμός και η ανίχνευση των ιόντων που σχηματίζονται από το δείγμα, γίνεται με φασματόμετρο μάζας, με βάση το λόγο μάζας m προς το φορτίο τους z (m/z). Σχεδόν όλα τα στοιχεία του περιοδικού πίνακα μπορούν να προσδιοριστούν με την τεχνική ICP-MS, η οποία εφαρμόζεται με επιτυχία για τον προσδιορισμό στοιχείων ή ισοτόπων στοιχείων σε περιοχές συγκεντρώσεων ιχνών, με όρια ανίχνευσης 0.001-1 ppb, στους τομείς της γεωχημικής έρευνας, του περιβάλλοντος, της πυρηνικής χημείας κ.λ.π. (Οξενκιούν-Πετροπούλου, 2008).

3.2.3. Δοκιμή πρόβλεψης γένεσης όξινης απορροής

3.2.3.1 Μέτρηση pH πολφού

Η μέθοδος αυτή είναι μια διαδικασία μέτρησης pH σε δείγματα εδαφών και αποβλήτων. Τα απόβλητα που εξετάζονται με τη μέθοδο αυτή μπορεί να είναι στερεά, λάσπες, ή μη υδατικά υγρά δείγματα. Εάν τα δείγματα περιέχουν νερό, αυτό δεν μπορεί να ξεπερνά το 20 % του συνολικού όγκου τους. Η δοκιμή αυτή αποτελεί μια εύκολη και γρήγορη μέθοδο για την εκτίμηση της τοξικότητας / αλκαλικότητας του εξεταζόμενου δείγματος.

Το pH του εδαφικού διαλύματος είναι ίσως η σημαντικότερη χημική ιδιότητα του εδάφους. Από αυτό εξαρτάται η ισορροπία των κατιόντων μεταξύ των προσροφημένων και των διαλυμένων συγκεντρώσεων. Γενικά ισχύει ότι όσο χαμηλότερο το pH από την ουδετερότητα (pH 7) τόσο η συγκέντρωση των κατιόντων στο εδαφικό διάλυμα αυξάνει. Για τα θρεπτικά αυτό είναι καλό για μικρό χρονικό διάστημα, γιατί αυξάνεται η βιοδιαθεσιμότητά τους για τα φυτά. Όμως σε μια βροχή τα θρεπτικά θα ξεπλυθούν από το ριζόστρωμα και θα χαθούν από το οικοσύστημα. Όξινα εδάφη συνήθως υπάρχουν σε βροχερά κλίματα, επομένως τελικά η πτώση του pH είναι δυσμενής. Για τους ρυπαντές αυτό είναι μόνο καταστροφικό. Είτε γίνουν πιο βιοδιαθέσιμοι στα φυτά, είτε ξεπλυθούν και εμπλουτίσουν υπόγειους υδροφορείς οι συνέπειες είναι αρνητικές.

Σε αλκαλικά εδαφικά pH, όσο υψηλότερο το pH τόσο η συγκέντρωση των κατιόντων στο εδαφικό διάλυμα μειώνεται. Αυτό σημαίνει ότι σε αλκαλικά pH η βιοδιαθεσιμότητα των κατιόντων είναι πολύ χαμηλή. Αυτό είναι κακό για τα θρεπτικά, πολύ καλό όμως για τους ρυπαντές.

Είτε σε χαμηλό, είτε σε υψηλό εδαφικό pH τα προβλήματα για τα εδάφη είναι μεγάλα. Και στις δύο περιπτώσεις τα εδάφη ονομάζονται προβληματικά εδάφη και χρειάζονται βελτίωση. Τα μεν ονομάζονται όξινα, τα δε ονομάζονται αλατούχα. Αν το κυρίαρχο κατιόν είναι το νάτριο τότε ονομάζονται αλατούχα – νατριομένα. (Αντωνόπουλος, 2001).

Πριν τη μέτρηση του pH, το pHμετρο ρυθμίστηκε με τη βοήθεια δυο διαλυμάτων γνωστής οξύτητας pH = 4 και pH = 7. Στη διαδικασία της μέτρησης χρειάστηκε ένα ποτήρι ζέσεως των 50 ml όπου τοποθετήθηκαν 30 gr του δείγματος και προστέθηκαν 30 ml απιονισμένο νερό. Το ποτήρι σκεπάστηκε και τοποθετήθηκε σε αναδευτήρα έτσι ώστε το αιώρημα να αναδεύεται συνεχόμενα επί 5 λεπτά. Το αιώρημα αφέθηκε σε ηρεμία για 1 ώρα ώστε το αργιλικό υλικό

που περιέχεται στο αιώρημα να καθιζάνει και το υπερκείμενο διάλυμα να διαυγάσει. Αντίστοιχη διαδικασία ακολουθήθηκε και για το δεύτερο δείγμα.

3.2.3.2 Δυναμικό οξύτητας (AP)

Για το δυναμικό οξύτητας (AP) προτείνεται ο προσδιορισμός του με βάση την περιεκτικότητα του θείου στη μορφή σουλφιδίων. Αυτή η περιεκτικότητα προσδιορίζεται έμμεσα ως η διαφορά του ολικού θείου και του θείου που βρίσκεται στο δείγμα στη μορφή θεικών. Το δυναμικό οξύτητας εκφράζεται στη συνέχεια σε $\text{kg CaCO}_3 / \text{t}$ με βάση την εξίσωση 1.

$$\text{AP (kg CaCO}_3 / \text{t)} = \{ S_t - S_{(\text{SO}_4)} \} \% * 31.25 \quad (1)$$

Όπου

AP: δυναμικό οξύτητας, εκφράζεται σε $\text{kg CaCO}_3 / \text{ton}$

S_t : η ολική περιεκτικότητα του δείγματος σε θείο w/w (%).

$S_{(\text{SO}_4)}$: η περιεκτικότητα του δείγματος σε θείο με τη μορφή θεικών ιόντων εκφρασμένη σε w/w (%).

Ολικό θείο

Η μέτρηση ολικού θείου σε στερεά δείγματα πραγματοποιείται με ικανοποιητική ακρίβεια σε επαγωγικές καμίνους οξείδωσης LECO, οι οποίες έχουν ενσωματωμένο σύστημα για την ποσοτικοποίηση του εκλυόμενου από το δείγμα διοξειδίου του θείου. Η ποσοτικοποίηση του διοξειδίου του θείου ανιχνεύεται με απορρόφηση υπέρυθρης ακτινοβολίας.

Ποσότητα δείγματος που έχει κονιοποιηθεί (περίπου 250 mg) τοποθετήθηκε στο χωνευτήριο της συσκευής (μοντέλο CS-200) και αφού προηγήθηκε εμφύσηση οξυγόνου, έγινε τήξη του δείγματος σε οξειδωτική ατμόσφαιρα. Από το αποτέλεσμα, έγινε μια αρχική εκτίμηση της ποσότητας του θείου στο δείγμα και επιλέχθηκε το πρότυπο αντιδραστήριο που χρησιμοποιήθηκε για τη βαθμονόμηση του οργάνου. Έπειτα 250 mg του δείγματος τοποθετήθηκε στο ειδικό χωνευτήριο και έγινε τήξη όπως αναφέρθηκε παραπάνω. Το αποτέλεσμα εκφράζεται σε % S. Στην ίδια συσκευή μετρήθηκε και ο ολικός άνθρακας.

Θειικά

Επιπλέον, υπολογίστηκαν τα θειικά με την ακόλουθη μέθοδο. Τοποθετήθηκαν 2 gr δείγματος σε ποτήριο ζέσεως των 400 ml και προστέθηκαν 100 ml διαλύματος Na_2CO_3 . Το ποτήρι σκεπάστηκε με ύαλο ωρολογίου και ακολούθησε ήπιος βρασμός για 35 με 45 λεπτά. Στη συνέχεια το δείγμα διηθήθηκε και έγιναν εκπλύσεις με ζεστό νερό μέχρι όγκου 200 ml στο διήθημα. Η τελευταία έκπλυση έγινε με θερμό διάλυμα Na_2CO_3 10 g/L και ο ηθμός απορρίφθηκε.

Το διήθημα εξουδετερώθηκε και οξινίστηκε με 30 ml HCl. Ακολούθησε βρασμός στο οξινισμένο και διαυγές δείγμα, ενώ στο ζέον διάλυμα προστέθηκαν 25 ml διαλύματος BaCl_2 . Έπειτα πραγματοποιήθηκε πάλι σύντομος βρασμός και το ίζημα αφέθηκε σε χώνευση μέχρι την επομένη. Την επόμενη μέρα το υπερκείμενο υγρό και στη συνέχεια το ίζημα διηθήθηκαν από μπλε ηθμό και έγιναν πλύσεις με ζεστό νερό μέχρι απουσίας χλωριούχων στα υγρά των εκπλύσεων. Η παρουσία ιόντων χλωρίου γινόταν αντιληπτή από τη θολερότητα που αποκτούσε το διάλυμα νιτρικού αργύρου ερχόμενο σε επαφή με το υγρό έκπλυσης. Όταν το διάλυμα AgNO_3 παρέμενε διαυγές σήμαινε ότι τα ιόντα χλωρίου είχαν απομακρυνθεί πλήρως από το ίζημα. Ο ηθμός και το ίζημα μεταφέρθηκε σε προζυγισμένο χωνευτήριο, όπου ο ηθμός κάηκε προσεκτικά και το ίζημα πυρώθηκε στην κάμινο στους 900 °C . Στη συνέχεια το χωνευτήριο ψύχτηκε εντός ξηραντήρα, ζυγίστηκε και από τη διαφορά βάρους υπολογίστηκε η ποσότητα του BaSO_4 .

Τα θειικά υπολογίστηκαν με βάση την εξίσωση 2 :

$$\text{SO}_4 (\%) = [\text{Βάρος BaSO}_4 (\text{g}) / \text{Βάρος του δείγματος (g)}] * 41.15 \dots\dots\dots(2)$$

Άρα γνωρίζοντας τα θειικά και το ολικό θείο, υπολογίστηκε το δυναμικό οξύτητας (AP) εφαρμόζοντας την εξίσωση 1.

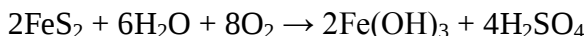
$$\text{AP (kg CaCO}_3 / \text{t)} = \{S_t - S_{(\text{SO}_4)}\} \% * 31.25$$

Ο αριθμός 31,25 της εξίσωσης προέκυψε διότι σε 32 gr S (όπου 32 η ατομική μάζα του θείου) ισοδυναμεί 1 mole H_2SO_4 και 1 mole CaCO_3 δηλαδή 100 gr. Επομένως σε 1 τόνο υλικού, που 1% είναι S, δηλαδή τα 10000 gr S ισοδυναμούν X gr CaCO_3 , όπου για να υπολογιστεί ο άγνωστος X ,

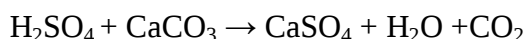
$$X = 100 \cdot 10000 / 32 = 31250 \text{ gr CaCO}_3 / \text{tn υλικού} = 31,25 \text{ kg CaCO}_3 / \text{tn υλικού}.$$

Δηλαδή αν υπήρχε 1 tn υλικού που είχε 1 % S τότε θα απαιτούνταν 31,25 kg CaCO₃ για να εξουδετερώσουν τη μέγιστη οξύτητα που θα παραγόταν από 1 tn υλικού. Άρα σε αυτή την περίπτωση AP= 31,25 kg CaCO₃ / tn.

Οξύτητα γεννάται από θειούχα ορυκτά που οξειδώνονται. Για παράδειγμα αν υπήρχε σιδηροπυρίτης στο δείγμα θα γινόταν η ακόλουθη αντίδραση :



Όπου το παραγόμενο H₂SO₄ για να εξουδετερωθεί θα χρειαζόταν ασβεστίτη CaCO₃. Επομένως θα γινόταν η επόμενη αντίδραση :



Ο ασβεστίτης μπορεί να εξουδετερώνει τα οξέα που παράγονται από οξείδια σουλφιδίων.

3.2.3.3 Δυναμικό εξουδετέρωσης (NP)

Αναγκαίο για τη μέτρηση δυναμικού εξουδετέρωσης (Neutralization Potential, NP) είναι ο προσδιορισμός του «παράγοντα αναβρασμού». Σε 2 gr κονιοποιημένου δείγματος το οποίο έχει τοποθετηθεί σε ύαλο, προστίθενται μερικές σταγόνες από το διάλυμα HCl 25 % . Παρατηρείται μακροσκοπικά ο βαθμός αντίδρασης (κατά πόσο το στερεό «ζέει» κατά την επαφή του με το HCl) και εκτιμάται η αντίδραση με το υδροχλωρικό οξύ ως μηδενική, ασθενής, μέτρια ή ισχυρή. Εφαρμόζοντας την πειραματική διαδικασία στα δείγματα, ο παράγοντας αναβρασμού κρίθηκε ισχυρός.

Όσον αφορά τη μέθοδο προσδιορισμού του δυναμικού εξουδετέρωσης, ζυγίστηκαν 2.0099 gr του πρώτου δείγματος (ΤΣΑ) και αντίστοιχα 2.0081 gr του δεύτερου δείγματος (ΤΣΒ) σε ζυγό ακριβείας με 4 δεκαδικά ψηφία και τοποθετήθηκαν σε φιάλες. Έπειτα προστέθηκαν 90 ml απιονισμένου νερού, ακολούθησε ανάδευση για 15 min και μετρήθηκε το pH όπου pH_{(ΤΣΑ)1}=8.54 και pH_{(ΤΣΒ)1}=8.5. Προστέθηκαν 10 ml HCl 1.0 N, εφόσον ο παράγοντας αναβρασμού σύμφωνα με τον παρακάτω πίνακα ήταν ισχυρός.

Πίνακας 2. Ποσότητα HCl που προστίθεται ανάλογα με τον παράγοντα αναβρασμού.

Παράγοντας αναβρασμού	Όγκος 1.0 N HCl (ml)	
	t = 0 h	t = 2 h
Μηδενικός	1.0	1.0
Ασθενής	2.0	1.0
Μέτριος	2.0	2.0
Ισχυρός	<3.0	<2.0

Ακολούθησε ανάδευση για 2 ώρες και προστέθηκαν 8 ml HCl 1.0 N στο πρώτο δείγμα και 5 ml HCl 1.0 N στο δεύτερο αντίστοιχα και οι φιάλες επανατοποθετήθηκαν στον αναδευτήρα για 22 h. Έπειτα απομακρύνθηκαν από τον αναδευτήρα και μετρήθηκε το pH των διαλυμάτων, όπου οι τιμές ήταν $pH_{(TSA)2}=4.47$ και $pH_{(TSB)2}=4.27$. Προστέθηκαν 0.7 ml HCl 1.0 N στο δείγμα TSA και 0.7 ml HCl 1.0 N στο TSB, ώστε το pH να είναι $2 < pH < 2.5$. Οι νέες τιμές του pH ήταν $pH_{(TSA)3}=2.34$ και $pH_{(TSB)3}=2.33$. Πραγματοποιήθηκε ανάδευση για άλλες 2 h και έγινε η τελική μέτρηση του pH με $pH_{(TSA)4}=2.35$ και $pH_{(TSB)4}=2.38$. Εφόσον το pH έφτασε σε τιμή μικρότερη από 2.5 τα δείγματα τιτλοδοτήθηκαν με 0.1 N (M) NaOH μέχρι το pH να έχει την τιμή 8.3. Για το πρώτο δείγμα χρειάστηκαν 13.3 ml NaOH, ενώ για το δεύτερο 14.2 ml NaOH 0.1 N.

Το δυναμικό εξουδετέρωσης σε kg CaCO₃ / t δίνεται εφαρμόζοντας την εξίσωση 3.

$$NP = [N_{HCL} * V_{HCL} - N_{NAOH} * V_{NAOH}] * 50 / W \quad \text{kg CaCO}_3 / t \dots\dots\dots(3)$$

Όπου

NP : Δυναμικό εξουδετέρωσης , kg CaCO₃ / t

N : Κανονικότητα του HCl και του NaOH που χρησιμοποιήθηκε

V : Όγκος (ml) του HCl και του NaOH που χρησιμοποιήθηκε

W : Βάρος δείγματος , g

Χρειάστηκε να προστεθεί μεγάλη ποσότητα HCl στα δείγματά μας διότι ήταν πολλά τα αλκαλικά με τα οποία έπρεπε να αντιδράσει, π.χ. ασβεστίτης CaCO₃. Άλλωστε η μέτρηση στις επαγωγικές καμίνους οξείδωσης LECO, του ολικού άνθρακα είχε δείξει ποσοστό 5.71 % στο

πρώτο δείγμα και 4.68 % στο δεύτερο. Τα ανθρακικά παίζουν ένα σημαντικό ρόλο στην εξουδετέρωση των οξέων (acid neutralization) αλλά άλλα ορυκτά, αν και εξαρτάται από τις συνθήκες pH, μπορούν επίσης να συνεισφέρουν στο NP. Πλαγιόκλαστα και βιοτίτης είναι δύο ορυκτά.

3.2.3.4 Δοκιμή Acid Base Accounting (ABA)

Από τις πλέον χρησιμοποιούμενες στατικές δοκιμές είναι η ονομαζόμενη δοκιμή Acid Base Accounting (ABA) για την πρόβλεψη γένεσης όξινης απορροής. Κατά τη δοκιμή αυτή προσδιορίζονται το δυναμικό παραγωγής οξύτητας AP (acid-generating potential) και το δυναμικό εξουδετέρωσης NP (neutralizing potential). Για το χαρακτηρισμό των δειγμάτων λαμβάνεται υπόψη το καθαρό δυναμικό εξουδετέρωσης NNP (net neutralizing potential) που υπολογίζεται από τη διαφορά $NNP = NP - AP$ και ο λόγος δυναμικού εξουδετέρωσης NPR (neutralization potential ratio) που δίνεται από τη σχέση $NPR = NP/AP$. Αυτές οι παράμετροι συγκρίνονται με προκαθορισμένες τιμές και το δείγμα κατατάσσεται σε μια κατηγορία. Το καθαρό δυναμικό εξουδετέρωσης χρησιμοποιείται συνήθως ως κριτήριο σε ανθρακωρυχεία ενώ ο λόγος δυναμικού εξουδετέρωσης χρησιμοποιείται συνήθως σε μεταλλεία.

Στην περίπτωση που χρησιμοποιείται ως κριτήριο το καθαρό δυναμικό εξουδετέρωσης ($NNP = NP - AP$) η αρνητική τιμή δηλώνει ότι υπάρχει η δυνατότητα ανάπτυξης οξύτητας. Αν η τιμή NNP είναι θετική υπάρχει μικρή πιθανότητα ανάπτυξης οξύτητας. Για τιμές NNP μεταξύ -20 και +20 υπάρχει αβεβαιότητα. Όταν χρησιμοποιείται ως κριτήριο ο λόγος δυναμικού εξουδετέρωσης και η τιμή του είναι μεγαλύτερη του 4 η εμπειρία έχει δείξει ότι η πιθανότητα ανάπτυξης όξινης απορροής είναι πολύ μικρή έως και μηδενική. Όταν η τιμή του λόγου είναι 1:1 ή μικρότερη, η δυνατότητα ανάπτυξης όξινης απορροής είναι μεγάλη (www.stratoni.net)⁴. Στον πίνακα που ακολουθεί διευκρινίζεται πότε υπάρχει δυνατότητα παραγωγής οξύτητας.

⁴ http://www.stratoni.net/files/mpe_hellas_gold/Parartima_IV.pdf

Πίνακας 3. Δυνατότητα παραγωγής οξύτητας με βάση το NPR (NP/AP)

Παραγωγή οξύτητας	Αρχικό NPR	ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ
Δυνατή	$NP/AP < 1$	Πιθανή παραγωγής οξύτητα
Πιθανή (αβεβαιότητα)	$1 < NP/AP < 2$	Ενδεχόμενη παραγωγή οξύτητας εάν το δυναμικό Εξουδετέρωσης είναι μη ικανοποιητικά ενεργό ή εξαντλείται με ταχύτερο ρυθμό από ότι οι θειούχες ενώσεις.
Μικρή	$2 < NP/AP < 4$	Μη ενδεχόμενη παραγωγή οξύτητας, εκτός εάν υπάρχει σημαντική έκθεση των θειούχων ενώσεων ή έντονα ενεργές θειούχες ενώσεις με μη ικανοποιητικά ενεργό δυναμικό Εξουδετέρωσης.
Ουδεμία	$NP/AP > 4$	Δεν απαιτούνται άλλες δοκιμές εκτός εάν το υλικό προορίζεται να χρησιμοποιηθεί ως πηγή δημιουργίας αλκαλικότητας.

3.2.4. Ορυκτολογική εξέταση με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM)

Εξετάστηκαν στο Τμήμα Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος, τα δύο δείγματα από το υλικό του πρώτου κλάσματος που είχε περάσει από κόσκινο διαμέτρου οπής -20 μm , ενώ από το υλικό που είχε κονιοποιηθεί παρασκευάστηκαν 2 μεταλλογραφικά παρασκευάσματα που εξετάστηκαν και αυτά με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης αφότου πραγματοποιήθηκε και επιγραφίτωσή τους με άνθρακα ώστε η επιφάνεια να είναι ηλεκτρικά αγώγιμη. Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο ήταν μοντέλο Jeol JSM-5600.

3.3 Ακτινογραφική εξέταση σωρού πυρροτίτη στη θέση Αδάμι

Η διαδικασία δειγματοληψίας περιλάμβανε συλλογή 9 δειγμάτων από το σωρό πυρροτίτη στη θέση Αδάμι, πλησίον της στοάς 161, το Μάιο 2011. Πριν τη συλλογή του κάθε δείγματος γινόταν μέτρηση της θερμοκρασίας. Έπειτα ακολούθησε ξήρανση και λειοτρίβηση ώστε να πραγματοποιηθεί ακτινογραφική εξέταση (XRD).

Η ακτινογραφική μελέτη των λειοτριβημένων δειγμάτων με σκοπό την ορυκτολογική ταυτοποίηση των συστατικών τους, έγινε με περιθλασίμετρο ακτίνων Χ τύπου Siemens D5005 X-ray Diffractometer, καθώς και η αποτίμηση των αποτελεσμάτων με το λογισμικό EVA 10.0, στο Εργαστήριο Οικονομικής Γεωλογίας και Γεωχημείας του Τμήματος Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος του Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών.

Για τον ημιποσοτικό προσδιορισμό ενός ορυκτού μετριέται η ένταση μιας χαρακτηριστικής του ανάκλασης σε γωνία 2θ , όπου αντιστοιχεί. Η ένταση αυτής της ανάκλασης είναι ανάλογη της περιεκτικότητας του ορυκτού στο δείγμα. Ακόμη είναι ανάλογη του βαθμού της κρυσταλλικότητας του ορυκτού και σχετίζεται με το μέγεθος των κόκκων. Για την ακτινογραφική εξέταση το παρασκεύασμα πρέπει να έχει τη μορφή επίπεδου στρώματος σκόνης μικρού πάχους. Χρησιμοποιούνται ειδικά πλακίδια PVC στην υποδοχή των οποίων τοποθετείται ποσότητα σκόνης του πετρώματος που αναλύεται.

4. Αποτελέσματα εξέτασης υδάτων

4.1 Θέσεις δειγματοληψίας

Κατά την εργασία υπαίθρου πραγματοποιήθηκε δειγματοληψία υπόγειων υδάτων από 9 σημεία κατά μήκος της στοάς 80. Η στοά αυτή βρίσκεται στην Πλάκα Κερατέας και αποτελεί το τελευταίο μεταλλευτικό έργο της νεότερης περιόδου λειτουργίας των μεταλλείων, καθώς κατασκευάστηκε από τη Γαλλική Μεταλλευτική Εταιρία Λαυρίου το διάστημα 1956-58 και χρησιμοποιήθηκε για την εξόρυξη μεταλλεύματος ως το 1978. Η δειγματοληψία έγινε από τον πλευρικό αγωγό, στο δάπεδο της στοάς στο δυτικό παραμέντο της. Το μήκος της φθάνει τα 2.350 μ. και μέσω αυτής έγινε εκμετάλλευση σωμάτων συμπαγούς μεταλλοφορίας από αντικατάσταση ανθρακικών, κυρίως στη λεγόμενη 2ης μεταλλοφόρου επαφής (βάση ανώτερου μαρμάρου μεταμορφωμένο εξ επαφής σχιστόλιθο Καισαριανής).

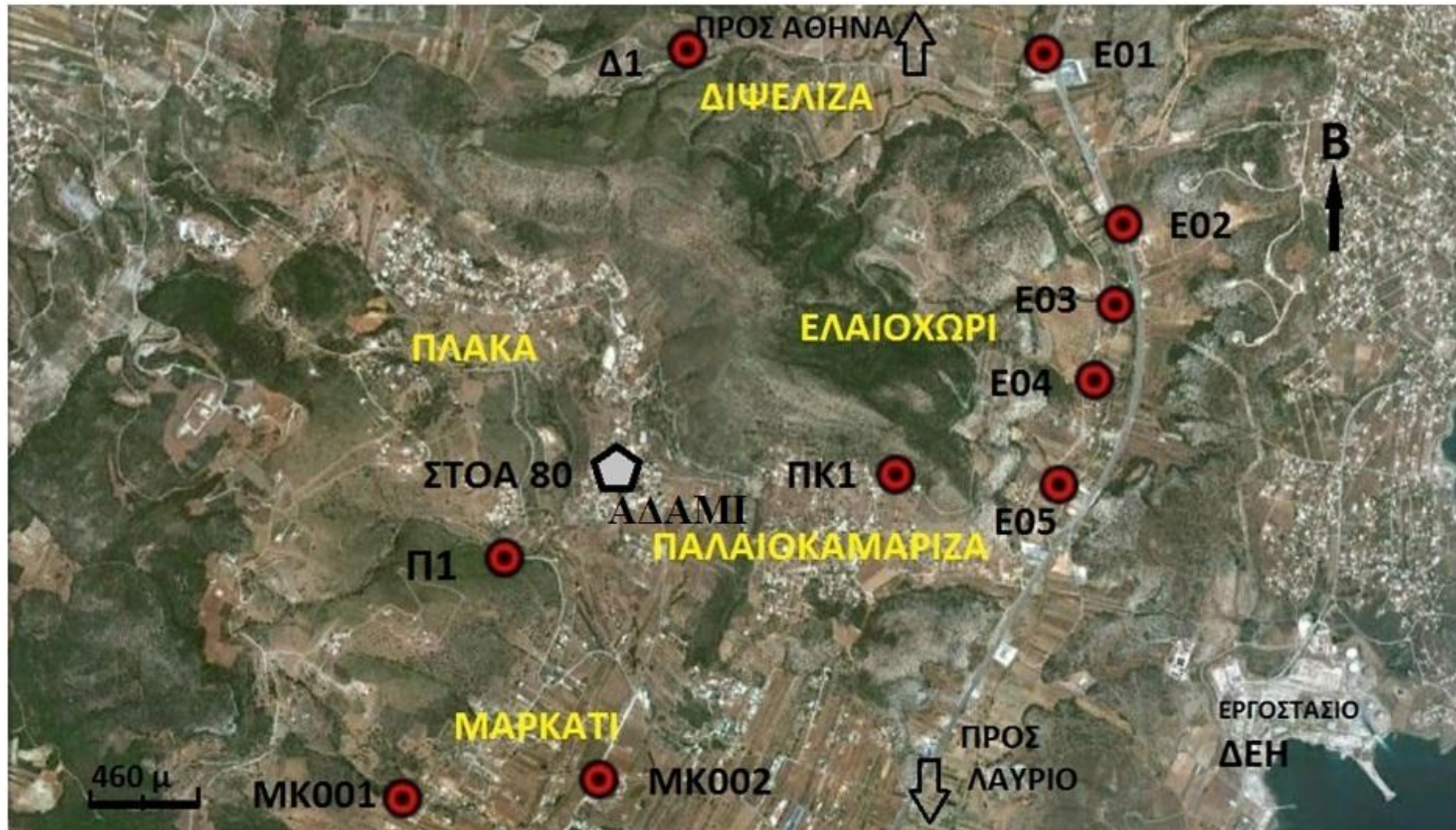
Η συνολική παραγωγή σε θειούχο μετάλλευμα και μετάλλευμα τύπου skarn από τη θέση αυτή ανήλθε στους 530.000 τόννους, με μέση περιεκτικότητα 3% σε μόλυβδο, 3% σε ψευδάργυρο και 30 gr/t σε άργυρο.



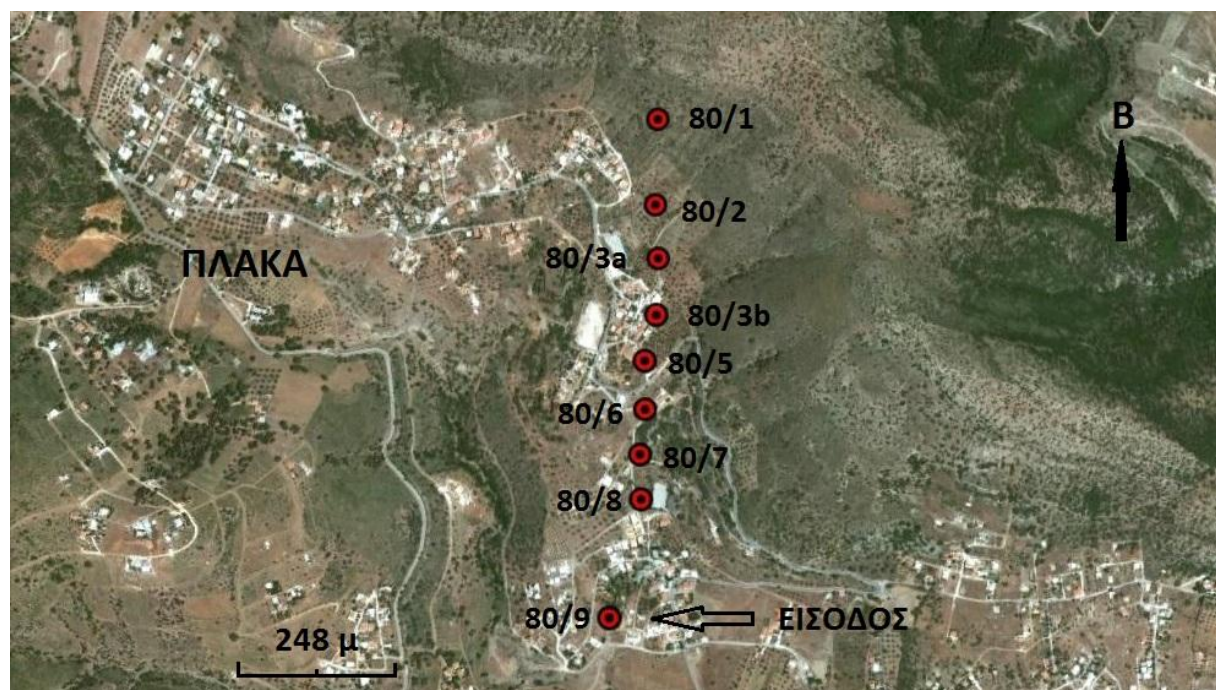
Εικόνα 8. Είσοδος στοάς 80.

Έπειτα από ενδελεχή έρευνα εντοπισμού πηγαδιών και γεωτρήσεων στις περιοχές Πλάκα, Μαρκάτι, Ελαιοχώρι, Διγέλιζα και Παλαιοκαμάριζα, συλλέχθηκαν άλλα 10 δείγματα νερού (3 από πηγάδια και 7 από γεωτρήσεις). Τα σημεία συλλογής δειγμάτων φαίνονται στην Εικόνα 9 και οι ακριβείς γεωγραφικές συντεταγμένες στον Πίνακα 4 .

Οι γεωγραφικές συντεταγμένες για την είσοδο της στοάς είναι 37° 45' 17.54" Β και 24° 01' 55.04" Ε και τα ακριβή σημεία της δειγματοληψίας στη στοά φαίνονται στην Εικόνα 10.



Εικόνα 9. Σημεία συλλογής δειγμάτων νερού από πηγάδια (Π1, PK1, Δ1) και από γεωτρήσεις (E01, E02, E03, E04, E05, MK001, MK002) και θέση εισόδου της στοάς 80.



Εικόνα 10. Σημεία δειγματοληψίας νερού κατά μήκος της στοάς 80 σε προβολή στην επιφάνεια.

Πίνακας 4. Γεωγραφικές συντεταγμένες για κάθε θέση δειγματοληψίας και κωδικός κάθε δείγματος.

Κωδικός δείγματος	Λιθολογία	Υψόμετρο (μέτρα)	Γεωγραφικές συντεταγμένες	
			N	E
Δ1	Μάρμαρο	157	37° 46' 19. 2"	24° 02' 08. 1"
Π1	Κερατίτες	113	37° 45' 09. 1"	24° 01' 36. 2"
ΠΚ1	Μάρμαρα	169	37° 45' 20. 6"	24° 02' 44. 4"
E01	Σχιστόλιθοι	43	37° 46' 18. 6"	24° 03' 10. 3"
E02	Αλούβια-Σχιστόλιθοι	59	37° 45' 55. 1"	24° 03' 24. 1"
E03	Αλούβια-Σχιστόλιθοι	32	37° 45' 44. 8"	24° 03' 24. 5"
E04	Αλούβια-Σχιστόλιθοι	37	37° 45' 33. 6"	24° 03' 19. 1"
E05	Αλούβια-Σχιστόλιθοι	39	37° 45' 19. 2"	24° 03' 12. 9"
ΜΚ001	Προσχώσεις, σχιστόλιθοι	122	37° 44' 35. 94"	24° 01' 18. 42"
ΜΚ002	Προσχώσεις, σχιστόλιθοι	36	37° 44' 38. 46"	24° 01' 52. 56"



Εικόνα 11. Πηγάδι υδροληψίας στην περιοχή Διψέλιζα όπου πραγματοποιήθηκε δειγματοληψία (Δ1).



Εικόνα 12. Γεώτρηση στην περιοχή Μαρκάτι (ΜΚ001) όπου συλλέχθηκε δείγμα νερού.

4.2 Αποτελέσματα χημικών αναλύσεων

Στον Πίνακα 5 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από τις επιτόπου μετρήσεις των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών των υπογείων υδάτων της υπό μελέτη περιοχής. Τα δείγματα νερού από γεωτρήσεις και πηγάδια συλλέχθηκαν τον Ιανουάριο του 2010 ενώ τα δείγματα από τη στοά 80, το Νοέμβριο του 2009.

Πίνακας 5. Αποτελέσματα επιτόπου μετρήσεων (δειγματοληψία στοάς και λοιπή περιοχή).

	Κωδικοί δειγμάτων	pH	T °C	E.C. (μs/cm)	TDS (mg/l)	Eh (mV)
ΣΤΟΑ 80	80/1	8,4	14,2	954	524	-40
	80/2	8,2	13,4	1358	746	-53,7
	80/3a	8,2	14	1411	781	-45,2
	80/3b	7,8	13,9	1616	889	-34,5
	80/5	8,1	14,1	1789	983	-30,2
	80/6	8,3	14,3	1701	935	-60,7
	80/7	8,2	14,3	2210	1213	-53,2
	80/8	8,3	15,2	2010	1101	-54,5
	80/9	8,3	15,2	2110	1160	-60,8
Λοιπή Περιοχή	Δ1	7,7	21	1913	1051	-11,8
	Π1	8	17,5	544	296	-10,8
	ΠΚ1	7,5	19,8	877	484	-11,6
	E01	7,7	16,6	973	532	-18,8
	E02	7,8	15,4	998	548	-19,8
	E03	7,2	21	978	537	-11,3
	E04	7,3	18,1	936	514	-12,4
	E05	7,5	17,5	998	547	-23,6
	MK001	7,3	19,9	500	1468	-13,9
	MK002	7,2	20,4	3060	1692	-7,4

Πίνακας 6. Αποτελέσματα μετρήσεων από φασματοφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης, με τις παραμετρικές τιμές τους (δείγματα σε στοά).

Συγκεντρώσεις στοιχείων σε ppb (μg/l)										
Κωδικοί δειγμάτων	As	Pb	Zn	Sb	Cd	Cu	Ni	Cr	Fe	Hg
80/1	84	18	191	27	2	b.d.l	5	b.d.l	b.d.l	b.d.l
80/2	34	24	114	13	0,3	b.d.l	5	b.d.l	b.d.l	b.d.l
80/3a	20	b.d.l	154	9	0,4	b.d.l	6	b.d.l	b.d.l	b.d.l
80/3b	23	19	127	10	0,4	b.d.l	7	b.d.l	b.d.l	b.d.l
80/5	8	28	197	3	0,4	b.d.l	19	b.d.l	b.d.l	b.d.l
80/6	9	b.d.l	91	4	b.d.l	b.d.l	15	b.d.l	b.d.l	b.d.l
80/7	8	b.d.l	241	3	1	b.d.l	12	b.d.l	b.d.l	b.d.l
80/8	47	39	1322	42	5	b.d.l	12	b.d.l	b.d.l	b.d.l
80/9	12	11	917	14	2	b.d.l	14	b.d.l	b.d.l	b.d.l
Παραμετρική τιμή (μg/l) ⁵	10	10	5000	1	5	2000	20	50	200	1
b.d.l : όριο ανιχνευσιμότητας	6,1	10,4	62	1,6	0,3	9,3	3,8	6,4	200	5

⁵ Σύμφωνα με την Κ.Υ.Α. Υ2/2600/01 σε εναρμόνιση προς την οδηγία 98/83/ΕΕ.

Πίνακας 7. Αποτελέσματα μετρήσεων από φασματοφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης, με τις παραμετρικές τιμές τους (δείγματα από γεωτρήσεις και πηγάδια).

Συγκεντρώσεις στοιχείων σε ppb (μg/l)										
Κωδικοί δειγμάτων	As	Pb	Zn	Sb	Cd	Cu	Ni	Cr	Fe	Hg
Δ1	13	44	103	b.d.l	1	b.d.l	5	b.d.l	b.d.l	b.d.l
Π1	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l
ΠΚ1	b.d.l	b.d.l	111	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l
E01	b.d.l	b.d.l	0,8	b.d.l	1	b.d.l	6	b.d.l	b.d.l	b.d.l
E02	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	1	25,5	5	b.d.l	b.d.l	b.d.l
E03	b.d.l	b.d.l	108.5	b.d.l	1	b.d.l	7	b.d.l	b.d.l	b.d.l
E04	b.d.l	b.d.l	72	b.d.l	1	10	5	b.d.l	b.d.l	b.d.l
E05	b.d.l	b.d.l	136	b.d.l	b.d.l	b.d.l	4	b.d.l	b.d.l	b.d.l
MK001	7	b.d.l	258	b.d.l	3	10,3	5	b.d.l	b.d.l	b.d.l
MK002	b.d.l	b.d.l	249	b.d.l	1	b.d.l	4	b.d.l	b.d.l	b.d.l
Παραμετρική τιμή (μg/l)⁶	10	10	5000	1	5	2000	20	50	200	1
b.d.l : όριο ανιχνευσιμότητας	6,1	10,4	62	1,6	0,3	9,3	3,8	6,4	200	5

⁶ Σύμφωνα με την Κ.Υ.Α. Υ2/2600/01 σε εναρμόνιση προς την οδηγία 98/83/ΕΕ, ενώ ο ψευδάργυρος (Zn) κατά W.H.O. (Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας).

Πίνακας 8. Αποτελέσματα ανάλυσης ανιόντων από φασματοφωτόμετρο τύπου Hack DR/ 2000 και DR/4000.

	Συγκεντρώσεις (mg/l)			
Κωδικοί δειγμάτων	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	Cl ⁻
80/1	1	210	0,2	δεν αναλύθηκε
80/2	3	380	0,1	
80/3a	4	420	0,06	
80/3b	4	550	0,07	
80/5	3	410	0,09	
80/6	5	420	0,04	
80/7	10	1140	0,03	
80/8	26	1120	0,04	
80/9	15	730	0,08	
Δ1	3	240	0,01	390
Π1	6	60	0,03	50
ΠΚ1	3	60	0,01	90
Ε01	4	130	0,02	90
Ε02	7	160	0,03	110
Ε03	9	120	0,02	70
Ε04	8	150	0,03	70
Ε05	10	150	0,02	90
ΜΚ001	35	250	0,03	550
ΜΚ002	44	400	0,03	650
Παραμετρική τιμή (mg/l)	50	250	0,4	250

Στους Πίνακες 6 και 7 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των συγκεντρώσεων των στοιχείων που μετρήθηκαν (As, Pb, Zn, Sb, Cd, Cu, Ni, Cr, Fe, Hg) με τη χρήση φασματοφωτόμετρου ατομικής απορρόφησης, καθώς και οι παραμετρικές τους τιμές. Στον Πίνακα 8 παρουσιάζονται αντίστοιχα τα αποτελέσματα ανάλυσης ανιόντων (νιτρικών, θεικών, φωσφορικών και χλωριόντων), ενώ στον Πίνακα 9 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα συγκεντρώσεων των διαλυμένων ιόντων καθώς και οι τιμές pH από παλαιότερη μελέτη των Skarpelis et al. (2004) που είχε πραγματοποιηθεί έπειτα από συλλογή δειγμάτων νερού στη στοά 80, στην Πλάκα Κερατέας και στα υπόγεια έργα περιοχής Καμάριζας (μεταξύ φρεάτων Σερπιέρι και Ιλαρίου).

4.3 Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά υδάτων

4.3.1 Συγκέντρωση ιόντων υδρογόνου (pH)

Όπως είναι γνωστό το pH εκφράζει τη συγκέντρωση ιόντων υδρογόνου σε ένα διάλυμα και είναι από τα πλέον σημαντικά χημικά χαρακτηριστικά του νερού. Τα περισσότερα μέταλλα είναι ευδιάλυτα σε όξινα διαλύματα και καθιζάνουν με μορφή οξειδίων ή υδροξειδίων, όταν το διάλυμα γίνει πιο βασικό. Στη φύση τα περισσότερα νερά έχουν pH μεγαλύτερο του 6 και μικρότερο του 9.5. Τιμές μικρότερες από 4 δεν είναι συχνές και παρατηρούνται σε περιοχές κοντά σε οξειδούμενα θειούχα ορυκτά (Κονισπολιάτης, 2004). Το pH δεν έχει άμεση επίπτωση στην υγεία, αλλά επηρεάζει τη διαβρωτικότητα του νερού. Η παραμετρική τιμή είναι $6.5 < \text{pH} < 9.5$.

Η ενεργός οξύτητα (pH) του νερού εξαρτάται από τη θερμοκρασία, την αλατότητα (παρουσία ανιόντων θείου, χλωρίου κ.ά., κατιόντων ασβεστίου, μαγνησίου κ.ά.), τις συγκεντρώσεις του διοξειδίου του άνθρακα και του οξυγόνου, καθώς και από τη μεταβολική δραστηριότητα των υδρόβιων οργανισμών (φωτοσύνθεση, αναπνοή) και την αποσύνθεση των οργανικών ουσιών.

Η ενεργός οξύτητα επηρεάζει πολλές βιολογικές και χημικές αντιδράσεις και πολλές φορές χρησιμεύει ως δείκτης ρύπανσης. Το σύνολο των βιοχημικών αντιδράσεων στο εσωτερικό των κυττάρων πραγματοποιείται σε ουδέτερο pH. Όξινα ή αλκαλικά περιβάλλοντα δυσχεραίνουν την πορεία των αντιδράσεων ή αναστέλλουν την πραγματοποίησή τους. Η μέτρηση του pH είναι μία από τις σημαντικότερες μετρήσεις κατά την αξιολόγηση της ποιότητας του νερού (<http://users.auth.gr>)⁷.

Η χημική σύσταση των υπόγειων νερών επηρεάζεται σημαντικά και ελέγχεται από τις αντιδράσεις που συμβαίνουν μεταξύ του νερού και των πετρωμάτων που διαπερνούν. Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι τιμές pH που εμφανίζονται αντίστοιχα σε διάφορους τύπους πετρωμάτων.

⁷ <http://users.auth.gr/~darakas/>, 1/09/2010

4.3.2 Θερμοκρασία T (°C)

Η θερμοκρασία είναι μια παράμετρος που υπεισέρχεται σε όλες τις φυσικοχημικές και βιοχημικές αντιδράσεις. Η μέτρησή της είναι απλούστατη διαδικασία και σημαντικός παράγοντας στη μελέτη ενός υδάτινου συστήματος. Η αύξηση της θερμοκρασίας σε έναν υδάτινο αποδέκτη μειώνει την ποσότητα του διαλυμένου οξυγόνου και αυξάνει την ταχύτητα των χημικών αντιδράσεων που επιτελούνται εκεί.

Όταν η θερμοκρασία του νερού υπερβαίνει τους 15°C πολλαπλασιάζονται τα τυχόν υπάρχοντα σε αυτό μικρόβια. Επίσης ελαττώνεται η ικανότητα του να διαλύει αέρια, ενώ αυξάνει η διαλυτότητα σε στερεά, ή και επιταχύνονται οι βιολογικές δράσεις. Επίσης αυξάνει το ποσό του απαιτούμενου χλωρίου και ευνοεί την ανάπτυξη των αλγών με συνέπεια την εμφάνιση δυσάρεστων οσμών και γεύσεων (www.waterinfo.gr/greek/)⁸. Η πλέον επιθυμητή διακύμανση της θερμοκρασίας του νερού που προορίζεται για πόσιμο είναι μεταξύ 5 και 12°C. Πάνω από τους 12 °C το νερό καθίσταται λιγότερο κατάλληλο για ορισμένες χρήσεις.

Η θερμοκρασία των υπόγειων νερών καθορίζεται κυρίως από τη θερμοκρασία των πετρωμάτων, τα οποία τα περιβάλλουν και τείνει να παραμένει σταθερή. Τέλος, η θερμοκρασία του υπόγειου νερού επηρεάζεται και από τις μεταβολές της πιεζομετρικής επιφάνειας του υδροφορέα.

4.3.3. Ειδική ηλεκτρική αγωγιμότητα (E.C.)

Η αγωγιμότητα είναι η αριθμητική έκφραση της ικανότητας ενός υδατικού διαλύματος να άγει το ηλεκτρικό ρεύμα. Αυτή η ικανότητα εξαρτάται από την παρουσία ιόντων, την ολική τους συγκέντρωση, την ευκινησία τους, το σθένος καθώς και τη θερμοκρασία μέτρησης. Η αγωγιμότητα ενός cm³ νερού, στη θερμοκρασία των 25 °C, ονομάζεται ειδική ηλεκτρική αγωγιμότητα. Η αγωγιμότητα στα νερά αυξάνει με τη θερμοκρασία και μετράται σε microsiemens ανά εκατοστό (μS/cm). Η παραμετρική τιμή είναι 2500 μS/cm στους 20 °C (<http://postgra.hydro.ntua.gr>)⁹.

⁸ http://www.waterinfo.gr/eedyp/Paros_papers/pappa_g.pdf, 24/08/2010

⁹ <http://postgra.hydro.ntua.gr/docs/lessons/41/katsiri/waterTreatment1.pdf>, 24/08/2010

Οι τιμές της αγωγιμότητας είναι ενδεικτικές για την ποιότητα των φυσικών νερών. Απόβλητα και ρύποι που εισέρχονται στους υδάτινους αποδέκτες τροποποιούν την αγωγιμότητα, ειδικότερα αν οι ρύποι περιλαμβάνουν ιόντα όπως ανθρακικά, θειικά, χλωρίου, μαγνησίου, νατρίου, καλίου και φωσφόρου. Απότομη αύξηση της αγωγιμότητας του νερού ενός φυσικού αποδέκτη αποτελεί ένδειξη ρύπανσης. Η αύξηση της αγωγιμότητας συνδέεται με την ενυδρίωση (παλαίωση) μιας υδάτινης μάζας εξαιτίας της αύξησης των θρεπτικών συστατικών της (ευτροφισμός). Επιπλέον, όσο υψηλότερη είναι η συγκέντρωση των αλάτων σε ένα υδατικό διάλυμα, τόσο μεγαλύτερη είναι η αγωγιμότητα (<http://users.auth.gr/~darakas/lessons.htm>)¹⁰.

4.3.4. Ολικά Διαλυμένα Στερεά (T.D.S.)

Τα συνολικά διαλυμένα στερεά εκφράζουν τη συνολική συγκέντρωση των διαλυμένων αλάτων. Η συνολική συγκέντρωση διαλυμένων αλάτων παρέχει πληροφορίες για τις συνθήκες ανανέωσης του υπόγειου νερού, το χρόνο παραμονής του υπόγειου νερού στο υπέδαφος καθώς και για τις συνθήκες κίνησής του. Η συγκέντρωση και το είδος των διαλυμένων αλάτων εξαρτάται από τη φύση των πετρωμάτων, την ταχύτητα ροής, το χρόνο παραμονής. Κατά κανόνα τα υπόγεια νερά παρουσιάζουν υψηλότερη συγκέντρωση διαλυμένων αλάτων από τα επιφανειακά, γιατί τα υπόγεια βρίσκονται για μεγαλύτερο χρόνο σε επαφή με τα ευδιάλυτα υλικά των γεωλογικών στρωμάτων.

Αν οι τιμές του T.D.S. κυμαίνονται μεταξύ 0-1.000 mg/L το νερό είναι γλυκό (fresh), μεταξύ 1.000-10.000 mg/L θεωρείται υφάλμυρο (brackish), μεταξύ 10.000-100.000 mg/L αλμυρό (salt or saline) και για τιμές μεγαλύτερες των 100.000 mg/L υπεραλμυρό (brine). Το T.D.S. μπορεί να επηρεασθεί από τη διείσδυση της θάλασσας, την εξάτμιση του νερού και τη διάλυση ορυκτής ύλης. Το πλεόνασμα του αρδευτικού νερού που διηθείται στον υδροφόρο αυξάνει το T.D.S. Μεγάλες τιμές αλατότητας απαντώνται σε υδροφόρους ξηρών περιοχών και σε λεκάνες με κακή στράγγιση.

Η υποβάθμιση της φυσικής ποιότητας του υπόγειου νερού εκτιμάται από την τιμή του T.D.S. η οποία αντανakλά την απόπλυση ή διάλυση αλάτων από το νερό κατά την κίνησή του.

¹⁰<http://users.auth.gr/~darakas.pdf>, 24/08/2010

Επομένως, η μέτρηση των ολικών στερεών παρέχει σημαντικές πληροφορίες σχετικά με το επίπεδο επιβάρυνσης που έχει υποστεί ο υδατικός αποδέκτης.

4.3.5 Δυναμικό οξειδοαναγωγής (Eh)

Η κινητικότητα διαλυμένων χημικών στοιχείων και των ενώσεών τους από ένα διάλυμα ελέγχεται σε μεγάλο βαθμό από το δυναμικό οξειδοαναγωγής του διαλύματος. Το δυναμικό οξειδοαναγωγής (REDOX), μετριέται σε Volts και με αυτό προσδιορίζεται η συγκέντρωση ηλεκτρονίων στο περιβάλλον. Το Eh παίζει σημαντικό ρόλο στη συμπεριφορά στοιχείων όπως το θείο και διάφορα στοιχεία μετάπτωσης, όπως π.χ. σίδηρος και μαγγάνιο, τα οποία απαντώνται στη φύση με περισσότερες της μιας καταστάσεως οξείδωσης ή σθένους (π.χ. Fe^{2+} , Fe^{3+}).

Το Eh επηρεάζεται κυρίως από την προσφορά οξυγόνου σε αέρια ή διαλυμένη μορφή. Οι τιμές Eh είναι θετικές ή αρνητικές, ανάλογα αν επικρατούν στο διάλυμα οξειδωτικές ή αναγωγικές συνθήκες αντίστοιχα. Όπου υπάρχει οξυγόνο δημιουργούνται οξειδωτικές συνθήκες. Άλλοι παράγοντες που μπορούν να παίξουν οξειδωτικό ρόλο είναι οι συγκεντρώσεις NO_3^- και SO_4^{2-} ή αναγωγικό ρόλο οι συγκεντρώσεις Fe^{2+} και Mn^{2+} (Κονισπολιάτης, 2004).

4.4 Στοιχεία και ενώσεις στα υπόγεια νερά

4.4.1. Νιτρικά (NO_3^-)

Αποτελούν τμήμα του κύκλου του αζώτου στη φύση, επομένως υπάρχουν στα φυσικά νερά, αλλά η συγκέντρωσή τους είναι συνήθως χαμηλή. Σε αερόβιες συνθήκες διεισδύουν στον υδροφόρο ορίζοντα. Τα νιτρικά αποτελούν το τελικό στάδιο οξείδωσης της αμμωνίας και η παρουσία τους στα νερά δείχνει παλαιά ρύπανση. Οι υψηλές συγκεντρώσεις οφείλονται σε λιπάσματα, απορρίμματα και ζωικά ή ανθρώπινα απόβλητα. Υπάρχουν ακόμη και στον αέρα, λόγω της ατμοσφαιρικής ρύπανσης, με αποτέλεσμα να παρασύρονται από τη βροχή ή να αποτίθενται στο έδαφος. Η παραμετρική τιμή για τα νιτρικά είναι 50 mg/l (<http://postgra.hydro.ntua.gr>)¹¹.

4.4.2. Θειικά (SO_4^{2-})

Το θείο είναι πολύ διαδεδομένο στη φύση, καθώς απαντά στα ιζηματογενή και εκρηξιγενή πετρώματα με τη μορφή μεταλλικών σουλφιδίων. Η συγκέντρωση των θεικών στα υπόγεια νερά παρουσιάζει μεγάλη διακύμανση και αυτό οφείλεται στις διαδικασίες οξείδωσης, αναγωγής, διάλυσης και καθίζησης κατά την κίνησή τους μέσα στα πετρώματα. Κύριες πηγές προέλευσης των θεικών ιόντων είναι η οξείδωση των σουλφιδίων και η διάλυση των θεικών ορυκτών όπως των εβαποριτών και συγκεκριμένα της γύψου και του ανυδρίτη. Διάφορες μικροβιολογικές αντιδράσεις μπορεί να θεωρηθούν υπεύθυνες για τη μείωση, λόγω αναγωγής της συγκέντρωσης των θεικών στα νερά.

Τα θειικά χρησιμοποιούνται σε πολλές βιομηχανίες (χημικές, γυαλιού, χάρτου, υφαντουργίες), στα λιπάσματα, στα εντομοκτόνα και σαν κροκιδωτικά στην επεξεργασία του νερού. Ακόμη υπάρχουν στην ατμόσφαιρα σαν δευτερογενής ρύπος και αποτίθενται στο έδαφος και τα νερά σαν "όξινη βροχή". Η παραμετρική τιμή τους είναι 250 mg/l (<http://postgra.hydro.ntua.gr>)¹².

¹¹ <http://postgra.hydro.ntua.gr/docs/lessons/41/katsiri/waterTreatment1.pdf> , 25/08/2010

¹² <http://postgra.hydro.ntua.gr/docs/lessons/41/katsiri/waterTreatment1.pdf> , 26/08/2010

4.4.3. Φωσφορικά (PO_4^{3-})

Η κυριότερη φυσική πηγή των φωσφορικών είναι ο απατίτης, ενώ σημαντικότερες πηγές είναι τα λιπάσματα, τα απορρυπαντικά και τα απόβλητα κτηνοτροφικών μονάδων. Ο φωσφόρος απαντάται σε τρεις μορφές, τα ορθοφωσφορικά, τα συμπυκνωμένα φωσφορικά και τα φωσφορικά που είναι δεσμευμένα με οργανικές ενώσεις και εμφανίζεται στα φυσικά ύδατα και τα απόβλητα σε διάφορες ενώσεις. Η παραμετρική τιμή τους είναι 0.4 mg/l.

4.4.4. Χλωριούχα (Cl^-)

Η σημαντικότερη πηγή χλωρίου είναι τα ιζηματογενή πετρώματα και κυρίως οι εβαπορίτες. Το χλώριο μπορεί να υπάρχει εγκλωβισμένο σε αργιλικά πετρώματα θαλάσσιας γένεσης και να ξεπλένεται σταδιακά τροφοδοτώντας τους υδροφόρους ορίζοντες. Σημαντική πηγή προέλευσης χλωρίου, όταν απαντά σε μεγάλες συγκεντρώσεις, είναι η διείσδυση θαλασσινού νερού σε παράκτιους υδροφορείς. Η θάλασσα μπορεί να αποτελέσει πηγή προέλευσης χλωρίου και με έναν άλλο τρόπο, όταν με τη βοήθεια ανέμων μεταφέρονται άλατα των θαλασσών στο εσωτερικό της χέρσου.

Επιπλέον είναι ευρέως διαδεδομένα στη φύση σαν άλατα νατρίου, καλίου και ασβεστίου, προέρχονται από τη διάβρωση των πετρωμάτων και επειδή είναι πολύ ευκίνητα και ευδιάλυτα εισδύουν στα υπόγεια νερά. Η παραμετρική τιμή τους είναι 250 mg/l.

4.5 Βαρέα μέταλλα

4.5.1. Αρσενικό (As)

Τα θειούχα ορυκτά του χαλκού, του μολύβδου και του ψευδαργύρου περιέχουν αρσενικό και κατά επέκταση οι διαδικασίες εξόρυξης, επεξεργασίας και εμπλουτισμού προκαλούν τη διασπορά του αρσενικού στο περιβάλλον. Οι πηγές του αρσενικού μπορεί να είναι είτε φυσικές, από τα ηφαίστεια και την αποσύνθεση φυτικής οργανικής ύλης, είτε ανθρωπογενείς, με καύση γαιανθράκων, χρήση παρασιτοκτόνων και λιπασμάτων. Επιπλέον, μπορεί να προέλθει από οξείδωση αρσеноπυρίτη, εναργίτη, σαφφλορίτη και να εντοπιστεί στα δευτερογενή ορυκτά αρσενολίτη, αδαμίνη, ερυθρίτη, μιμητίτη και σανδαράχη.

Η τοξικότητα του αρσενικού εξαρτάται από τη χημική και φυσική του μορφή, τη δόση, το χρόνο έκθεσης και τον τρόπο που εισάγεται στον ανθρώπινο οργανισμό. Προκαλεί βλάβες στο γαστρικό, νευρικό και αναπνευστικό σύστημα και διάφορες αλλοιώσεις στο δέρμα, ενώ δόσεις μεταξύ 70 και 180 mg As είναι θανατηφόρες. Η παραμετρική τιμή στο πόσιμο νερό είναι 10 µg/l (<http://postgra.hydro.ntua.gr>)¹³.

4.5.2. Μόλυβδος

Ο μόλυβδος είναι πολύ τοξικό μέταλλο και απελευθερώνεται με την οξείδωση θειούχων ορυκτών στο περιβάλλον. Στην περιοχή μελέτης μας, Πλάκα Κερατέας, μπορεί να προέλθει από την οξείδωση γαληνίτη ή θειοαλάτων μολύβδου και να εντοπιστεί σε υπεργενετικά ορυκτά μολύβδου όπως αγγλεσίτης, κερουσίτης, μιμητίτης, φωσγενίτης, βαναδινίτης και βουλφενίτης. Τα φυσικά νερά συνήθως περιέχουν μέχρι 5 µg/l. Μεγαλύτερες συγκεντρώσεις οφείλονται σε απόβλητα ορυχείων, βιομηχανιών και στη διάβρωση μολύβδινων υδραυλικών εγκαταστάσεων. Επίσης χρησιμοποιείται για την παραγωγή μπαταριών, κραμάτων, χρωστικών, αντισκωριακών. Ο ρυθμός εξόρυξης μολύβδου είναι περίπου 10 φορές υψηλότερος από το ρυθμό φυσικής αποσάθρωσης των πετρωμάτων του, ενώ οι εκπομπές του προς την ατμόσφαιρα οφείλονται σχεδόν αποκλειστικά σε ανθρωπογενείς πηγές (Χατζημπίρος, 2007). Μεγάλες ποσότητες μολύβδου υπάρχουν στην ατμόσφαιρα από τον

¹³ <http://postgra.hydro.ntua.gr/docs/lessons/41/katsiri/waterTreatment1.pdf> , 26/08/2010

τετρααιθυλιούχο μόλυβδο που προστίθεται στη βενζίνη σαν αντικροτικό. Για το λόγο αυτό στις περισσότερες χώρες έχει απαγορευθεί η χρήση μολύβδου στη βενζίνη και χρησιμοποιείται αμόλυβδη βενζίνη.

Οι επιπτώσεις του μολύβδου στην υγεία μελετήθηκαν πριν πολλά χρόνια, γιατί υπήρξαν δηλητηριάσεις από μόλυβδο στο πόσιμο νερό, που προήλθε από διάβρωση των μολύβδινων υδραυλικών εγκαταστάσεων. Είναι δηλητήριο με συσσωρευτική δράση και προκαλεί βλάβες στο συκώτι, στον εγκέφαλο και στο νευρικό σύστημα. Η παραμετρική τιμή είναι 10 $\mu\text{g/l}$ (<http://postgra.hydro.ntua.gr>)¹⁴.

4.5.3. Ψευδάργυρος (Zn)

Ο ψευδάργυρος είναι ιχνοστοιχείο απαραίτητο για τη ζωή (το σώμα ενήλικου ανθρώπου περιέχει 1.4-2.3 γραμμάρια), και γίνεται τοξικός μόνο σε πολύ μεγάλες συγκεντρώσεις, δηλαδή 10-15 φορές υψηλότερες από τις φυσιολογικές στον οργανισμό (Χατζημπίρος, 2007). Πηγές ψευδαργύρου είναι τα απόβλητα που προέρχονται από μεταλλευτικές δραστηριότητες, επιμεταλλωτήρια καθώς και η διάβρωση γαλβανισμένων σωλήνων. Ψευδάργυρος απελευθερώνεται και με την οξείδωση σφαλερίτη, βουρτσίτη και υπάρχει σε δευτερογενή ορυκτά όπως υδροζινκίτη. Ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας προτείνει ως ανώτερη επιτρεπτή τιμή τα 5000 $\mu\text{g/l}$.

4.5.4. Αντιμόνιο (Sb)

Από την αρχαιότητα ήταν γνωστό ότι η παρουσία του αντιμονίου σε μικρή αναλογία σε διάφορα μαλακά μέταλλα (π.χ. στο μόλυβδο), αυξάνει σημαντικά τη σκληρότητά τους. Οι ενώσεις του είναι τοξικές, λιγότερο όμως από τις αντίστοιχες ενώσεις του αρσενικού. Υπάρχουν πολλά αντιμονιούχα ορυκτά, από τα οποία το σπουδαιότερο είναι ο αντιμονίτης, Sb_2S_3 . Σχηματίζει μικτά θειούχα ορυκτά με πολλά άλλα μέταλλα, με τυπικά παραδείγματα τον τετραεδρίτη, $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ και το βουλανζερίτη, $\text{Pb}_5\text{Sb}_4\text{S}_{11}$. Το αντιμόνιο χρησιμοποιείται για την κατασκευή κραμάτων, ενώ άλλες εφαρμογές του είναι για μπαταρίες μολύβδου

¹⁴ <http://postgra.hydro.ntua.gr/docs/lessons/41/katsiri/waterTreatment1.pdf>, 27/08/2010

(περιέχουν Sb), ένσφαιροι τριβείς, βιομηχανία σπέρτων (ως Sb_2S_3) και φαρμακευτικά προϊόντα (www.chem.uoa.gr)¹⁵. Η παραμετρική τιμή είναι 1 $\mu\text{g/l}$.

4.5.5. Κάδμιο (Cd)

Το κάδμιο είναι ένα από τα τοξικότερα μέταλλα. Συναντάται στη φύση σε θειούχα ορυκτά με το μόλυβδο και τον ψευδάργυρο και απελευθερώνεται έπειτα από οξείδωση σφαλερίτη. Το κάδμιο και ο ψευδάργυρος βρίσκονται συνήθως μαζί και αυτός είναι ο λόγος για τον οποίο το μεγαλύτερο μέρος του καδμίου παράγεται ως παραπροϊόν της χύτευσης του ψευδαργύρου. Στα φυσικά νερά βρίσκεται κυρίως στα ιζήματα των βυθών και σε αιωρούμενα σωματίδια, ενώ σε μη ρυπασμένα νερά η συγκέντρωση του καδμίου είναι κάτω από 1 $\mu\text{g/l}$.

Πηγές του καδμίου στο νερό είναι τα βιομηχανικά απόβλητα και η διάβρωση των γαλβανισμένων σωλήνων. Σε συστήματα ύδρευσης, που τροφοδοτούνται με νερό μαλακό χαμηλού pH, μπορεί να βρεθούν υψηλές συγκεντρώσεις καδμίου, επειδή αυτά τα νερά είναι πιο διαβρωτικά και η διαλυτότητά του καδμίου στο νερό εξαρτάται από το pH και τη σκληρότητα.

Το κάδμιο προσβάλλει το συκώτι, τα νεφρά, το σπλήνα και το θυρεοειδή αδέν, εναποτίθεται στα οστά, όπου αντικαθιστά το ασβέστιο προκαλώντας τη νόσο ITAI-ITAI. Έχει βρεθεί ότι προκαλεί καρκίνο σε πειραματόζωα και ορισμένες επιδημιολογικές μελέτες το συνδέουν με καρκίνο στον άνθρωπο. Η παραμετρική τιμή είναι 5 $\mu\text{g/l}$ (<http://postgra.hydro.ntua.gr>)¹⁶.

4.5.6. Χαλκός (Cu)

Ο χαλκός στο φλοιό της γης βρίσκεται σε αφθονία στα βασαλτικά και γρανιτικά πετρώματα ενώ έχει την τάση να αποκλείεται από τα ανθρακικά πετρώματα. Εντοπίζεται και στα υπεργενετικά ορυκτά χρυσόκολλα, κονιχαλκίτης, μαλαχίτης και ροζασίτης, που έχουν εντοπιστεί στην περιοχή μελέτης, Πλάκα.

¹⁵ http://www.chem.uoa.gr/quali/quali_C02_Sb.htm, 2/09/2010

¹⁶ <http://postgra.hydro.ntua.gr/docs/lessons/41/katsiri/waterTreatment1.pdf>, 27/08/2010

Στο έδαφος το μεγαλύτερο μέρος του χαλκού βρίσκεται υπό δισθενή μορφή στο κρυσταλλικό πλέγμα των πρωτογενών και δευτερογενών ορυκτών σε ποσά που ανέρχονται σε 5-150 ppm. Ενώ στο υδάτινο περιβάλλον βρίσκεται υπό μορφή τριών μεγάλων κατηγοριών, τη σωματιδιακή, την κolloειδή και τη διαλυτή. Η κατανομή του χαλκού στα φυσικά νερά καθορίζεται από τις φυσικοχημικές ιδιότητες, τα υδροδυναμικά χαρακτηριστικά και τη βιολογική κατάσταση του ύδατος. Ο χαλκός βρίσκεται συνήθως υπό μορφή μη ανταλλάξιμη, καθώς εμφανίζει μεγάλη τάση εκλεκτικής δέσμευσης με υδροξείδια Fe, Mn, ανθρακικά, φωσφορικά άλατα, πυριτικά άλατα και την οργανική ουσία. Η δέσμευση είναι εντονότερη αυξανόμενου του pH και της οργανικής ουσίας του εδάφους καθώς τα οργανομεταλλικά του σύμπλοκα χαρακτηρίζονται από μεγάλη σταθερότητα.

Στο περιβάλλον αποδεσμεύεται από μεταλλεία, βιομηχανική και αγροτική δραστηριότητα, διάθεση επεξεργασμένων λυμάτων, καθώς και από φυσικές πηγές, όπως ηφαίστεια, αιολική διάβρωση, αποσύνθεση οργανικής ύλης και δασικές πυρκαγιές. Πολύ υψηλές δόσεις χαλκού μπορεί να βλάψουν το ήπαρ ή τα νεφρά ή να προκαλέσουν ακόμα και θάνατο (Χατζιμπήρος, 2007). Παραμετρική τιμή είναι 2000 µg/l.

4.5.7. Νικέλιο (Ni)

Χρησιμοποιείται εκτεταμένα για την παρασκευή ανοξείδωτων αντικειμένων και μέσω αυτής της οδού βρίσκει διέξοδο στα επιφανειακά και τα υπόγεια νερά (<http://postgra.hydro.ntua.gr>)¹⁷. Επομένως οι ανθρωπογενούς προέλευσης εισροές προέρχονται κυρίως από τον κλάδο της μεταλλουργίας (γαλβανισμός), τα αστικά απόβλητα καθώς και τις ατμοσφαιρικές αποθέσεις από την καύση άνθρακα και πετρελαίου.

Η περιεκτικότητα του νικελίου είναι μεγαλύτερη στα υπερβασικά πετρώματα και οι συγκεντρώσεις μειώνονται με την αύξηση της οξύτητας των πετρωμάτων. Επιπλέον, αποδεσμεύεται κατά την αποσάθρωση των μαφικών ορυκτών. Σύμφωνα με εκθέσεις διεθνών οργανισμών, μερικές χημικές ενώσεις του νικελίου είναι καρκινογόνες για τον άνθρωπο, ενώ

¹⁷ <http://postgra.hydro.ntua.gr/docs/lessons/41/katsiri/waterTreatment1.pdf>, 1/09/2010

αυτό ενδέχεται να ισχύει και για τη μεταλλική μορφή (Χατζιμπήρος, 2007). Η παραμετρική τιμή είναι 20 $\mu\text{g/l}$.

4.5.8. Χρώμιο (Cr)

Το χρώμιο υπάρχει στο φλοιό της γης και εμφανίζεται σαν τρισθενές και εξασθενές. Στα νερά βρίσκονται κυρίως άλατα του εξασθενούς χρωμίου, επειδή είναι ευδιάλυτα, ενώ σπάνια υπάρχει σαν τρισθενές, γιατί οι ενώσεις του είναι αδιάλυτες και καθιζάνουν. Στην ατμόσφαιρα βρίσκεται στα αεροζόλ και παρασύρεται από τη βροχή ή εναποτίθεται στο έδαφος ρυπαίνοντας τα επιφανειακά νερά. Μεγαλύτερες συγκεντρώσεις οφείλονται σε ρύπανση από βιομηχανικά απόβλητα, καθώς χρησιμοποιείται στις βιομηχανίες χρωμάτων και δέρματος, στα επιμεταλλωτήρια, στην παρασκευή κραμάτων και καταλυτών, ενώ συχνά προστίθενται σε νερά ψύξης χρωμικές ενώσεις για έλεγχο της διάβρωσης. Οι επιδράσεις του χρωμίου στην υγεία εξαρτώνται από τη μορφή του, καθώς το εξασθενές χρώμιο είναι πολύ τοξικό, προκαλεί βλάβες στο δέρμα και το συκώτι και θεωρείται καρκινογόνο. Η παραμετρική τιμή είναι 50 $\mu\text{g/l}$ (<http://postgra.hydro.ntua.gr>)¹⁸.

4.5.9. Σίδηρος (Fe)

Ο σίδηρος είναι πολύ κοινό μέταλλο στη λιθόσφαιρα και απαντά σε υψηλά ποσοστά στα εδάφη και τα πετρώματα στα οποία βρίσκεται κυρίως υπό μορφή μη διαλυτή. Η διαλυτότητα του σιδήρου εξαρτάται έντονα από το pH και το δυναμικό οξειδοαναγωγής καθώς μικρές διακυμάνσεις αυτών μπορεί να επιφέρουν σημαντική αλλαγή στις μορφές του σιδήρου. Γενικά οξειδωτικές συνθήκες και υψηλό pH ευνοούν την κατακρήμνιση του σιδήρου υπό τη μορφή αδιάλυτων υδροξειδίων, ενώ αναγωγικές συνθήκες και όξινο περιβάλλον ευνοούν τη διαλυτοποίησή του. Η παραμετρική τιμή είναι 200 $\mu\text{g/l}$

4.5.10. Υδράργυρος (Hg)

Ο υδράργυρος απελευθερώνεται στο περιβάλλον κυρίως με τις ανθρώπινες δραστηριότητες, όπως π.χ. κατά την κατασκευή καθόδων για την ηλεκτρολυτική παραγωγή χλωρίου και

¹⁸ <http://postgra.hydro.ntua.gr/docs/lessons/41/katsiri/waterTreatment1.pdf>

καυστικής σόδας, την κατασκευή λυχνιών, οργάνων ελέγχου όπως διακόπτες, θερμόμετρα και βαρόμετρα, σε οδοντικά αμαλγάματα και σαν πρώτη ύλη στην παρασκευή χημικών ενώσεων όπως μυκητοκτόνων, αντισηπτικών, φαρμακευτικών, και αντιδραστηρίων. Είναι πιθανό ότι το μισό της ετήσιας παραγωγής να ελευθερώνεται στη Βιόσφαιρα. Μια άλλη πηγή ρύπανσης με υδράργυρο είναι η καύση του άνθρακα και του πετρελαίου, που περιέχουν σε ίχνη το μέταλλο αυτό. Όμως η παρουσία υδραργύρου στην ατμόσφαιρα δεν οφείλεται μόνο σε ανθρωπογενείς εκπομπές, αλλά και σε φυσικές, εξ αιτίας της μεγάλης πτητικότητας του μετάλλου και των ενώσεών του (Χατζιμπήρος, 2007). Η παραμετρική τιμή είναι 1.0 $\mu\text{g/l}$ (<http://postgra.hydro.ntua.gr>)¹⁹.

¹⁹ <http://postgra.hydro.ntua.gr/docs/lessons/41/katsiri/waterTreatment1.pdf>

4.6 Όρια χημικών παραμέτρων σε ύδατα

4.6.1. Όρια για πόσιμο νερό

Η σχετική με την ποιότητα του πόσιμου νερού, πρώτη οδηγία της Ευρωπαϊκής Ένωσης (80/778) εκδόθηκε τον Ιούλιο του 1980. Η Ελληνική Νομοθεσία εναρμονίστηκε με την Οδηγία το 1986 βάσει της υπ' αριθμό Α5/288 Υγειονομικής Διάταξης. Η νέα οδηγία που σχετίζεται με την ποιότητα του πόσιμου νερού (98/83/ΕΕ) εκδόθηκε τον Νοέμβριο του 1998. Η Ελληνική Νομοθεσία εναρμονίστηκε με την Οδηγία το 2001 βάσει της υπ' αριθμό Υ2/2600/2001 η οποία βρίσκεται σε ισχύ από τις 25-12-2003 και τροποποιήθηκε από την «ΚΥΑ ΔΥΓ2/Γ.Π. οικ. 38295/ 2007: Τροποποίηση της Υγειονομικής Διάταξης κοινής υπουργικής απόφασης Υ2/2600/2001». Η Οδηγία 98/83/ΕΕ όπως και η προηγούμενη, αφορά στο πόσιμο νερό, ανεξάρτητα από το αν έχει υποστεί επεξεργασία ή όχι καθώς και την προέλευση του, ενώ εξαιρούνται τα φυσικά μεταλλικά νερά και τα φαρμακευτικά ιδιοκατασκευάσματα. Λαμβάνοντας υπόψη την αμφιλεγόμενη έννοια δύο παράλληλων ορίων (ενδεικτικών – επιτακτικών), η νέα οδηγία περιορίζεται σε μια μόνο τιμή (παραμετρική). Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται οι ανώτατες επιτρεπτές τιμές συγκεντρώσεων επιλεγμένων στοιχείων και βαρέων μετάλλων και όρια φυσικών παραμέτρων στο πόσιμο νερό.

Η Οδηγία 98/83/ΕΕ κατατάσσει τις παραμέτρους σε τρεις επιμέρους κατηγορίες, τις μικροβιολογικές, χημικές και ενδεικτικές. Οι παραμετρικές τιμές των μικροβιολογικών και χημικών παραμέτρων έχουν επιτακτικό χαρακτήρα, υπό την έννοια ότι οι τιμές αυτές αποτελούν και τις μέγιστες επιτρεπόμενες συγκεντρώσεις και δεν θα πρέπει να παραβιάζονται (Οδηγία 98/83/ΕΕ, 1983, ΚΥΑ Υ2/2600/2001, ΚΥΑ ΔΥΓ2/Γ.Π. οικ. 38295/ 2007. Όσον αφορά τον ψευδάργυρο, ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας (WHO) προτείνει ως ανώτερο επιτρεπτό όρια τα 5000 mg/l.

Πίνακας 10. Ανώτερες επιτρεπτές τιμές παραμέτρων του πόσιμου νερού σύμφωνα με την Κ.Υ.Α. Υ2/2600/01 σε εναρμόνιση προς την οδηγία 98/83/ΕΕ.

Παράμετροι	Μονάδες	Τιμές
Συγκέντρωση ιόντων υδρογόνου (pH)		6.5 < pH < 9.5
Ειδική αγωγιμότητα (στους 25 °C) (E.C.)	μS _{cm} ⁻¹	2500
Ολικά διαλυμένα στερεά (TDS)	mg/l	1000
Νιτρικά (NO ₃ ⁻)	ppm (mg/l)	50
Θειικά (SO ₄ ²⁻)		250
Φωσφορικά (PO ₄ ³⁻)		0.4
Χλωριούχα (Cl ⁻)		250
Αρσενικό (As)	ppb(μg/l)	10
Μόλυβδος (Pb)		10
Αντιμόνιο (Sb)		5
Κάδμιο (Cd)		5
Χαλκός (Cu)		2000
Νικέλιο (Ni)		20
Χρώμιο (Cr)		50
Σίδηρο (Fe)		200
Υδράργυρο (Hg)		1
Ψευδάργυρος (Zn) (κατά WHO)	mg/l	50000

4.6.2. Έλεγχος καταλληλότητας χρήσης νερού για άρδευση

Κριτήρια ποιότητας αρδευτικού νερού

Μεταξύ των παραμέτρων που χρησιμοποιούνται ως κριτήρια για την καταλληλότητα του νερού για αρδεύσεις είναι η αλατότητα, η περιεκτικότητα σε νάτριο, σε ανθρακικά ανιόντα και σε στοιχεία όπως χλώριο και βόριο, σε αιωρούμενα υλικά και σε βιοκτόνα. Προφανώς όλες οι παραπάνω ποσότητες δεν χρησιμοποιούνται μαζί για την ταξινόμηση του αρδευτικού νερού σε κατηγορίες ούτε υπάρχει ένα κοινά παραδεκτό σύστημα ταξινόμησης του

αρδευτικού νερού (Τσακίρης, 2004). Τα βασικά κριτήρια ποιότητας του αρδευτικού νερού παρουσιάζονται πιο κάτω:

α. Αλατότητα

Η ολική συγκέντρωση των διαλυτών αλάτων που παρέχει ενδείξεις για τον κίνδυνο αλατώσεως του εδάφους μετράται με την ειδική ηλεκτρική αγωγιμότητα που εκφράζεται σε hmo/cm στους 25°C . Το αρδευτικό νερό με βάση την ειδική ηλεκτρική αγωγιμότητα (EC) κατατάσσεται στις ακόλουθες τέσσερις κατηγορίες ποιότητας (US Salini Laboratory, 1954):

Πίνακας 11. Κατηγορίες ποιότητας αρδευτικού νερού κατά το US Salini Laboratory (πηγή: Τσακίρης, 2004).

Κατηγορία	EC (στους 25°C) σε $\mu\text{S/cm}$	Περιεκτικότητα σε άλατα (ppm)	Κίνδυνος αλατώσεως
C1	<250	160	μικρός
C2	250-750	160-480	μέσος
C3	720-2250	480-1470	μεγάλος
C4	>2250	>1470	πολύ μεγάλος

Η ίδια ταξινόμηση έγινε επίσης από τον Wilcox (1948). Άλλοι ερευνητές για τον προσδιορισμό της αλατότητας χρησιμοποίησαν άλλους δείκτες όπως το σύνολο των διαλυμένων στερεών (Total dissolved solids, TDS) που εκφράζεται σε mg/l ή ppm ή την ενεργό αλατότητα (effective salinity, ES) που εκφράζεται σε meq/l ή ppm.

β. Περιεκτικότητα σε Νάτριο

Η περιεκτικότητα σε Νάτριο χρησιμοποιείται ως δείκτης της ποιότητας του αρδευτικού νερού κυρίως λόγω της επίδρασης του νατρίου στις φυσικές ιδιότητες του εδάφους όπως η διαπερατότητα, η διηθητικότητα και η καταλληλότητα για γεωργική χρήση.

Επομένως ένα βασικό κριτήριο της καταλληλότητας του νερού για άρδευση είναι ο συντελεστής προσρόφησης νατρίου γνωστός ως S.A.R που προτάθηκε από το Υπουργείο Γεωργίας των Η. Π. Α. (U.S Salinity Laboratory - 1954) και υπολογίζεται από τη σχέση :

$$SAR = \frac{Na}{\sqrt{(Ca + Mg)/2}}$$

Όπου οι συγκεντρώσεις Na, Ca, Mg εκφράζονται σε meq/l. Η τιμή του S.A.R. εκφράζει την ενεργητικότητα των ιόντων νατρίου και καθορίζει την ικανότητα εναλλαγής τους με κατιόντα όπως Ca και Mg που έχουν προσροφηθεί από τα κolloειδή του εδάφους. Με βάση την τιμή του S.A.R. διακρίνονται τέσσερις κατηγορίες σύμφωνα με την ταξινόμηση του Υπουργείου Γεωργίας των Η. Π. Α. Οι κατηγορίες αυτές για ειδική ηλεκτρική αγωγιμότητα 100μmho/cm είναι οι ακόλουθες:

Κατηγορία 1: S.A.R <10, κίνδυνος νατρίου μικρός

Κατηγορία 2: S.A.R από 10 έως 18, κίνδυνος νατρίου μέσος

Κατηγορία 3: S.A.R από 18 έως 26, κίνδυνος νατρίου μεγάλος

Κατηγορία 4: S.A.R >26, κίνδυνος νατρίου πολύ μεγάλος

γ. Περιεκτικότητα, σε Ανθρακικά Ανιόντα, Χλώριο και Βάριο

Τα όξινα ανθρακικά ιόντα (HCO_3^-) έχουν την τάση να σχηματίζουν δυσδιάλυτες ενώσεις με ιόντα Ca^{++} και Mg^{++} με αποτέλεσμα την σχετική αύξηση της συγκεντρώσεως του Na^+ . Εκτός των όξινων ανθρακικών στο νερό υπάρχουν και ουδέτερα ανθρακικά σε αμελητέες όμως συγκεντρώσεις. Η επίδραση, των ανθρακικών ιόντων (όξινων και ουδέτερων) στην ποιότητα του αρδευτικού νερού εκφράζεται ως Υπολειμματικό Ανθρακικό Νάτριο (Residual Sodium Carbonate, RSC) που υπολογίζεται από την εξίσωση:

$$\text{RSC} = (\text{CO}_3^{--} + \text{HCO}_3^-) - (\text{Ca}^{++} + \text{Mg}^{++})$$

όπου όλες οι ποσότητες αναφέρονται σε συγκεντρώσεις Meq / lt.

Συστήματα ταξινομήσεως του αρδευτικού νερού

Πολλά συστήματα ταξινομήσεως του αρδευτικού νερού έχουν προταθεί από ερευνητές και οργανισμούς χωρίς κανένα να θεωρείται γενικά αποδεκτό. Εντούτοις το σύστημα ταξινομήσεως του Υπουργείου Γεωργίας των ΗΠΑ έχει χρησιμοποιηθεί ευρύτατα πλησιάζοντας την γενική αναγνώριση. Τα κυριότερα συστήματα ταξινομήσεως του αρδευτικού νερού είναι:

1. Κατά Scofield (1936) που περιλαμβάνει τους δείκτες: αλατότητα. Νάτριο, Χλώριο, και Θεικά.

Πίνακας 12. Σύστημα ταξινομήσεως του αρδευτικού νερού κατά Scofield (1936) (πηγή: Τσακίρης, 2004).

Κατηγορία	Συγκέντρωση διαλυμένων στερεών			Συγκέντρωση	
	EC ($\mu\text{mho/cm}$)	Κατά βάρος (p.p.m)	Na (%)	Cl (meq/l)	SO ₄ , (meq/l)
Άριστη	250	175	20	4	4
Καλή	250-750	175-525	20-40	4-7	4-7
Επιτρεπόμενη	750-2000	525-1400	40-60	7-12	7-12
αμφίβολη	2000-3000	1400-2100	60-80	12-20	12-20
ακατάλληλη	3000	2100	80	20	20

2. Κατά Wilcox και Magistad (1943) χρησιμοποιώντας ως δείκτες την ειδική ηλεκτρική αγωγιμότητα, το περιεχόμενο Νατρίου(%), και τη συγκέντρωση του Χλωρίου και του Βορίου.

3. Σύστημα ταξινομήσεως του Υπουργείου Γεωργίας των ΗΠΑ (1954).

4. Σύστημα Donee

4.7 Ερμηνεία αποτελεσμάτων υδάτων

Με βάση τους πίνακες 5, 6, 7, 8 και 9 που παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών των υπόγειων υδάτων των περιοχών μελέτης (Πλάκα, Μαρκάτι, Ελαιοχώρι, Διψέλιζα και Παλαιοκαμάριζα) της Βόρειας Λαυρεωτικής και τον πίνακα 10 με τις ανώτερες επιτρεπτές τιμές παραμέτρων του πόσιμου νερού σύμφωνα με την Κ.Υ.Α. Υ2/2600/01 σε εναρμόνιση προς την οδηγία 98/83/ΕΕ προκύπτουν τα εξής συμπεράσματα :

1. Οι τιμές του **pH** των δειγμάτων που συλλέχθηκαν κυμαίνονται από 7.2 έως 8.4 και είναι εντός των ορίων της Οδηγίας 98/83/ΕΕ ($6.5 < \text{pH} < 9.5$). Οι τιμές αυτές ερμηνεύονται και από την ασβεστιτική σύσταση των μαράρων της περιοχής, αφού συνήθως τα υπόγεια νερά που περνούν από **ασβεστόλιθους**, ή ασβεστιτικά μάρμαρα, **δολομίτες** ή δολομιτικά μάρμαρα έχουν pH 7 έως 8.2. Επιπλέον, συμπεραίνεται ότι **δεν** δημιουργείται όξινη απορροή, ένα σύνηθες φαινόμενο σε ενεργά αλλά και εγκαταλελειμμένα υπόγεια μεταλλεία που προκαλεί σημαντική περιβαλλοντική επιβάρυνση.
2. Η πλέον επιθυμητή διακύμανση της **θερμοκρασίας** του νερού που προορίζεται για πόσιμο είναι μεταξύ 5 και 12°C. Οι τιμές των δειγμάτων κυμαίνονται από 13.4 ως 20.4 και είναι αρκετά υψηλές, διότι όταν η θερμοκρασία του νερού υπερβαίνει τους 15°C πολλαπλασιάζονται τα τυχόν υπάρχοντα σε αυτό μικρόβια., ελαττώνεται η ικανότητα του να διαλύει αέρια, ενώ αυξάνει η διαλυτότητα σε στερεά, ή και επιταχύνονται οι βιολογικές δράσεις.
3. Η παραμετρική τιμή της **ειδικής αγωγιμότητας** στους 25°C είναι 2.500 $\mu\text{S}/\text{cm}$, με βάση την Οδηγία 98/83/ΕΕ και είναι γνωστό ότι το φυσικό υπόγειο νερό εμφανίζει ως 2000 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Όλες οι τιμές των δειγμάτων είναι εντός ορίων, εκτός από το δείγμα MK002, μια γεώτρηση στο Μαρκάτι που βρίσκεται σε βάθος 80 μέτρων και υπάρχει ανάμειξη με θαλάσσια ύδατα. Η διείσδυση θαλασσινού νερού στη γεώτρηση αποδεικνύεται από τις υψηλές τιμές της ειδικής ηλεκτρικής αγωγιμότητας, των ολικών διαλυμένων στερεών και των χλωριόντων.
4. Τα περισσότερα δείγματα είχαν τιμές μικρότερες των 1000 mg/l, όσον αφορά τα **ολικά διαλυμένα στερεά** και επομένως χαρακτηρίζονται τα ύδατα γλυκά σε αυτές τις θέσεις.

Όμως στις δυο γεωτρήσεις στην περιοχή Μαρκάτι, θέσεις MK001, MK002 οι τιμές ήταν 1470 και 1690 mg/L αντίστοιχα, χαρακτηρίζοντας το νερό υφάλμυρο και αυτό ερμηνεύεται από τη διείσδυση θαλάσσιου ύδατος. Η θαλάσσια επίδραση είναι εμφανής στη γεώτρηση MK001 και από τις τιμές χλωριόντων. Στο πηγάδι της περιοχής Διψέλιζα (θέση Δ1) η τιμή είναι οριακά μεγαλύτερη από το 1000, καθώς και σε τρεις θέσεις δειγματοληψίας, από τη στοά 80 (80/7, 80/8 και 80/9) είναι 1210, 1100, 1160 mg/l αντίστοιχα και αυτό ίσως οφείλεται στη λιθολογία της περιοχής γιατί όπου εμφανίζονται σχιστόλιθοι, υπάρχουν αυξημένες συγκεντρώσεις ολικών διαλυμένων στερεών. Επιπλέον, τα υπόγεια παρουσιάζουν υψηλότερη συγκέντρωση διαλυμένων αλάτων από τα επιφανειακά γιατί βρίσκονται σε μεγαλύτερο χρόνο σε επαφή με τα ευδιάλυτα υλικά των γεωλογικών στρωμάτων.

5. Οι τιμές του δυναμικού οξειδοαναγωγής όλων των δειγμάτων που συλλέχθηκαν είναι αρνητικές, υποδηλώνοντας ότι επικρατούν αναγωγικές συνθήκες.
6. Όσον αφορά τις συγκεντρώσεις για νιτρικά και φωσφορικά είναι όλες εντός ορίων της Οδηγίας 98/83/ΕΕ και προκύπτει ότι δεν υπάρχει επιβάρυνση από ανθρωπογενείς δραστηριότητες όπως αστικά λύματα, χρήση λιπασμάτων και εντατικές καλλιέργειες, διότι οι υψηλές συγκεντρώσεις οφείλονται σε λιπάσματα, απορρίμματα και ζωικά ή ανθρώπινα απόβλητα. Επομένως ο υδροφόρος ορίζοντας δεν έχει επιβαρυνθεί με οργανικό φορτίο παρά το γεγονός ότι η στοά 80 σε ένα τμήμα της βρίσκεται κάτω από σπίτια του οικισμού Πλάκας, ο οποίος δε διαθέτει κεντρικό δίκτυο συλλογής ακαθάρτων.
7. Οι συγκεντρώσεις των θεικών των δειγμάτων της στοάς είναι όλες πολύ υψηλότερες από την παραμετρική τιμή που ορίζει η Οδηγία 98/83/ΕΕ, εκτός από ένα δείγμα (το 80/1) που έχει συγκέντρωση 210 mg/l. Οι υπόλοιπες τιμές από τις γεωτρήσεις και τα πηγάδια των περιοχών Διψέλιζα, Πλάκα, Ελαιοχώρι και Παλαιοκαμάριζα είναι εντός ορίων, ενώ στις γεωτρήσεις στην περιοχή Μαρκάτι είναι 250 και 400 mg/l. Οι υψηλές συγκεντρώσεις θεικών αποδίδονται στην οξείδωση θειούχων ορυκτών (σιδηροπυρίτη, αρσеноπυρίτη, χαλκοπυρίτη, μαγνητοπυρίτη) και θειοαλάτων τα οποία συνιστούν τη μεταλλοφορία του μεταλλείου Πλάκας.
8. Οι συγκεντρώσεις χλωρίου των υπό μελέτη περιοχών κυμαίνονται μεταξύ 49 και 111 mg/l. Παρατηρείται αύξηση των συγκεντρώσεων στις γεωτρήσεις στο Μαρκάτι (θέσεις MK001

και MK002), πάνω από το όριο λόγω ανάμιξης με θαλάσσια ύδατα αλλά και στη θέση Δ1, στο πηγάδι της περιοχής Διψέλιζα, στο οποίο είχε παρατηρηθεί και υψηλή συγκέντρωση ολικών διαλυμένων στερεών.

9. Η συγκέντρωση αρσενικού στη στοά ήταν στις περισσότερες θέσεις μεγαλύτερη από το επιτρεπτό όριο. Η παραμετρική τιμή με βάση την Οδηγία 98/83/ΕΕ είναι 10 µg/l και υπήρχε και τιμή στη στοά έως 84 µg/l. Στις υπόλοιπες γεωτρήσεις και πηγάδια οι τιμές ήταν εντός ορίων, εκτός από το πηγάδι στη Διψέλιζα που ήταν η συγκέντρωση 13 µg/l. Οι τιμές αυτές οφείλονται στη θειούχο μεταλλοφορία και την οξείδωση θειούχων ορυκτών όπως αρσеноπυρίτης και σιδηροπυρίτης.
10. Οι συγκεντρώσεις του μολύβδου κυμαίνονται όπως του αρσενικού, δηλαδή στις περισσότερες θέσεις δειγματοληψίας στη στοά ξεπερνούν την παραμετρική τιμή των 10 µg/l καθώς και στο πηγάδι στη Διψέλιζα (Δ1), ενώ από τις υπόλοιπες θέσεις οι τιμές είναι εντός ορίων. Ο λόγος είναι ακριβώς ο ίδιος, η θειούχος μεταλλοφορία και η οξείδωση θειούχων ορυκτών.
11. Οι τιμές των συγκεντρώσεων ψευδαργύρου, χαλκού, νικελίου, χρωμίου και σιδήρου είναι για όλα τα δείγματα εντός ορίων.
12. Η παραμετρική τιμή καδμίου είναι με βάση την Οδηγία 98/83/ΕΕ 5 µg/l. Σε όλα τα δείγματα οι συγκεντρώσεις ήταν εντός ορίου, εκτός από ένα δείγμα στη στοά (θέση 80/8) που είχε τιμή οριακά υψηλότερη στα 5 µg/l.
13. Οι συγκεντρώσεις του αντιμονίου είναι μικρότερες της παραμετρικής τιμής που ορίζει η Οδηγία 98/83/ΕΕ στα 5 µg/l για τα δείγματα από πηγάδια και γεωτρήσεις, αλλά όσον αφορά τα δείγματα της στοάς κάποια παρουσίαζαν αυξημένες τιμές που οφείλονται όπως οι τιμές του μολύβδου και αρσενικού στην οξείδωση θειούχων ορυκτών.

Με βάση την Οδηγία 98/83/ΕΕ οι μέγιστες επιτρεπόμενες συγκεντρώσεις δεν θα πρέπει να παραβιάζονται για όλες τις παραμέτρους, μικροβιολογικές, χημικές και ενδεικτικές ώστε να χαρακτηριστούν τα ύδατα κατάλληλα για πόση. Στη μελέτη αυτή έγιναν μετρήσεις για κάποιες από τις παραμέτρους και τα δείγματα που είναι εντός ορίων είναι από το πηγάδι στην Πλάκα (θέση Π1), το πηγάδι στην Παλαιοκαμάριζα (θέση ΠΚ1) και οι γεωτρήσεις στην

περιοχή Ελαιοχωρίου (θέσεις E01, E02, E03, E04, E05). Όμως χρειάζεται εξέταση και των υπόλοιπων παραμέτρων για να χαρακτηριστούν κατάλληλα για πόση.

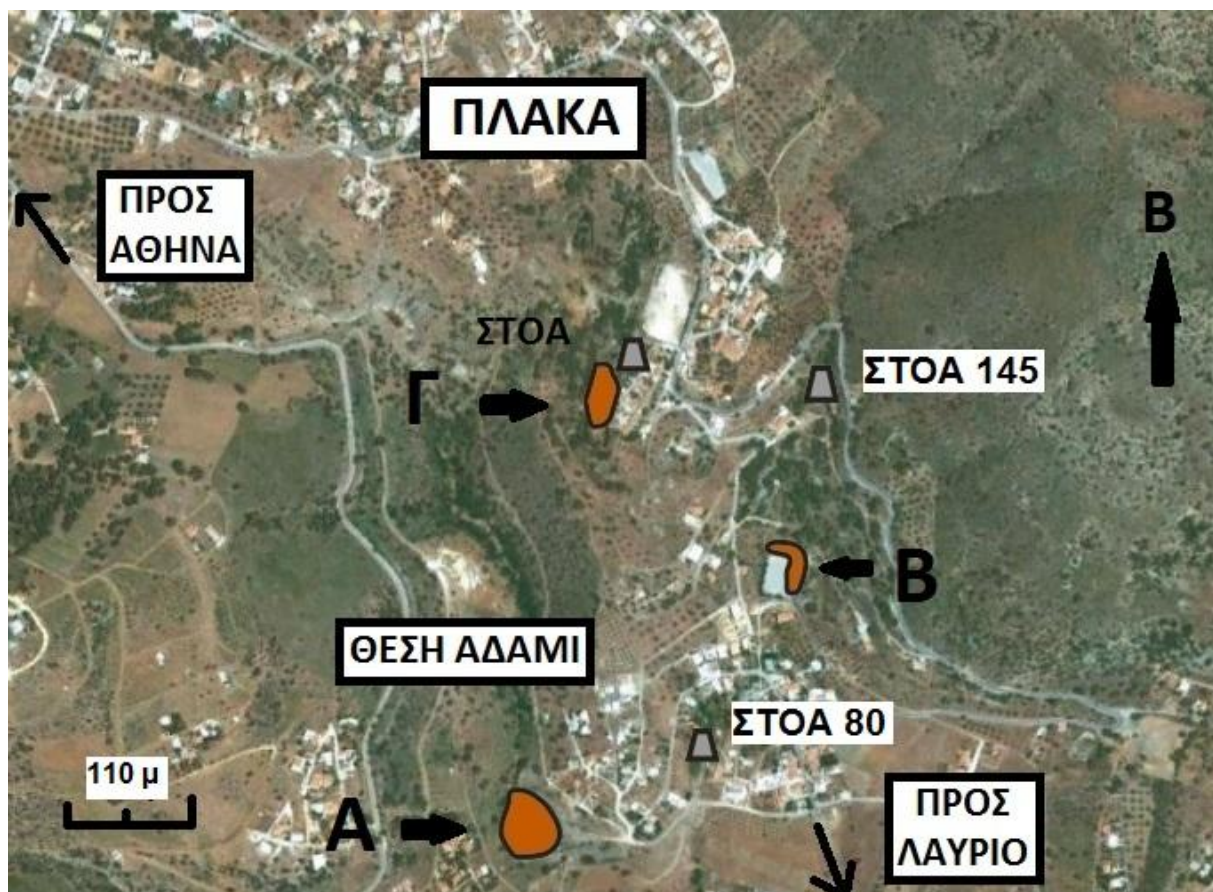
Όσον αφορά τον έλεγχο καταλληλότητας των υδάτων για αρδευτική χρήση είναι απαραίτητη η μέτρηση συγκεντρώσεων νατρίου, ασβεστίου και μαγνησίου.

Συλλογή δειγμάτων στη στοά 80 στην Πλάκα και στην περιοχή στοών Καμάριζα είχε πραγματοποιηθεί και παλαιότερα, το 2004 από Skarpeli et al. (πίνακας 9), όπου συγκρίνοντας τα αποτελέσματα των μετρήσεων διακρίνουμε ότι τα δείγματα της παλιότερης μελέτης είχαν χαμηλότερο pH.

5. Αποτελέσματα εκτίμησης επικινδυνότητας σωρών μεταλλευτικών αποβλήτων θέσης Αδάμι

5.1 Σωροί μεταλλευτικών αποβλήτων Αδάμι και Σκλίβες, θέσεις δειγματοληψίας (Α και Β)

Η μακροχρόνια εκμετάλλευση των κοιτασμάτων της περιοχής Λαυρίου δημιούργησε μεγάλες ποσότητες μεταλλευτικών αποβλήτων που έχουν παραμείνει στην περιοχή. Στην εικόνα 13 φαίνονται οι σωροί που βρίσκονται στην περιοχή μελέτης, την Πλάκα Κερατέας. Οι σωροί Α και Γ είναι στον οικισμό Αδάμι, ενώ ο Β στις Σκλίβες. Από το σωρό στείρων Α, που βρίσκεται πλησίον της στοάς 80, συλλέχθηκαν 2 δείγματα (ΤΣΑ και ΤΣΒ) για τη μελέτη εκτίμησης της επικινδυνότητας. Από το σωρό στις Σκλίβες λόγω ομοιότητας υλικού δεν έγινε δειγματοληψία και εργαστηριακές εξετάσεις. Οι γεωγραφικές συντεταγμένες της δειγματοληψίας είναι $37^{\circ} 45' 13.05''$ Β , $24^{\circ} 01' 48.18''$ Β για το δείγμα ΤΣΑ και $37^{\circ} 45' 13.16''$ Β , $24^{\circ} 01' 48.46''$ Β για το δείγμα ΤΣΒ, σε υψόμετρο 74 και 75 μέτρα αντίστοιχα.



Εικόνα 13. Σωροί μεταλλευτικών αποβλήτων στην περιοχή Πλάκας Κερατέας (Α: σωρός στείρων, θέση Αδάμι , Β: σωρός στείρων, Σκλίβες , Γ: σωρός πυρροτίτη, θέση Αδάμι). .

5.2 Αποτελέσματα χημικών αναλύσεων

Τα αποτελέσματα χημικής ανάλυσης δειγμάτων μεταλλευτικών αποβλήτων που προέκυψαν με τη χρήση φασματοφωτομέτρου ατομικής απορρόφησης συγκεντρώνονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 13. Τιμές των ακόλουθων χημικών στοιχείων στο έδαφος (mg/k).

Στοιχεία	Pb (ppm)	Zn (ppm)	As (ppm)	Fe (ppm)	Cd (ppm)	Co (ppm)	Ni (ppm)	Cr (ppm)
ΤΣΑ	1.3	1.7	<0.46	7.5	0.01	<0.01	<0.01	<0.01
ΤΣΒ	0.8	1.3	<0.46	6.8	0.01	<0.01	<0.01	<0.01

5.2.1 Όρια για πόσιμο νερό και εδάφη

Όπως προαναφέρθηκε στο υποκεφάλαιο 4.6, οι ανώτερες επιτρεπτές τιμές παραμέτρων του πόσιμου νερού έχουν οριστεί από την Κοινή Υπουργική Απόφαση Υ2/2600/01 σε εναρμόνιση προς την οδηγία 98/83/ΕΕ. Στον πίνακα που ακολουθεί παρατίθενται οι ανώτατες επιτρεπτές τιμές για όσα στοιχεία αναλύθηκαν από τα δείγματα με τη χρήση φασματοφωτομέτρου ατομικής απορρόφησης.

Πίνακας 14. Ανώτατες επιτρεπτές τιμές για καταλληλότητα νερού προς πόση.

Στοιχεία	Ανώτατες επιτρεπτές τιμές για πόσιμο νερό (ppb)
Pb	10
Zn	5000
As	10
Fe	200
Cd	5
Ni	20
Cr	50

Όσον αφορά τις διεθνείς προδιαγραφές για τα τοξικά μέταλλα στα εδάφη, η ανάπτυξη των προγραμμάτων αποκατάστασης μολυσμένων περιοχών, που ξεκίνησε ουσιαστικά την τελευταία δεκαπενταετία, έθεσε επιτακτικά την ανάγκη καθορισμού αποδεκτών ορίων συγκεντρώσεων. Η πρώτη χώρα η οποία θεσμοθέτησε όρια συγκεντρώσεων βασικών ρυπαντών για τα εδάφη είναι η Ολλανδία το 1983. Με βάση την αναθεώρηση του 1993, στην Ολλανδία ισχύουν σήμερα δύο όρια συγκεντρώσεων για τα εδάφη, οι *Ενδεικνύομενες Τιμές (Target Values)*, που αντιπροσωπεύουν τις φυσιολογικές συγκεντρώσεις σε μη ρυπασμένα εδάφη και οι *Τιμές Παρέμβασης (Intervention Values)*, που υποδεικνύουν ότι υπάρχει ρύπανση και ότι επιβάλλεται η υλοποίηση έργων αποκατάστασης και είναι αυτές που χρησιμοποιούνται κατά κόρον στην Ευρώπη. Στον Πίνακα που ακολουθεί, παρουσιάζονται οι επιθυμητές και οι ανώτατες αποδεκτές τιμές για τα μέταλλα σε εδάφη σύμφωνα με τα Ολλανδικά πρότυπα “Dutch List”.

Πίνακας 15. Όρια συγκεντρώσεων για τα εδάφη σύμφωνα με τα Ολλανδικά πρότυπα (Dutch list, Πασπαλιάρης, 2003) .

ΟΛΛΑΝΔΙΚΑ STANDARDS		
	Ενδεικνύομενες Τιμές (ppm)	Τιμές παρέμβασης (ppm)
Pb	85	530
Zn	140	720
Cd	0.8	12
Cu	36	190
As	29	55
Cr	100	380
Ni	35	210
Hg	0.3	10
Ba	200	625
Co	20	240
Mo	10	200

Οι τιμές συγκεντρώσεων που έχουν καθοριστεί από άλλες χώρες είναι σε πολλές περιπτώσεις αρκετά διαφορετικές. Δίνονται για σύγκριση οι Καναδικές προδιαγραφές, στις οποίες τα επιτρεπτά όρια συγκεντρώσεων διαφοροποιούνται ανάλογα με τις προβλεπόμενες χρήσεις της γης ή του εδάφους (π.χ. βιομηχανικές περιοχές, περιοχές κατοικίας κ.λ.π. ή χρήση του εδάφους σε καλλιέργειες, χωματουργικές εργασίες κ.λπ.). Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται τα όρια που έχουν τεθεί από τον Καναδά.

Πίνακας 16. Καναδικά όρια για την ανώτατη επιτρεπτή συγκέντρωση μεταλλικών ρύπων στα εδάφη (ppm) (πηγή: Πασπαλιάρης, 2003).

Χρήσεις γης				
Ρύποι (ppm)	Αγροτική χρήση	Κατοικίες/αναψυχή	Εμπορική χρήση	Βιομηχανική χρήση
Pb	70	140	260	600
Zn	200	200	360	360
Cd	1.4	10	22	22
Cu	63	63	91	91
As	12	12	12	12
Cr (total)	64	64	87	87
Cr (vi)	0.4	0.4	1.4	1.4
Va	130	130	130	130
Ni	50	50	50	50
Hg	6.6	6.6	24	24
Ba	750	500	2000	2000

Πρέπει πάντως να τονιστεί ότι στις προδιαγραφές αυτές δε λαμβάνονται υπόψη οι διαφορετικές χημικές μορφές των μετάλλων και η σχετική διαθεσιμότητα και τοξικότητα τους. Στα μέταλλα η ολική συγκέντρωση παρέχει πολύ λίγες πληροφορίες για την τοξικότητά τους, γεγονός που καθιστά περιορισμένη την πρακτική και ουσιαστική σημασία των παραπάνω θεσμοθετημένων «απόλυτων ορίων». Τα τελευταία χρόνια αναπτύσσεται έντονη δραστηριότητα για την ανάπτυξη τυποποιημένων, αξιόπιστων δοκιμών γενικής αποδοχής, για την εκτίμηση της τοξικότητας κατά περίπτωση (Πασπαλιάρης, 2003).

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι ανώτατες αποδεκτές τιμές μετάλλων σε εδάφη (remediation objectives) της Environmental Protection Agency των ΗΠΑ. Οι τιμές αυτές αναφέρονται εξειδικευμένα σε κριτήρια προστασίας της ανθρώπινης υγείας σύμφωνα με τον τρόπο έκθεσης και αφορούν αστικές περιοχές.

Πίνακας 17. Ανώτατες αποδεκτές τιμές μετάλλων σε εδάφη αστικών περιοχών (πηγή :E.P.A., TACO, 2002).

Μέταλλα	Ανώτατες αποδεκτές τιμές σε εδάφη με βάση μόνο κριτήρια ανθρώπινης υγείας σύμφωνα με τον τρόπο έκθεσης	
	Δερμική απορρόφηση (mg/g)	Εισπνοή (mg/g)
Sb	31	-
As	-	750
Ba	5500	690000
Cd	78	1800
Cr	230	270
Co	4700	-
Cu	2900	-
Pb	400	-
Mn	3700	69000
Ni	1600	13000
Ag	390	-
Zn	23000	-

Τα αποτελέσματα χημικής ανάλυσης των δειγμάτων μεταλλευτικών αποβλήτων έχουν τιμές εντός ορίων, συγκρινόμενα με τα Ολλανδικά πρότυπα (Dutch list) καθώς και τα Καναδικά. Οι συγκεντρώσεις των στοιχείων που μετρήθηκαν είναι επιτρεπτές για τα εδάφη.

5.3.1 Αποτελέσματα δοκιμής τοξικότητας TCLP

Τα αποτελέσματα από τη δοκιμή έκπλυσης TCLP εκφρασμένα σε $\mu\text{g/l}$ (ppb) παρουσιάζονται στον ακόλουθο Πίνακα καθώς και στον Πίνακα 20 τα όρια όπως έχουν οριστεί από U.S. EPA.

Πίνακας 18. Αποτελέσματα από δοκιμή TCLP, με την τεχνική ICP-MS.

Στοιχεία	As(ppb)	Ba(ppb)	Cd(ppb)	Cr(ppb)	Pb(ppb)	Se(ppb)	Ag(ppb)
TCLP ΤΣΑ	<6,1	104,8	20,03	38,36	121,7	<2,6	<0,5
TCLP ΤΣΒ	<6,1	108,4	14,16	37,85	88,41	<2,6	<0,5

Πίνακας 19. Όρια τοξικότητας μετάλλων για τη δοκιμή εκχύλισης TCLP (μονάδες σε ppb) U.S. EPA (1996).

Στοιχεία	TCLP (ppb)
As	5000
Cd	1000
Pb	5000
Cr	5000
Se	1000
Ag	5000
Ba	100000
Hg	200

5.3.2 Δοκιμή πρόβλεψης γένεσης όξινης απορροής

5.3.2.1 Μέτρηση pH πολφού

Οι τιμές του pH παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 20. Τιμές pH πολφού.

pH πολφού	
ΤΣΑ	7.32
ΤΣΒ	7.37

5.3.2.2 Δυναμικό οξύτητας (AP)

Όπως έχει προαναφερθεί, το δυναμικό οξύτητας εκφράζεται σε kg CaCO₃ / t με βάση την εξίσωση 1.

$$AP \text{ (kg CaCO}_3 \text{ / t)} = \{S_t - S_{(SO_4)}\} \% * 31.25 \quad (1)$$

Ολικό θείο

Η μέτρηση ολικού θείου καθώς και ολικού άνθρακα, πραγματοποιήθηκε με τη χρήση LECO και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 21. Τιμές ολικού άνθρακα και ολικού θείου (%) για τα δύο δείγματα με χρήση συσκευής Leco.

LECO	Carbon % (ολικό άνθρακα)	Sulfur % (ολικό θείο)
ΤΣΑ	5.7	4.3
ΤΣΒ	4.7	4.3

Θειικά

Τα θειικά υπολογίστηκαν με βάση την εξίσωση 2 :

$$SO_4 (\%) = [\text{Βάρος } BaSO_4 (g) / \text{Βάρος του δείγματος (g)}] * 41.15 \dots\dots\dots(2)$$

Επομένως για το πρώτο δείγμα $SO_{4(TSA)} = 0.307 \%$ και

για το δεύτερο δείγμα $SO_{4(TSB)} = 0.31 \%$.

Άρα γνωρίζοντας τα θειικά και το ολικό θείο, υπολογίστηκε το δυναμικό οξύτητας (AP) εφαρμόζοντας την εξίσωση 1.

$$AP (kg CaCO_3 / t) = \{S_t - S_{(SO_4)}\} \% * 31.25$$

$$\text{Για το πρώτο δείγμα} : AP_{TSA} = (4,304 - 0,307) \% * 31,25 = 124,90625 \text{ kg/t}$$

$$\text{Για το δεύτερο δείγμα} : AP_{TSB} = (4,328 - 0,31) \% * 31,25 = 125,5625 \text{ kg/t}$$

Για τα δείγματα που συλλέχθηκαν τα αποτελέσματα φαίνονται συνοπτικά και στον ακόλουθο πίνακα.

Πίνακας 22. Τιμές δυναμικού οξύτητας σε kg CaCO₃ /t

Δυναμικό οξύτητας (AP) μετρούμενο σε Kg CaCO ₃ /t	
ΤΣΑ	124.91
ΤΣΒ	125.57

5.3.2.3 Δυναμικό εξουδετέρωσης (NP)

Το δυναμικό εξουδετέρωσης σε kg CaCO₃ / t δίνεται εφαρμόζοντας την εξίσωση 3.

$$NP = [N_{HCL} * V_{HCL} - N_{NAOH} * V_{NAOH}] * 50 / W \quad \text{kg CaCO}_3 / t \dots\dots\dots(3)$$

Επομένως, εφαρμόζοντας την εξίσωση 3

$$\text{Για το πρώτο δείγμα} : NP_{TSA} = [(1 * 18.7) - (0.1 * 13.3)] * 50 / 2.0099 =$$

$$432,111 \text{ kg CaCO}_3 / t$$

Για το δεύτερο δείγμα : $NP_{TΣB} = [(1 * 15.6) - (0.1*14.2)] * 50 / 2.0081 =$
 $353.07 \text{ kg CaCO}_3 / \text{t}$

Για τα δείγματα που συλλέχθηκαν τα αποτελέσματα φαίνονται συνοπτικά και στον ακόλουθο πίνακα.

Πίνακας 23. Τιμές δυναμικού εξουδετέρωσης σε $\text{kg CaCO}_3 / \text{t}$

Δυναμικό εξουδετέρωσης (NP) μετρούμενο σε $\text{Kg CaCO}_3 / \text{t}$	
ΤΣΑ	432.11
ΤΣΒ	353.07

5.3.2.4 Δοκιμή Acid Base Accounting (ABA)

Το NNP (net neutralizing potential), υπολογίζεται από τη διαφορά $NNP = NP - AP$, όπου προκύπτει ότι :

Για το πρώτο δείγμα : $NNP_{TΣA} = 432.11 - 124.91 = 307.2 \text{ Kg CaCO}_3 / \text{t}$

Για το δεύτερο δείγμα : $NNP_{TΣB} = 353.07 - 125.57 = 227.5 \text{ Kg CaCO}_3 / \text{t}$

Και ο λόγος δυναμικού εξουδετέρωσης NPR (neutralization potential ratio) που δίνεται από τη σχέση $NPR = NP/AP$, υπολογίζεται ως εξής :

Για το πρώτο δείγμα : $NPR_{TΣA} = 432.11 \text{ Kg CaCO}_3 / \text{t} / 124.91 \text{ Kg CaCO}_3 / \text{t} = 3.45$

Για το δεύτερο δείγμα : $NPR_{TΣB} = 353.07 \text{ Kg CaCO}_3 / \text{t} / 125.57 \text{ Kg CaCO}_3 / \text{t} = 2.81$

Με βάση τον πίνακα 3, εφόσον το NPR είναι μεγαλύτερο του 2 και μικρότερο του 4 και στα δυο δείγματα, η πιθανότητα παραγωγής οξύτητας θα ήταν μικρή αλλά υπάρχει σημαντική έκθεση θειούχων ενώσεων και χρειάζεται περαιτέρω μελέτη.

5.3.3 Ορυκτολογική εξέταση δειγμάτων μεταλλευτικών αποβλήτων στη θέση Αδάμι Α με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM)

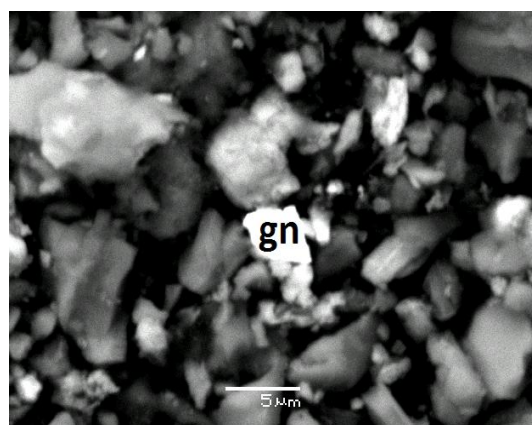
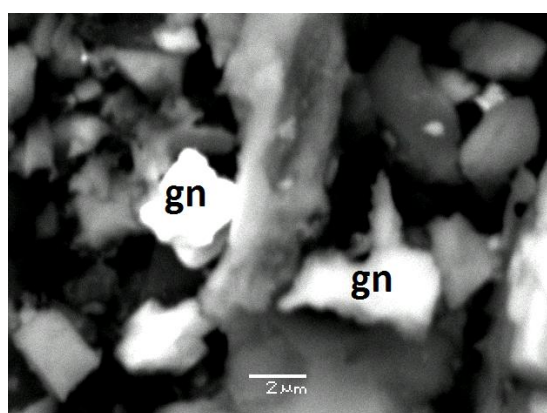
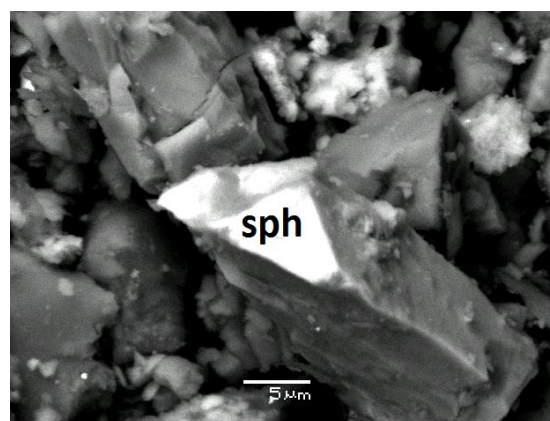
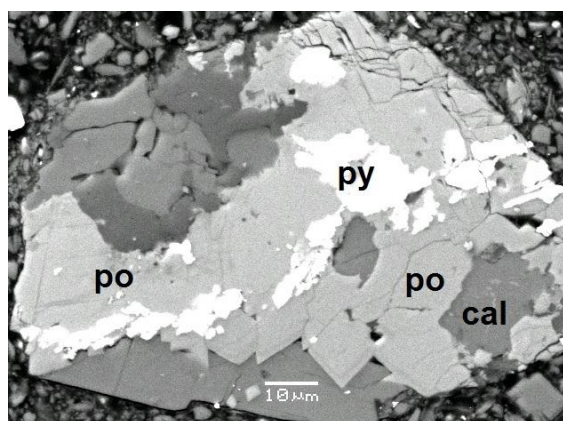
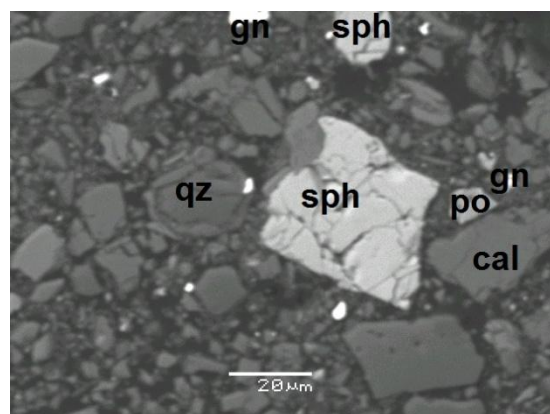
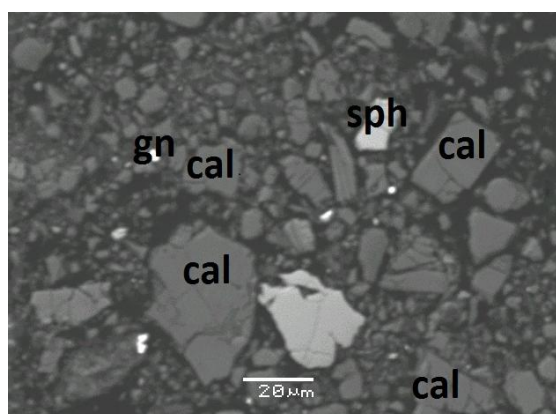
Η μελέτη των δειγμάτων με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, απέδειξε την παρουσία των ακόλουθων ορυκτών :

Πίνακας 24. Ορυκτά που προσδιορίστηκαν στο SEM στα δυο δείγματα.

Δείγμα ΤΣΑ	Δείγμα ΤΣΒ
1. Σφαλερίτης	1. Ασβεστίτης
2. Χαλαζίας	2. Χλωρίτης
3. Σιδηροπυρίτης	3. Σιδηρίτης
4. Ασβεστίτης	4. Πυρροτίτης
5. Καλιούχος άστριος	5. Γαληνίτης
6. Τιτανίτης	6. Χαλκοπυρίτης
7. Σιδηρούχος χλωρίτης	7. Σφαλερίτης
8. Γαληνίτης	8. Χαλαζίας
9. Πυρροτίτης	9. Σιδηροπυρίτης
10. Σιδηρούχος σφαλερίτης	10. Γκαιτίτης
11. Σιδηρίτης	11. Μοσχοβίτης
12. Ανκερίτης	
13. Επίδοτο	
14. Πυρόξενος	
15. Γκαιτίτης	

Πίνακας 25. Ορυκτά που προσδιορίστηκαν στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης με μέγεθος -10 μm στο δείγμα σκόνης κοκκομετρίας -20 μm από το σωρό μεταλλευτικών αποβλήτων Αδάμι Α..

Κόκοι μεγέθους -10 μm
1. Χλωρίτης
2. Σφαλερίτης
3. Καολινίτης
4. Ασβεστίτης
5. Απατίτης
6. Επίδοτο
7. Αγγλεσίτης
8. Καλιούχος άστριος
9. Γαληνίτης
10. Σμιθσονίτης
11. Κερρουσίτης
12. Σιδηρίτης
13. Ανκερίτης
14. Πυρροτίτης
15. Ένυδρος θειικός σίδηρος



Εικόνα 14. Μικροφωτογραφίες (BSE) του υλικού -20μm

Όπου : **gn**:γαληνίτης **cal**: ασβεστίτης **sph**: σφαλερίτης
po: πυρροτίτης **py**: σιδηροπυρίτης **qz**: χαλαζίας

5.4 Ερμηνεία αποτελεσμάτων

1. Με βάση τους πίνακες 13 και 15, οι τιμές των χημικών στοιχείων μετρούμενες σε ppm, με τη χρήση φασματοφωτόμετρου ατομικής απορρόφησης και συγκρινόμενες με τις ενδεικνυόμενες τιμές που έχει ορίσει η Ολλανδία (Dutch List) και που χρησιμοποιούνται σε όλη την Ευρώπη, αλλά και με τα όρια που έχει θέσει ο Καναδάς αλλά και η Υπηρεσία Περιβάλλοντος των ΗΠΑ (U.S. EPA), είναι **εντός** ορίων για όλα τα στοιχεία που εξετάστηκαν: ψευδάργυρος, μόλυβδος, αρσενικό, σίδηρος, κάδμιο, κοβάλτιο, νικέλιο και χρώμιο. Αυτό αποτελεί ένδειξη ότι δεν υπάρχει ρύπανση.
2. Η δοκιμή εκχυλισιμότητας Toxicity Characteristics Leaching Procedure (**TCLP**), όπως προαναφέρθηκε αναπτύχθηκε από την Υπηρεσία Περιβάλλοντος των ΗΠΑ για το χαρακτηρισμό της τοξικότητας των στερεών απορριμμάτων. Συγκρίνοντας τον πίνακα 18 με τον 19, όπου παρουσιάζονταν τα αποτελέσματα της δοκιμής εκχυλισιμότητας (TCLP) στον έναν και τα περιβαλλοντικά όρια που έχουν τεθεί από την U.S. EPA, αντίστοιχα στον άλλο, είναι φανερό ότι τα δείγματα **δεν παρουσιάζουν χαρακτηριστικά τοξικότητας**, διότι όλες οι τιμές των στοιχείων που μετρήθηκαν ήταν μικρότερες από τα όρια της μεθόδου TCLP.
3. Για τη δοκιμή πρόβλεψης γένεσης όξινης απορροής μετρήθηκε αρχικά το **pH πολφού** που ήταν 7,32 στο πρώτο δείγμα (ΤΣΑ) και 7,37 στο δεύτερο (ΤΣΒ). Η δοκιμή αυτή αποτελεί μια εύκολη και γρήγορη μέθοδο για την εκτίμηση της τοξικότητας / αλκαλικότητας του εξεταζόμενου δείγματος. Τα δείγματα που συλλέχτηκαν είναι ουδέτερα επομένως είναι μια ένδειξη ότι **δε** θα δημιουργηθεί όξινη απορροή.
4. Όμως εκτός από τη μέτρηση του pH πολφού, για τη δοκιμή πρόβλεψης γένεσης όξινης απορροής χρειάζεται και η δοκιμή Acid Base Accounting (ABA) ώστε να υπάρξει ολοκληρωμένο συμπέρασμα. Έπειτα από πειραματική διαδικασία προσδιορίστηκε το δυναμικό παραγωγής οξύτητας AP, το δυναμικό εξουδετέρωσης NP για κάθε δείγμα και ακολούθως υπολογίστηκε το καθαρό δυναμικό εξουδετέρωσης NNP από τη διαφορά $NNP = NP - AP$ καθώς και ο λόγος δυναμικού εξουδετέρωσης NPR από τη σχέση $NPR = NP/AP$. Συγκρίνοντας το NPR με τον πίνακα 3 φαίνεται ότι η **πιθανότητα παραγωγής οξύτητας είναι μικρή**, αφού $2 < NP/AP < 4$. Επειδή όμως υπάρχει σημαντική έκθεση των θειούχων ενώσεων και ιδιαίτερα η παρουσία πυρροτίτη, είναι αναγκαία περαιτέρω μελέτη. Η τιμή NNP είναι θετική, ενισχύοντας το συμπέρασμα μικρής πιθανότητας ανάπτυξης οξύτητας.

5. Εξετάστηκαν στο Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης δείγματα πιθανής σκόνης, η οποία μπορεί να προκύψει από την έκθεση των μεταλλευτικών αποβλήτων στον άνεμο. Τα σωματίδια σκόνης <PM 10 μπορούν να συναρμολοθούν στον ανθρώπινο ιστό των πνευμόνων, προκαλώντας ή επιδεινώνοντας τις αναπνευστικές ασθένειες και καρδιαγγειακά προβλήματα. Τα ορυκτά που βρέθηκαν στην πιθανή σκόνη ήταν: σφαλερίτης, χαλαζίας, σιδηροπυρίτης, σιδηρίτης, ασβεστίτης, καλιούχος άστριος, τιτανίτης, γαληνίτης, μαγνητοπυρίτης, γκαιτίτης, χλωρίτης, σιδηρίτης, χαλκοπυρίτης, μοσχοβίτης, καολινίτης, επίδοτο, κερουσίτης, σμιθσονίτης, ανκερίτης, αγγλεσίτης, απατίτης και άλλα. Πολλά από αυτά εμπεριέχουν **βαρέα μέταλλα** που με μεταφορά της σκόνης και την εισπνοή θα προκαλούσαν ενδεχομένως προβλήματα για το περιβάλλον.
6. Προτείνεται αποκατάσταση του σωρού μεταλλευτικών αποβλήτων στη θέση Αδάμι, λόγω της **οπτικής ρύπανσης**.

5.5 Πρόταση αποκατάστασης σωρού μεταλλευτικών αποβλήτων θέση Αδάμι

Η απόθεση στείρων σωρών μεταλλευτικών αποβλήτων στη θέση Αδάμι Α, χρήζει αποκατάστασης λόγω οπτικής ρύπανσης. Στο τοπίο έχουν προκληθεί μικρές μεταβολές, με την αλλοίωση των μορφών του φυσικού αναγλύφου και την αλλαγή υφής.

Η τεχνική που προτείνεται είναι η φυτοκάλυψη. Λαμβάνοντας υπόψη τη χλωρίδα της γύρω περιοχής, όπου κυρίαρχο φυτό είναι το σπάρτο, προτείνεται ως οικονομική λύση η φύτευση σπάρτων με τη μέθοδο των βαθμίδων. Πρέπει να διασφαλισθεί για κάποια έτη η συντήρηση της βλάστησης (άρδευση). Το σπάρτο είναι θάμνος με καταγωγή από την περιοχή της Μεσογείου και φθάνει σε ύψος τα δύο μέτρα. Προτείνεται για το πρόσθετο λόγο ότι έχει δυνατό ριζικό σύστημα που το κάνει κατάλληλο για την συγκράτηση διαβρωμένων εδαφών.

Ο σωρός μεταλλευτικών αποβλήτων στη θέση Αδάμι Α φαίνεται στην εικόνα 15.



Εικόνα 15. Ο σωρός μεταλλευτικών αποβλήτων στη θέση Αδάμι Α, Πλάκας Κερατέας.



Εικόνα 16. Σωρός Α πριν από την αποκατάσταση, στη θέση Αδάμι.



Εικόνα 17. Σωρός Α, όπως μπορεί να διαμορφωθεί με την αποκατάσταση.

Στην εικόνα 16 φαίνεται ο σωρός μεταλλευτικών αποβλήτων στη θέση Αδάμι Α, πριν από την αποκατάσταση, ενώ στην εικόνα 17 απεικονίζεται ο σωρός όπως μπορεί να διαμορφωθεί με την αποκατάσταση.

5.6 Σωρός πυρροτίτη

Στην έξοδο της στοάς 161, έχει αποτεθεί μετάλλευμα πυρροτίτη σε τεμάχη τα οποία έχουν μέγεθος έως και 15 εκατοστά και περιέχει σε κάποια σημεία τεμάχη από μάρμαρο. Ο σωρός είναι εκτεθειμένος περίπου από το 1950. Η έκταση του υπολογίζεται σε 240 τετραγωνικά μέτρα, επομένως έχουν αποτεθεί περίπου 1.400 τόνοι πυρροτίτη. Συλλέχθηκαν 9 δείγματα και πραγματοποιήθηκε ακτινογραφική εξέτασή τους στο Εργαστήριο Οικονομικής Γεωλογίας και Γεωχημείας του Τμήματος Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος του Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών. Στην εικόνα φαίνεται ο σωρός Γ όπου έγινε η συλλογή δειγμάτων, στη θέση Αδάμι.



Εικόνα 18. Σωρός πυρροτίτη (Γ) στη θέση Αδάμι.

Στη θέση αυτή παρατηρήθηκε από τον καθηγητή Ν. Σκαρπέλη κατά την επίσκεψη με ομάδα φοιτητών το φαινόμενο της οξείδωσης και αυτοθέρμανσης του πυρροτίτη. Μετρήθηκαν θερμοκρασίες του υλικού της τάξης των 50 °C σε σημεία όπου υπήρχε διαφυγή ατμών και απόθεση αυτοφυούς θείου (Εικόνα 19), ενώ σε σημεία στο έδαφος όπου υπήρχαν αποθέσεις ένυδρων θεικών Fe, η θερμοκρασία ήταν της τάξης των 24 °C (Εικόνα 20).



Εικόνα 19. Σημείο στο σωρό πυρροτίτη με θερμοκρασία 50 °C .



Εικόνα 20. Σημείο δειγματοληψίας επί σωρού πυρροτίτη. Φαίνονται οι αποθέσεις γιαροσίτη και αυτοφονούς θείου κατά μήκος ρωγμών του σωρού. Η θερμοκρασία του υλικού ήταν ~25 °C .

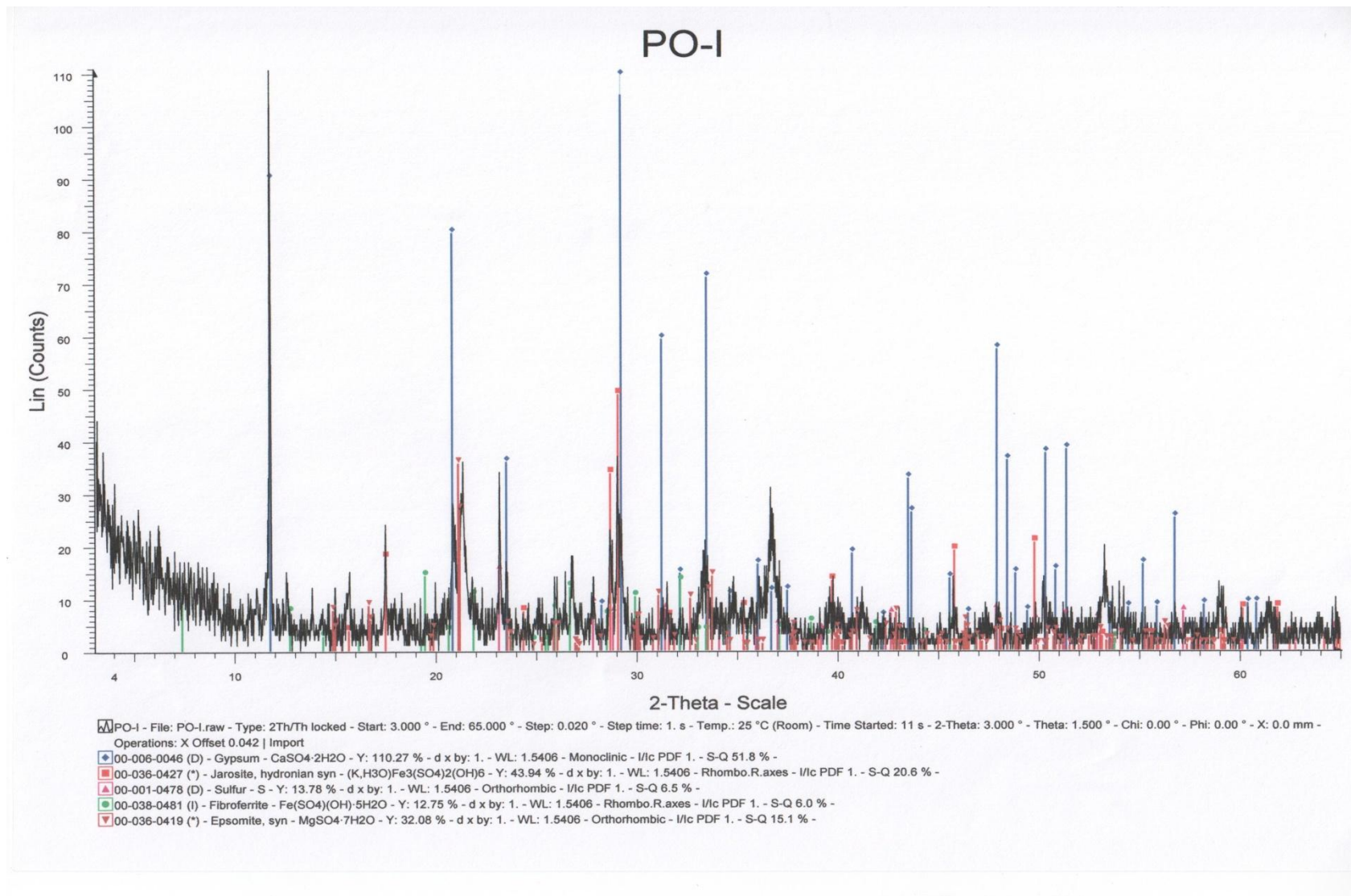
5.7 Ακτινογραφική εξέταση και αποτίμηση

Τα αποτελέσματα από την ορυκτολογική ανάλυση με τη μέθοδο των ακτίνων Χ στα δείγματα που συλλέχτηκαν, παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα.

Πίνακας 26. Αποτελέσματα ακτινογραφικής μελέτης των δειγμάτων σωρού πυρροτίτη, θέση Αδάμι.

Κωδικός δειγμάτων	Θέση δείγματος	T °C	Ορυκτά
PO-A	Δείγματα από το μέτωπο διάνοιξης της στοάς με το μετάλλευμα πυρροτίτη εντός μαρμάρων	-	μελαντερίτης, σιδηροκοπιαπίτης, γύψος, γιαροσίτης
PO-B		-	μελαντερίτης, γιαροσίτης, γύψος, φιμπροφερρίτης
PO-H		-	αυτοφύες θείο, ροζενίτης, γιαροσίτης, εψομίτης, μελαντερίτης
PO-C	επί σωρού πυρροτίτη	24	γιαροσίτης, γύψος , φιμπροφερρίτης
PO-D		50	γκαιτίτης, μελαντερίτης, γιαροσίτης, γύψος, εψομίτης, κοπιαπίτης
PO-E		28	γύψος, μελαντερίτης, εψομίτης, γιαροσίτης
PO-F		27	γύψος, μελαντερίτης, εψομίτης
PO-G		47,4	γκαιτίτης, εψομίτης, αυτοφύες θείο, γύψος
PO-I		42,8	γύψος, γιαροσίτης, αυτοφύες θείο, εψομίτης, φιμπροφερρίτης

Στο σχήμα 1 που ακολουθεί φαίνεται ακτινογράφημα του δείγματος PO-I.



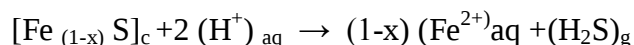
Σχήμα 1. Ακτινοδιάγραμμα δείγματος PO-I, του σωρού πυρροτίτη στη θέση Αδάμι.

5.8 Ερμηνεία αποτελεσμάτων

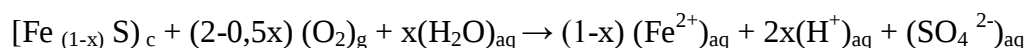
Οι υψηλές τιμές των θερμοκρασιών οφείλονται στο φαινόμενο της αυτοθέρμανσης. Η αυτοθέρμανση θειούχων ορυκτών είναι αποτέλεσμα αντιδράσεων οξείδωσης. Το φαινόμενο παρατηρείται όταν υπάρχει γρήγορη οξείδωση πυρροτίτη στον αέρα σε περιβάλλον υψηλής υγρασίας. Το υλικό αυτό θερμαίνεται όταν χωρίς καμιά εξωτερική παρέμβαση-θέρμανση, το ποσοστό απελευθέρωσης θερμότητας από εξώθερμες αντιδράσεις, υπερβαίνει την απώλεια θερμότητας. Η αυτοθέρμανση θειούχων ορυκτών θέτει προβλήματα αέρα, μέσα και γύρω από τα ορυχεία και δημιουργεί όξινη απορροή.

Η εκλυόμενη θερμότητα αποδίδεται σε αντιδράσεις που δημιουργούνται από το στοιχειακό θείο. Το στοιχειακό θείο προκύπτει από αντιδράσεις μεταξύ πυρροτίτη και θεικού σιδήρου. Η απελευθέρωση υδρόθειου από θειούχες ενώσεις, ειδικά πυρροτίτη, όταν οξειδώνονται είναι γνωστή από καιρό. Το 1819 ο Berzelius ανέφερε ότι παρατηρήθηκε απελευθέρωση H_2S και σχηματισμός στοιχειακού θείου μετά από διάλυση μαγνητοπυρίτη σε αραιό θειικό οξύ.

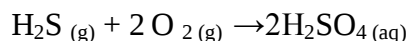
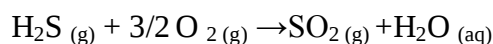
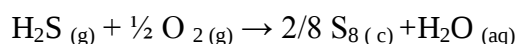
Η αντίδραση για τον σχηματισμό υδρόθειου παρίσταται ως εξής (Somot et al., 2009) :



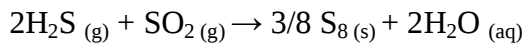
Η οξύτητα παράγεται άμεσα από πυρροτίτη με την παρουσία αέρα και υγρασίας, σύμφωνα με την αντίδραση (Ξενίδης et al, 2010) :



Η υπόθεση για υδρόθειο λαμβάνει υπόψη το γεγονός ότι η υγρασία είναι μια ουσιαστική συνιστώσα της αυτοθερμαινόμενης διεργασίας. Μόλις απελευθερωθεί το υδρόθειο, μπορεί να οξειδωθεί πλήρως ή μερικώς από το οξυγόνο, ανάλογα με το λόγο οξυγόνο / υδρόθειο , μεταξύ άλλων φυσικοχημικών παραμέτρων (π.χ. T, υγρασία, πίεση, pH), σύμφωνα με το παράδειγμα (Somot et al., 2009):

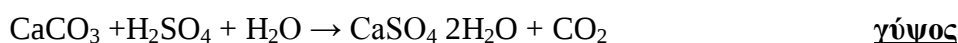
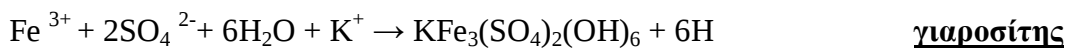


Μια περαιτέρω αντίδραση που θα συνέβαλε στην ανάπτυξη υψηλών τιμών αυτοθέρμανσης αφού σχηματιστεί SO_2 είναι :



Επομένως, οι υψηλές συγκεντρώσεις πυρροτίτη, ευνοούν ως συνθήκες το σχηματισμό υδρόθειου και η οξείδωση του υδρόθειου αντίστοιχα, συμβάλει στην αυτοθέρμανση.

Οι θεικές ρίζες αντιδρούν με το νερό και τα αποδεδειγμένα στοιχεία σχηματίζοντας υπεργενετικά ορυκτά σύμφωνα με τις αντιδράσεις (Ξενίδης et al, 2010) :



Το αποτέλεσμα της όξινης απορροής είναι εμφανές στο πεδίο μελέτης, στην κοίτη του ρεύματος από Αδάμι προς την πεδιάδα Μαρκάτι λόγω της έντονης κίτρινης χρώση (εικόνα 21, ορθοφωτογραφία-εικόνα 22). Επομένως είναι αναγκαία η αποκατάσταση του χώρου του σωρού πυρροτίτη.



Εικόνα 21. Εικόνα στην κοίτη ανάντι του ρέματος από Αδάμι προς Μαρκάτι πλησίον σωρού πυρροτίτη. Η κίτρινη χρώση οφείλεται σε οξείδια/ υδροξείδια Fe.



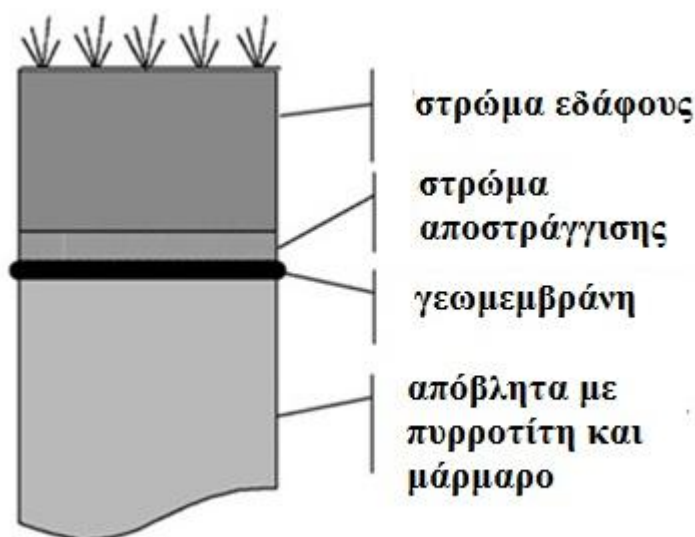
Εικόνα 22. Ορθοφωτογραφία στην οποία φαίνεται ο σφώρος πυρροτίτη καθώς και οι αποθέσεις γιαροσίτη/γκαιτίτη λόγω της όξινης απορροής.

5.9 Αποκατάσταση σωρού πυρροτίτη στη θέση Αδάμι

Από την ακτινογραφική εξέταση των δειγμάτων, τη διαπιστωθείσα αυτοθέρμανση και τη διαπίστωση γένεσης όξινης απορροής, προκύπτει ότι ο σωρός χρήζει άμεσης αποκατάστασης, διότι είναι ενεργός και ανήκει με βάση την ΚΥΑ 2009/360/ΕΚ στην κατηγορία Β των επικίνδυνων αποβλήτων.

Η δημιουργία όξινης απορροής έχει ως αποτέλεσμα την ρύπανση των γύρω εδαφών καθώς και του υδροφόρου ορίζοντα. Για την αποκατάσταση των επικίνδυνων μεταλλευτικών αποβλήτων, χρησιμοποιούνται διάφοροι μέθοδοι, μια εκ των οποίων είναι αρχικά εκσκαφή και αφαίρεση τους, ακολούθως ελεγχόμενη απόρριψή τους σε στοά (λιθογόμωση). Ο σωρός πυρροτίτη βρίσκεται πολύ κοντά στη στοά 145 και αυτός ο τρόπος αποκατάστασης θα ήταν εφικτός.

Η πιο αποδεκτή και οικονομική λύση για τη συγκεκριμένη περίπτωση είναι η τοποθέτηση γεωμεμβράνης επί των αποβλήτων, έπειτα η αποστραγγιστική στρώση και τέλος στο ανώτερο στρώμα απόθεσης εδάφους και φυτοκάλυψη, όπως απεικονίζεται στην εικόνα 23.



Εικόνα 23. Σχηματική απεικόνιση προτεινόμενης λύσης για αποκατάσταση σωρού πυρροτίτη (πηγή : Adam, 2003).

Με τη μέθοδο αυτή, δεν επιτρέπεται στο νερό να εισχωρήσει στα απόβλητα, να αντιδράσει με αυτά και να οδηγήσει στη γένεση οξύτητας. Έτσι απομονώνονται τα τοξικά υλικά από το περιβάλλον και αποτρέπεται η διάβρωση τους από τον αέρα και η δημιουργία όξινης απορροής.

Αρκετές μηχανισμοί έχουν προταθεί για την αποκατάσταση και πρόληψη της όξινης απορροής και διαλυτοποίησης μετάλλων. Μια λογική προσέγγιση είναι η πρόληψη ή ο περιορισμός της επαφής πυρροτίτη και οξυγόνου (αέρα). Αυτό μπορεί να επιτευχθεί με καλύμματα διαφόρων τύπων, είτε ξηρά είτε οργανικά, από πηλό, χώμα, ιλύ ή και κομπόστ, που θα μπορούσαν να εμποδίσουν τη διάχυση του οξυγόνου. Επιπλέον διατηρούνται αναγωγικές συνθήκες όταν χρησιμοποιούνται οργανικά υλικά. Υγρά καλύμματα είναι επίσης μια αποτελεσματική λύση στη μείωση της οξείδωσης θειούχων αποβλήτων λόγω της μικρότερης συγκέντρωσης και χαμηλότερου ποσοστού διάχυσης οξυγόνου στο νερό σε σχέση με του αέρα.

Για την πρόληψη όξινης απορροής μια άλλη τεχνική που προτείνεται είναι η επικάλυψη θειούχων ορυκτών από φωσφορούχο σίδηρο παρουσία H_2O ώστε να σχηματιστεί σταθερή ορυκτολογική σύσταση στην επιφάνεια πυρροτίτη. Αυτή η επίστρωση μπορεί να ελέγξει τη διαδικασία οξείδωσης πυρροτίτη σταθεροποιώντας το pH περίπου στο 4 και μειώνοντας την παραγωγή σιδήρου. Η αντίσταση του καλύμματος θα πρέπει να ελέγχεται μακροπρόθεσμα. Πυρροτίτης μπορεί να σταθεροποιηθεί και σε συνδυασμό με υλικά όπως τσιμέντο, βακτηριοκτόνα ή επιφανειοδραστικές ουσίες για το σχηματισμό συσσωματωμάτων (Chen et al., 2004).

6 Συζήτηση- Συμπεράσματα

Στα πλαίσια της παρούσας μεταπτυχιακής διατριβής ειδίκευσης μελετήθηκαν τα ορυκτολογικά και γεωχημικά χαρακτηριστικά σωρών μεταλλευτικών αποβλήτων στη θέση Αδάμι και υπόγειων υδάτων στην Πλάκα και την ευρύτερη περιοχή της βόρειας Λαυρεωτικής. Ιδιαίτερη έμφαση δόθηκε στην καταγραφή της ανόργανης ρύπανσης από βαρέα μέταλλα ως συνέπεια των μεταλλευτικών και μεταλλουργικών δραστηριοτήτων, που έλαβαν χώρα τα τελευταία 3000 χρόνια στην περιοχή της Λαυρεωτικής. Τα κυριότερα συμπεράσματα από την εκπόνηση της παρούσας έρευνας περιγράφονται παρακάτω :

1. Οι τιμές pH των δειγμάτων υδάτων είναι εντός ορίων καθώς και οι τιμές ειδικής αγωγιμότητας, εκτός από ένα δείγμα (MK002) σε γεώτρηση όπου φαίνεται ότι έχει διεισδύσει θαλασσινό νερό. Οι συγκεντρώσεις για νιτρικά και φωσφορικά είναι και αυτές εντός ορίων, ενώ των θεικών, του μολύβδου και του αρσενικού στα περισσότερα δείγματα είναι υψηλότερες των επιτρεπτών τιμών.

2. Σύμφωνα με την Απόφαση 2009/359/EK της Επιτροπής της 30ης Απριλίου 2009 «για τη συμπλήρωση του ορισμού των αδρανών αποβλήτων κατ' εφαρμογή του άρθρου 22 παράγραφος 1 της Οδηγίας 2006/21/EK του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου σχετικά με τη διαχείριση των αποβλήτων της εξορυκτικής βιομηχανίας», τα απόβλητα της εξορυκτικής βιομηχανίας θεωρούνται αδρανή κατά την έννοια του άρθρου 3 σημείο 3 της οδηγίας 2006/21/EK εφόσον πληρούν όλα τα ακόλουθα κριτήρια, τόσο βραχυπρόθεσμα όσο και μακροπρόθεσμα:

α) τα απόβλητα δεν πρόκειται να υποστούν σημαντική αποσύνθεση ή διάλυση ή άλλου είδους σημαντική μεταβολή δυνάμενη να έχει δυσμενείς επιπτώσεις στο περιβάλλον ή να βλάψει την υγεία του ανθρώπου·

β) η μέγιστη περιεκτικότητα των αποβλήτων σε θείο με τη μορφή θειούχων ενώσεων είναι 0,1 %, ή η μέγιστη περιεκτικότητα των αποβλήτων σε θείο με τη μορφή θειούχων ενώσεων είναι 1 % και ο λόγος δυναμικού εξουδετέρωσης, ο οποίος ορίζεται ως ο λόγος του δυναμικού εξουδετέρωσης προς το δυναμικό παραγωγής οξύτητας και προσδιορίζεται με τη στατική δοκιμή prEN 15875, είναι μεγαλύτερος του 3·

γ) τα απόβλητα δεν ενέχουν κίνδυνο αυτανάφλεξης και δεν καίγονται·

δ) η περιεκτικότητα των αποβλήτων, όπως επίσης και του λεπτομερούς κλάσματος των αποβλήτων, σε ουσίες δυνητικά επιβλαβείς για το περιβάλλον και την υγεία του ανθρώπου, και ειδικότερα σε As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, V και Zn, είναι αρκούντως χαμηλή ώστε να

συνεπάγεται ασήμαντο κίνδυνο για τον άνθρωπο και το περιβάλλον, τόσο βραχυπρόθεσμα όσο και μακροπρόθεσμα. Για να θεωρείται αρκούντως χαμηλή ώστε να συνεπάγεται αμελητέο κίνδυνο για τον άνθρωπο και το περιβάλλον, η περιεκτικότητα στις ουσίες αυτές δεν πρέπει να υπερβαίνει τις εθνικές οριακές τιμές για περιοχές που χαρακτηρίζονται ως μη ρυπασμένες ή τα σχετικά εθνικά φυσικά επίπεδα υποβάθρου.

ε) τα απόβλητα είναι πρακτικά απαλλαγμένα προϊόντων χρησιμοποιούμενων στην εξόρυξη ή επεξεργασία, τα οποία θα μπορούσαν να βλάψουν το περιβάλλον ή την υγεία του ανθρώπου.

II. Τα απόβλητα μπορούν να θεωρούνται αδρανή χωρίς τη διεξαγωγή ειδικών δοκιμών όταν είναι δυνατόν να αποδειχθεί, κατά τρόπο που ικανοποιεί την αρμόδια αρχή και με βάση τις διαθέσιμες πληροφορίες ή έγκυρες διαδικασίες ή συστήματα, ότι ελήφθησαν δεόντως υπόψη και πληρούνται τα κριτήρια της παραγράφου 1.

3. Μελετώντας τα δείγματα που συλλέχτηκαν από σωρό μεταλλευτικών αποβλήτων στη θέση Αδάμι, πλησίον της στοάς 80 στην Πλάκα προκύπτει ότι η περιεκτικότητα θείου με τη μορφή θειούχων ενώσεων είναι 4% και ο λόγος δυναμικού εξουδετέρωσης είναι 3,45 και 2,81, όπως προέκυψε από τη δοκιμή πρόβλεψης γένεσης όξινης απορροής. Επιπλέον εξετάζοντας τα δείγματα στο Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης βρέθηκαν ορυκτά που εμπεριέχουν βαρέα μέταλλα και με τη μεταφορά τους σε σκόνη θα δημιουργούσαν ενδεχομένως προβλήματα υγείας, κυρίως αναπνευστικά.

4. Εξετάζοντας το χημισμό των δειγμάτων προκύπτει ότι όλα τα στοιχεία έχουν τιμές εντός ορίων, συγκρίνοντας με τα Ολλανδικά πρότυπα. Η σύγκριση του χημισμού των δειγμάτων προς τα Ολλανδικά πρότυπα για εδάφη/ιζήματα είναι λύση ανάγκης, δεδομένου ότι δεν υπάρχουν στην Ελλάδα θεσμοθετημένα όρια συγκεντρώσεων τοξικών στοιχείων (ή ρύπων γενικότερα) σε μεταλλευτικά απόβλητα, ούτε έχουν καθορισθεί εθνικές οριακές τιμές για περιοχές που χαρακτηρίζονται ως μη ρυπασμένες. Επίσης δεν έχουν καθορισθεί τα σχετικά εθνικά φυσικά επίπεδα υποβάθρου.

5. Επομένως, τα απόβλητα αυτού του σωρού, σύμφωνα με την απόφαση ΚΥΑ 39624/2209/Ε103, δεν χαρακτηρίζονται αδρανή, διότι η περιεκτικότητα σε **θείο**, με τη μορφή θειούχων ενώσεων είναι μεγαλύτερη από **1%**. Επιπλέον στο ένα δείγμα ο λόγος του δυναμικού εξουδετέρωσης προς το δυναμικό παραγωγής οξύτητας ήταν μικρότερος του 3. Ένα άλλο κριτήριο που δεν πληρείται για να χαρακτηριστούν αδρανή είναι να μην μπορούν να βλάψουν την υγεία. .

6. Περαιτέρω, σύμφωνα με την Απόφαση της Επιτροπής της 30ής Απριλίου 2009 «για τη συμπλήρωση των τεχνικών απαιτήσεων όσον αφορά το χαρακτηρισμό των αποβλήτων, τις οποίες ορίζει η οδηγία 2006/21/EK του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου σχετικά με τη διαχείριση των αποβλήτων της εξορυκτικής βιομηχανίας» (2009/360/EK), για τα απόβλητα που περιέχουν θειούχες ενώσεις, είναι αναγκαία η διεξαγωγή στατικών ή κινητικών δοκιμών προκειμένου να προσδιοριστεί η παραγωγή οξύτητας και η έκλυση μετάλλων σε βάθος χρόνου.

7. Για την αποκατάσταση του σωρού στη θέση Αδάμι, πλησίον της στοάς 80, προτείνεται φυτοκάλυψη. Συγκρίνοντας με τη χλωρίδα της περιβάλλουσας περιοχής, όπου κυρίαρχο φυτό είναι το σπάρτο, προτείνεται ως οικονομική λύση η φύτευση σπάρτων με τη μέθοδο των βαθμίδων και να διασφαλιστεί η μακροχρόνια συντήρηση της βλάστησης.

8. Από την ακτινογραφική εξέταση των δειγμάτων που συλλέχθηκαν στο σωρό πυρροτίτη, στη θέση Αδάμι, κοντά στη στοά 161 και από την επιτόπια μέτρηση της θερμοκρασίας προκύπτει ότι τα απόβλητα ανήκουν στην κατηγορία των «επικίνδυνων», σύμφωνα με την ΚΥΑ 39624/2209/E103. Είναι εμφανής η γένεση της όξινης απορροής και υπάρχει αυτοθέρμανση και οξείδωση του μαγνητοπυρίτη.

9. Η αποκατάσταση του σωρού πυρροτίτη είναι άμεσα αναγκαία. Ως προτεινόμενη λύση είναι η στρώση γεωμεμβράνης, ακολούθως η αποστραγγιστική στρώση από χαλίκια και τέλος στρώμα εδάφους, ώστε να αποφευχθεί αντίδραση των αποβλήτων με υδρογόνο και οξυγόνο, επομένως γένεση όξινης απορροής και περεταίρω ρύπανσης. Οι ακριβείς τεχνικές προδιαγραφές της αποκατάστασης πρέπει να αποτελέσουν αντικείμενο μελέτης περισσότερων δειγμάτων.

7 Βιβλιογραφία

7.1 Βιβλία, Μελέτες και Δοκίμια

- [1] **Adam K. (2003).** Solid wastes management in sulphide mines: from waste characterization to safe closure of disposal sites. Minerals and energy. Raw materials report.. 18, 4. 25-35.
- [2] **Αλεξάκης Α. (2002).** Η επίδραση γεωλογικών και ανθρωπογενών παραγόντων στην ποιότητα και χημική σύσταση των υπογείων νερών περιοχών της Ανατολικής Αττικής. Διδακτορική διατριβή. Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών. 261p.
- [3] **Αντωνόπουλος Β. (2001).** Σημειώσεις στο μάθημα Εδαφολογία : Τα εδάφη στα οικοσυστήματα. Τμήμα Περιβάλλοντος, Πανεπιστήμιο Αιγαίου. 50 p.
- [4] **Chen Y., Belzile N., Cai M., Li Y. (2004).** A review on pyrrhotite oxidation. Journal of Geochemical Exploration 84. 65-76
- [5] **Davis R.A. , Welty A.T., Borrego J., Morales J.A. , Pendon J.G., Ryan J.G., (2000).** Rio Tinto estuary (Spain): 5000 years of pollution, Environmental Geology 398 (10). 1107-1116.
- [6] **Δημητριάδης Α., Βέργου Α., Βλαχογιάννης Ν. (2000).** 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. 573-623.
- [7] **Δημητριάδης Α., Βέργου Α., Τσόμπος Π., Στεφούλη Μ (2002).** Η χρησιμοποίηση των αποτελεσμάτων της ρύπανσης της Λαυρεωτικής Χερσονήσου στο σχεδιασμό χρήσεων γης. «Πρακτικά, της Ι' Επιστημονικής Συνάντησης ΝΑ Αττικής» Καλύβια Θορικού. Εταιρεία Μελετών Νοτιοανατολικής Αττικής, Καλύβια Θορικού Αττικής. 149-177.
- [8] **EPA/240/R-02/005, "Guidance on choosing a Sampling Design for Environmental Data Collection for Use in Developing a Quality Assurance Project Plan, EPA QA/G-5S".** Office of Environmental Information, Washington, DC 20460 (December 2002)
- [9] **Ζωτιάδης Β. (2004).** Ωκεανογραφία και Γεωχημεία των επιφανειακών θαλάσσιων ιζημάτων της Νοτιοανατολικής Αττικής, Ν. Μακρονήσου και Ν. Κέας. Καταγραφή της ρύπανσης από βαρέα μέταλλα ως αποτέλεσμα των μεταλλευτικών και μεταλλουργικών δραστηριοτήτων της Λαυρεωτικής. Διδακτορική Διατριβή. Τομέας Οικονομικής Γεωλογίας και Γεωχημείας. Τμήμα Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος. Ε.Κ.Π.Α. 198 p.

- [10] **Hauff P. et al (2000)**, Hyperspectral investigations of mine waste and abandoned mine lands –the Dragon calibration site case study. y, in Proceedings of the Ninth JPL AVIRIS Workshop, Pasadena, California: Jet Propulsion Laboratory.
- [11] **Καλιαμπάκος Δ. (2001)**. Σημειώσεις: Περιβάλλον Π, Προστασία περιβάλλοντος στη μεταλλευτική δραστηριότητα , Ε.Μ.Π., Τμήμα Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών. Εργαστήριο Μεταλλευτικής τεχνολογίας και περιβαλλοντικής μεταλλευτικής. 127 p.
- [12] **Κορνίτσας Κ. , Ξενίδης Α. (2001)**. Όξινη Απορροή Μεταλλείων. Δημιουργία - Επιπτώσεις και Τεχνικές Αντιμετώπισης σε Μεταλλεία Μικτών Θειούχων. Τεχν. Χρον. Επιστ. Έκδ. ΤΕΕ, V, τεύχ. 1&2 2001. 19-36.
- [13] **Κονισπολιάτης Ν. (2004)**. Περιβαλλοντική γεωχημεία (Σημειώσεις από την παράδοση). Ε.Μ.Π., Τμήμα Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών. 120 p.
- [14] **Κονοφάγος Κ. (1980)**. Το αρχαίο Λαύριο και η ελληνική τεχνική παραγωγής του αργύρου. Εκδοτική Αθηνών Ε.Μ.Π. 458 p.
- [15] **Korre A., Durucan S., Koutroumani A. (2002)**. Quantitative-spatial assessment of the risks associated with high Pb loads in soils around Lavrio, Greece. Applied geochemistry 17. 1029-1045.
- [16] **Lapis 1999**. Mineralien magazine. Die aktuelle Monatsschrift Liebhaber&Sammler von Mineralien &Edelsteinen..55-65.
- [17] **Lepsius, R. (1893)**. Geologie von Attica. Ein Beitrag zur Lehre von Metamorphismus der Gesteine, Berlin Zeitschr. f. partkt. Geol., 4, 196 S.592 p
- [18] **Liati A., Skarpelis N., Pe-Piper G. (2009)**. Late Miocene magmatic activity in the Attic-Cycladic Belt of the Aegean (Lavrion, SE Attica, Greece): implications for the geodynamic evolution and timing of ore deposition. Geol. Mag. 146 (5), 2009, pp. 732–742. Cambridge University Press.
- [19] **Μαρίνος Γ. & Petrascheck W. (1956)**. Λαύριον, Γεωλ. Γεωφ. Μελ. IV. (Ινστιτούτο Γεωλογικών και Μεταλλευτικών Ερευνών). 240-247.
- [20] **Mitsis J., Stamatakis M., Kyriakopoulos K. (1989)**. Copper -and cobalt-rich hydrous sulphate aggregates from a disused sulphide mine in the Plaka, Laurium area, Greece. Annales Geologiques des Pays Helleniques. 34/1. 77-88.
- [21] **Ξενίδης Α., Μυλωνά Ε. (2010)**. Περιβάλλον. Φυσικός σχηματισμός γεωχημικών φραγμών σε χώρους απόθεσης θειούχων τελμάτων εμπλουτισμού. Ορυκτός Πλούτος. Mineral Wealth 156/2010. 19-34 .

- [22] **Οικονομάκου Μ. (1996).** Αρχαία Λαυρεωτική. Άρθρο στην εφημερίδα «Καθημερινή» 6-7/1/1996. 6 p.
- [23] **Οξενκιούν-Πετροπούλου Μαρία (2008).** Φασματομετρικοί μέθοδοι. Εκδόσεις Συμμετρία. 446p.
- [24] **Πασπαλιάρης Ι. (2003).** Αποκατάσταση ρυπασμένων εδαφών, εργαστηριακές ασκήσεις. Σημειώσεις 8^{ου} εξαμήνου Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών, ΕΜΠ, Κατεύθυνση Περιβαλλοντική Μηχανική και Γεωπεριβάλλον, Εργαστήριο Μεταλλουργίας. 10 p.
- [25] **Παπασιώπη Ν., Πασπαλιάρης Ι. (2003).** Αποκατάσταση ρυπασμένων εδαφών. Σημειώσεις 8^{ου} εξαμήνου Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών, ΕΜΠ Περιβαλλοντική Μηχανική και Γεωπεριβάλλον. 50 p.
- [26] **Skarpelis N. (2007).** The Lavrion deposit (SE Attica, Greece) : geology, mineralogy and minor elements chemistry.
- [27] **Skarpelis N., Triantafyllidis S., Baziotis I. (2004).** Acid rock drainage in the mine of Lavrion, Greece Advances in Mineral Resources Management and Environmental Geotechnology, Hania, Greece. 531-536.
- [28] **Skarpelis N., Argyraki A. (2009).** Geology and Origin of Supergene Ore at the Lavrion Pb-Ag-Zn Deposit, Attica, Greece Resource Geology.. 59,. 1: 1 – 14.
- [29] **Somot S, Finch J (2009).** Possible role of hydrogen sulphide gas in self-heating of pyrrhotite-rich materials. Minerals Engineering 23 (2010). 104-110.
- [30] **Τσακίρης (2004).** Σημειώσεις υδατικοί πόροι- ποιότητα αρδευτικού νερού. Στο πλαίσιο του μαθήματος «Διαχείριση Υδατικών Πόρων» , Δ.Π.Μ.Σ. «Επιστήμη και Τεχνολογία Υδάτινων Πόρων» Ε.Μ.Π. 14 p.
- [31] **Χατζηγεωργίου-Σταυράκη Π. (1998).** Επιπτώσεις της ρύπανσης από βαρέα μέταλλα σε περιοχές μεταλλευτικής δραστηριότητας στην υγεία του τοπικού πληθυσμού. Διδακτορική Διατριβή. Τομέας οικονομικής γεωλογίας και γεωχημείας. Τμήμα Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος. Ε.Κ.Π.Α. 122 p.
- [32] **Χατζημπίρος Κ. (2007).** Οικολογία. Οικοσυστήματα και προστασία του περιβάλλοντος. Έκδοση Γ' Αναθεωρημένη-Επαυξημένη. Εκδόσεις Συμμετρία. Αθήνα 2007. 250 p.

7.2 Δικτυακοί τόποι

- [33] Βικιπαίδεια, <http://el.wikipedia.org/>
- [34] Διατμηματικό μάθημα Περιβάλλον & Ανάπτυξη ΕΜΠ, <http://www.environdevelop.ntua.gr>
- [35] Efthymios Darakas Personal page, Α.Π.Θ., <http://users.auth.gr/~darakas/lessons.htm>
- [36] Postgraduate Course WRST
<http://postgra.hydro.ntua.gr/docs/lessons/41/katsiri/waterTreatment1.pdf>
- [37] University of Athens – Department of Chemistry , www.chem.uoa.gr
- [38] Enveco – Μελέτη περιβαλλοντικών επιπτώσεων μεταλλευτικών και μεταλλουργικών εγκαταστάσεων της εταιρείας Ελληνικός Χρυσός στη Χαλκιδική
http://www.stratoni.net/files/mpe_hellas_gold/Parartima_IV.pdf
- [39] International news and information on water issues, <http://www.waterinfo.gr>.