



ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

Περιβαλλοντικός χαρακτηρισμός σωρών μεταλλευτικών αποβλήτων περιοχών Καμάριζας, Ελάφου και Σουνίου Λαυρεωτικής και προτάσεις για ανάδειξη του Εθνικού Δρυμού

ΦΩΤΕΙΝΟΣ Ε. ΜΥΛΩΝΑΣ

Επιβλέπων:

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

Εξεταστική Επιτροπή:

Άνθιμος Ξενίδης, Αναπληρωτής Καθηγητής Ε.Μ.Π.
Αριάδνη Αργυράκη, Επίκουρος Καθηγήτρια Ε.Κ.Π.Α.

ΑΘΗΝΑ

ΙΟΥΝΙΟΣ 2013



ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ

**ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ ΚΑΙ ΓΕΩΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ**

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

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

**Περιβαλλοντικός χαρακτηρισμός σωρών
μεταλλευτικών αποβλήτων περιοχών Καμάριζας,
Ελάφου και Σουνίου Λαυρεωτικής και προτάσεις για
ανάδειξη του Εθνικού Δρυμού**

Φωτεινός Ε. Μυλωνάς

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

ΑΘΗΝΑ

ΙΟΥΝΙΟΣ 2013

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

Περιβαλλοντικός χαρακτηρισμός σωρών μεταλλευτικών αποβλήτων περιοχών
Καμάριζας, Ελάφου και Σουνίου Λαυρεωτικής και προτάσεις για ανάδειξη του
Εθνικού Δρυμού

Φωτεινός Ε. Μυλωνάς

A.M.: 21021

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

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ: **Ανθιμος Ξενίδης**, Αναπληρωτής Καθηγητής Ε.Μ.Π.
Αριάδνη Αργυράκη, Επίκουρος Καθηγήτρια Ε.Κ.Π.Α.

Ιούνιος, 2013

*Στη μητέρα μου Κωνσταντίνα
και στον αδερφό μου Κωνσταντίνο*

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η εκπόνηση της συγκεκριμένης Μεταπτυχιακής Εργασίας Ειδίκευσης έγινε στα πλαίσια του Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών “Εφαρμοσμένη Περιβαλλοντική Γεωλογία”, του τμήματος Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος, του Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών.

Αρχικά, οφείλω τις θερμές μου ευχαριστίες στον Καθηγητή Ε.Κ.Π.Α., κύριο Νικόλαο Σκαρπέλη επιβλέποντα της εργασίας, για την ανάθεση του θέματος, τη συνεχή παρακολούθηση και τη λεπτομερή του κρίση. Η εμπιστοσύνη που έδειξε στο πρόσωπο μου, οι γνώσεις του, η εμπειρία του και η προσωπικότητα του αποτέλεσαν σημαντικά εφόδια στην περαίωση του εγχειρήματος αυτού.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω την Επίκουρο Καθηγήτρια Ε.Κ.Π.Α. κυρία Αριάδνη Αργυράκη για τη μελέτη του κειμένου και τις παρατηρήσεις της επί αυτού καθώς και για την καθοδήγησή της στην προετοιμασία και τις χημικές αναλύσεις των δειγμάτων που διεξήχθησαν στο Εργαστήριο Γεωχημείας και Οικονομικής Γεωλογίας. Ακόμη, ευχαριστώ τον κύριο Άνθιμο Ξενίδη, Αναπληρωτή Καθηγητή ΕΜΠ, κατ’ αρχάς για την ευγενική παραχώρηση του Εργαστηρίου Μεταλλουργίας του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου για τις χημικές αναλύσεις που χρειάστηκαν να γίνουν εκεί όπως επίσης για τις παρατηρήσεις του πάνω στο κείμενο.

Επιπρόσθετα, ευχαριστώ τους κύριους Ιωάννη Μήτση, Λέκτορα Ε.Κ.Π.Α. και Ζαχαρία Ουρανό, Ε.Ε.ΔΙ.Π. για τις πολύτιμες γνώσεις και συμβουλές τους σχετικά με την Περιθλασιμετρία Ακτίνων Χ (XRD) καθώς και τον κύριο Ευάγγελο Μιχαηλίδη, Ε.Ε.ΔΙ.Π., για τη συμβολή του στις αναλύσεις Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (SEM). Επίσης, την κυρία Ελένη Μήτση, Ε.Τ.Ε.Π., για την πραγματοποίηση αναλύσεων S στα εξεταζόμενα δείγματα στο Εργαστήριο Μεταλλουργίας, Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων - Μεταλλουργών, ΕΜΠ και τον κύριο Κωνσταντίνο Καραλή, Υποψήφιο Διδάκτορα της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων - Μεταλλουργών για τη βοήθειά του σε εργαστηριακό επίπεδο καθώς και τη φίλη και συνάδελφο Δανάη Αντιβάχη, Υποψήφια Διδάκτορα για τις διεξοδικές συζητήσεις επιστημονικές και μη.

Τέλος, θα ήθελα από καρδιάς να ευχαριστήσω τον παιδικό μου φίλο Δημήτρη Ντουντανιώτη, Διδάκτορα Χημείας, για την βοήθειά του στη δειγματοληψία και τις χημικές αναλύσεις όπως επίσης για τις συμβουλές του σε ακαδημαϊκά θέματα βάσει της πολυετούς εμπειρίας του και τη σύντροφο και στήριγμα μου Κατερίνα Γιδαροπούλου, Μηχανικό Τεχνολογιών Αντιρρύπανσης MSc για την αμέριστη βοήθεια της καθώς και για τις αμέτρητες συζητήσεις μας και τις στιγμές που ζήσαμε μαζί στα πλαίσια του μεταπτυχιακού προγράμματος αλλά και εκτός αυτού.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η έντονη μεταλλευτική δραστηριότητα σε αρχαίους χρόνους και κατά τη διάρκεια του 19^{ου} και 20^{ου} αιώνα στην περιοχή της Λαυρεωτικής είχε σαν αποτέλεσμα τη δημιουργία σωρών μεταλλευτικών αποβλήτων. Η παρούσα εργασία εστιάζει στον περιβαλλοντικό χαρακτηρισμό, σύμφωνα με το ισχύον νομοθετικό πλαίσιο, σωρών αυτού του είδους στις περιοχές Καμάριζας, Ελάφου και Σουνίου Λαυρεωτικής.

Ο έλεγχος της περιβαλλοντικής συμπεριφοράς των μεταλλευτικών αποβλήτων περιέλαβε την εξέταση της ορυκτολογικής σύστασης και του χημισμού και την εφαρμογή πρότυπων δοκιμών. Η ορυκτολογική εξέταση των δειγμάτων, εκτός των ορυκτών της πρωτογενούς μεταλλοφορίας, έδειξε την παρουσία και υπεργενετικών φάσεων. Ανάμεσα στα υπεργενετικά ορυκτά εντοπίστηκαν θειικά ορυκτά, τα οποία είναι γνωστά για την απελευθέρωση οξύτητας και τοξικών στοιχείων κατά τη διάλυση τους.

Η χημική ανάλυση δειγμάτων των μεταλλευτικών αποβλήτων που προβλέπεται από τη νομοθεσία έδειξε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις για τα στοιχεία As, Cd, Cu, Pb, Zn και Sb συγκριτικά με τα Ολλανδικά πρότυπα για εδάφη. Τα στοιχεία Ni, Cr, Co, Hg, Mo και V είναι κάτω από τα όρια των τιμών παρέμβασης.

Προσδιορίστηκε το δυναμικό παραγωγής οξύτητας και εξουδετέρωσης. Από τα αποτελέσματα κρίθηκε ότι οι σωροί που φιλοξενούνται στην περιοχή της Καμάριζας και της Αγ. Βαρβάρας δεν ικανοποιούν τις νομοθετικές απαιτήσεις για να χαρακτηριστούν ως αδρανή, σε αντίθεση με την περιοχή της Αγ. Τριάδας και της Ελάφου.

Προτείνονται μέτρα ανάδειξης του Εθνικού Δρυμού, όπως αναπαλαίωση κτισμάτων, αξιοποίηση χώρων μεταλλευτικού και αρχαιολογικού ενδιαφέροντος και δομές εκπαίδευσης και πληροφόρησης.

Λέξεις Κλειδιά:

Μεταλλευτικά Απόβλητα, Περιβαλλοντικός Χαρακτηρισμός, Λαυρεωτική, Εθνικός Δρυμός Σουνίου

MSc Thesis: Environmental characterization of mine wastes at Kamariza, Elafos and Sounion Area (Lavriion) and proposals for promotion of the Sounion National Park.

ABSTRACT

The intense mining activity in ancient times as well as during the 19th and 20th century in the Lavreotiki area (SE Attica, Greece), has resulted in the creation of numerous mine waste dumps. This study focuses on the environmental characterization of such mine waste dumps in the areas of Kamariza, Elafos and Sounion, following existing rules.

The monitoring of the environmental behavior of these mine wastes was conducted by examining their mineralogy and chemistry and by implementing standard test methods. Apart from hypogene minerals supergene minerals have also been identified. Amongst these supergene minerals sulfates were determined which are known to release acidity and dispense toxic residues during their dissolution.

The chemical analysis of the samples from the mine wastes, which was conducted under the statutory analysis instructions, showed higher concentration of As, Cd, Cu, Pb, Zn and Sb compared to the Dutch soil standards. Concentrations of Ni, Cr, Co, Hg, Mo and V are lower than the value limit of interference.

The standard test methods determined the Acid Potential (AP) as well the Neutralization Potential (NP). The results indicate that the mine wastes located in the area of Kamariza and Ag.Varvara do not comply with the legislation demands to be classified as inert, opposed to the mine wastes located in Ag.Triada and Elafos.

The study suggests several measures that could be taken in order to enhance and upgrade the National Park of Sounion, such as the renovation of buildings, the development of archaeological and abandoned mining sites and the establishment of environmental - education stations.

Key Words:

Mine Wastes, Environmental Characterization, Lavreotiki, Sounion National Park

Περιεχόμενα

1. Εισαγωγή.....	12
2. Σκοπός και Νομοθετικό Πλαίσιο.....	15
3. Γεωλογία.....	19
3.1 <i>Σύντομη Γεωλογική Επισκόπηση Κυκλάδων</i>	<i>19</i>
3.2 <i>Γεωλογία περιοχής Λαυρίου</i>	<i>20</i>
3.3 <i>Ορυκτολογία - Υπεργενετικές αλλοιώσεις - Χημισμός.....</i>	<i>26</i>
4. Μεθοδολογία Έρευνας	36
4.1 <i>Δειγματοληψία</i>	<i>36</i>
4.2 <i>Προετοιμασία Δειγμάτων.....</i>	<i>46</i>
4.3 <i>Αναλυτικές μέθοδοι.....</i>	<i>47</i>
5. Αποτελέσματα	52
5.1 <i>Αποτελέσματα Ορυκτολογίας - Συζήτηση.....</i>	<i>52</i>
5.2 <i>Αποτελέσματα Χημισμού - Συζήτηση.....</i>	<i>66</i>
5.3 <i>Αποτελέσματα στατικών δοκιμών - Συζήτηση.....</i>	<i>73</i>
6. Προτάσεις για ανάδειξη του Εθνικού Δρυμού Σουνίου.....	80
6.1 <i>Εισαγωγή - Νομοθετικό Πλαίσιο</i>	<i>80</i>
6.2 <i>Προτεινόμενα μέτρα και εφαρμογές</i>	<i>82</i>
7. Συζήτηση - Συμπεράσματα.....	92
8. Βιβλιογραφία.....	98
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι. Νομοθετικές Ρυθμίσεις	110
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙ. Μέθοδοι Ανάλυσης	115

Κατάλογος Εικόνων

Εικόνα 1.1: Γεωγραφική θέση της Λαυρεωτικής χερσονήσου. Με κίτρινο περίγραμμα επισημαίνεται η περιοχή μελέτης.	12
Εικόνα 3.1: Γεωλογικός χάρτης της περιοχής της Λαυρεωτικής Χερσονήσου (Skarpelis, 2007)	22
Εικόνα 3.2: Παραγενετική ακολουθία της μεταλλοφορίας τύπου manto (Skarpelis, 2007).	27
Εικόνα 3.3: Χάρτης απόθεσης σωρών (Κίτρινοι κύκλοι) από την μεταλλευτική δραστηριότητα στην περιοχή (Προσαρμογή από Δημητριάδης κ.α., 2004). (Κλίμακα 1: 300.000)	32
Εικόνα 3.4: Γεωχημικοί χάρτες κατανομής βαρέων μετάλλων στο επιφανειακό έδαφος (0-10cm) της Λαυρεωτικής. Η κόκκινη οδοντωτή γραμμή δείχνει - το κατά περίπτωση - νομοθετημένο όριο του κάθε στοιχείου για κατοικημένες περιοχές (Δημητριάδης κ.α., 2004).....	35
Εικόνα 4.1: Σημεία δειγματοληψίας για τον σωρό KA01 στην ABA πλευρά της Καμάριζας. (Κλίμακα 1: 1000).....	37
Εικόνα 4.2: Εικόνα του σωρού KA01, περιοχή Καμάριζας.	38
Εικόνα 4.3: Σημείο δειγματοληψίας για το σωρό μεταλλευτικών αποβλήτων KA02 στη Νότια πλευρά της Καμάριζας. (Κλίμακα 1: 2000)	39
Εικόνα 4.4: Σημεία δειγματοληψίας για τους σωρούς της περιοχής της Ελάφου. (Κλίμακα 1:1000).....	40
Εικόνα 4.5: Εικόνα του σωρού EL02, περιοχή Ελάφου.	41
Εικόνα 4.6: Σημεία δειγματοληψίας για τους σωρούς της περιοχής της Αγ. Τριάδας. (Κλίμακα 1: 1000).....	42
Εικόνα 4.7: Εικόνα του σωρού TA01, περιοχή Αγ. Τριάδας.	42
Εικόνα 4.8: Σημεία δειγματοληψίας για τους σωρούς της περιοχής της Αγ. Βαρβάρας. (Κλίμακα 1: 2500).....	43
Εικόνα 4.9: Εικόνα του σωρού AB03, περιοχή Αγ. Βαρβάρας.....	44
Εικόνα 4.10: Μεταλλευτικός χάρτης της Λαυρεωτικής της Γαλλικής Εταιρείας Μεταλλείων Λαυρίου (Γ.Ε.Μ.Λ.), όπου φαίνονται τα σημεία δειγματοληψίας, τα αρχαία φρέατα και οι υπόγειες εργασίες (Προσαρμογή χάρτη από Κονοφάγος, 1980).	45
Εικόνα 4.11: Θεματική χαρτογραφία με χρήση λογισμικού GIS που δείχνει τις αποθέσεις των σωρών μεταλλευτικών αποβλήτων (Προσαρμογή χάρτη από Skarpelis, 2007).	46

Εικόνα 4.12: Μεθοδολογία περιβαλλοντικού χαρακτηρισμού εξορυκτικών αποβλήτων (BREF MTWR, 2009).	48
Εικόνα 5.1: α) Σύμφυσις αρσеноπυρίτη (Apy) με σιδηροπυρίτη (Py) (Δείγμα KA1C, περιοχή Καμάριζας), β) Υπολειμματικός σιδηροπυρίτης (Py) και κοβελλίνης (Cv), γκαϊτίτης (Gth) από εξαλλοίωση χαλκοπυρίτη (Ccp) (Δείγμα KA02, περιοχή Καμάριζας), γ) Αντικατάσταση χαλκοπυρίτη (Ccp) από κοβελλίνη (Cv) και γκαϊτίτη (Gth) (Δείγμα KA02, περιοχή Καμάριζας), δ) Γαληνίτης (Gn) σε σύμφυση με αλλοτριόμορφο κρύσταλλο χαλκοπυρίτη (Ccp) εξαλλοιωμένο σε κοβελλίνη (Cv) και γκαϊτίτη (Gth) και κρυστάλλους σιδηροπυρίτη (Py) (Δείγμα EL01, περιοχή Ελάφου), ε) Ψευδομόρφωση γκαϊτίτη (Gth) κατά σιδηροπυρίτη (Py) (Δείγμα EL02, περιοχή Ελάφου). (Ανακλώμενο φως, N//).	61
Εικόνα 5.2: Εικόνες SEM με ακτινοβολία οπισθοσκεδάσεως. α) Μικτή φάση [πιθανώς αρσεντσουμεπίτης (Asu)] και σιδηροπυρίτης (Py) σε ασβεστίτη (Cal) (δείγμα KA1C, περιοχή Καμάριζας), β) Κρύσταλλοι αρσеноπυρίτη (Apy) και σκοροδίτη (Sco) σε χαλαζία (Qz) και ασβεστίτη (Cal) (δείγμα KA1E, περιοχή Καμάριζας),	62
Εικόνα 5.3: Θεματική χαρτογραφία με χρήση λογισμικού GIS που δείχνει τις υψηλές περιεκτικότητες ορισμένων χημικών στοιχείων των σωρών μεταλλευτικών αποβλήτων (Προσαρμογή χάρτη από Skarpelis, 2007).	72
Εικόνα 6.1: Περιφερειακή ζώνη και πυρήνας Εθνικού Δρυμού Σουνίου (geodata.gov.gr)	80
Εικόνα 6.2: Κτίσματα περιμετρικά του μουσείου της Καμάριζας	83
Εικόνα 6.3: Κτίσμα δίπλα στο μουσείο - Προτεινόμενος χώρος για parking	84
Εικόνα 6.4: Αισθητική αλλοίωση του χώρου από ιδιώτη	84
Εικόνα 6.5: Το φρέαρ του Σερπιέρι πίσω και μέσα στο χώρο του μουσείου	85
Εικόνα 6.6: Το μνημείο των μεταλλωρύχων στην είσοδο της κοινότητας της Καμάριζας	86
Εικόνα 6.7: Ωράριο λειτουργίας του μουσείου	86
Εικόνα 6.8: Αθλητικό Κέντρο Καμάριζας	87
Εικόνα 6.9: Σήμανση για ποδηλάτες σε έναν πολύ επικίνδυνο δρόμο	88
Εικόνα 6.10: Δρόμος από λεπτόκοκκο υλικό μεταλλευτικών αποβλήτων	89
Εικόνα 6.11: Κοντινή (αριστερά) και δορυφορική (δεξιά) άποψη του Χάους	91

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 3.1: Ορυκτά που έχουν αναγνωρισθεί σε δείγματα του gossan (Skarpelis and Argyraki, 2009).....	29
Πίνακας 3.2: Ορυκτά που έχουν αναγνωρισθεί στα μη-θειούχα υπεργενετικά μεταλλοφόρα σώματα (Skarpelis and Argyraki, 2009)	30
Πίνακας 4.1: Περιγραφικά χαρακτηριστικά του υλικού του σωρού ΚΑ01, περιοχής Καμάριζας.	37
Πίνακας 4.2: Περιγραφικά χαρακτηριστικά του υλικού του σωρού ΚΑ02, περιοχής Καμάριζας.	39
Πίνακας 4.3: Περιγραφικά χαρακτηριστικά του υλικού των σωρών ΕΛ01, ΕΛ02 και ΕΛ03, περιοχής Ελάφου.	40
Πίνακας 4.4: Περιγραφικά χαρακτηριστικά του υλικού των σωρών ΤΑ01 και ΤΑ02, περιοχή Αγ. Τριάδας.	43
Πίνακας 4.5: Περιγραφικά χαρακτηριστικά του υλικού των σωρών ΑΒ03, ΑΒ04 και ΑΒ05.	44
Πίνακας 4.6: Δημιουργία σύνθετων δειγμάτων με ομογενοποίηση των αρχικών και οι αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν στα αρχικά και στα σύνθετα δείγματα.	47
Πίνακας 4.7: Δοκιμές γεωχημικού χαρακτηρισμού των μεταλλευτικών αποβλήτων (Εργαστήριο Μεταλλουργίας ΕΜΠ, 2009)	51
Πίνακας 5.1: Ορυκτά που αναγνωρίστηκαν στο σωρό μεταλλευτικών αποβλήτων ΚΑ01.	52
Πίνακας 5.2: Ορυκτά που αναγνωρίστηκαν στο σωρό μεταλλευτικών αποβλήτων ΚΑ02.	53
Πίνακας 5.3: Ορυκτά που αναγνωρίστηκαν στους σωρούς μεταλλευτικών αποβλήτων περιοχής Ελάφου.	54
Πίνακας 5.4: Ορυκτά που αναγνωρίστηκαν στους σωρούς μεταλλευτικών αποβλήτων της περιοχής Αγ. Τριάδας.	55
Πίνακας 5.5: Ορυκτά που αναγνωρίστηκαν στους σωρούς μεταλλευτικών αποβλήτων περιοχής Αγ. Βαρβάρας.	55
Πίνακας 5.6: Χημισμός αντιπροσωπευτικών δειγμάτων των διαφόρων σωρών αποβλήτων όπως ορίζονται από την απόφαση του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου 2009/359ΕΚ, άρθρο 1, παρ. 1(γ). Ακολούθως παρατίθενται και οι οριακές τιμές για εδάφη (mg/kg επί ξηρού δείγματος) σύμφωνα με τα Ολλανδικά πρότυπα (ESDAT, 2009).	71
Πίνακας 5.7: Πρόσθετα αναλυτικά δεδομένα μη προβλεπόμενα από την απόφαση του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου 2009/359ΕΚ.	71

Πίνακας 5.8: Υπολογισμός S στα θειικά και θειούχα ορυκτά.....	73
Πίνακας 5.9: Αποτελέσματα πρότυπης στατικής δοκιμής Acid Base Accounting	74
Πίνακας 5.10: Έλεγχος κριτηρίων για το Λόγο Δυναμικού Εξουδετέρωσης (NPR) (Price et al., 1997).....	75
Πίνακας 5.11: Αποτελέσματα τροποποιημένης μεθόδου Sobek	76
Πίνακας 5.12: Αποτελέσματα Μέτρησης pH Πολφού.....	77
Πίνακας 5.13: Συμπεριφορά υλικών, ως προς την τάση παραγωγής οξύτητας, με βάση τις τιμές NNP και το λόγο NPR (Τριανταφυλλίδης, 2006).....	79
Πίνακας 5.14: Τελική συγκριτική αποτίμηση αποτελεσμάτων στατικών δοκιμών ...	79
Πίνακας I. 1: Ιδιότητες επικίνδυνων αποβλήτων (ΚΥΑ 13588/725/2006, Παράρτημα II) (Εργαστήριο Μεταλλουργίας ΕΜΠ, 2009)	111
Πίνακας I. 2: Κριτήρια για τα επικίνδυνα απόβλητα (ΚΥΑ 13588/725/2006, Παράρτημα II) (Εργαστήριο Μεταλλουργίας ΕΜΠ, 2009).	112
Πίνακας II. 1: Συμπεριφορά υλικών, ως προς την τάση παραγωγής οξύτητας, με βάση τις τιμές NNP και το λόγο NPR (Τριανταφυλλίδης, 2006).....	117
Πίνακας II. 2: Όγκος (ml) και κανονικότητα (N) του HCl που χρησιμοποιείται ανάλογα με το “fizz” (Sobek et al., 1978).	118
Πίνακας II. 3: Σύνοψη Στατικών Δοκιμών (τροποποιημένη κατά U.S.EPA, 1994)	120
Πίνακας II. 4: Όγκος 1.0 N HCl που χρησιμοποιείται ανάλογα με το “fizz” στην αρχή της δοκιμής και μετά από 2 ώρες (Lawrence and Wang, 1996).	121
Πίνακας II. 5: Ακτινοδιαγράμματα αντιπροσωπευτικών δειγμάτων μεταλλευτικών αποβλήτων Λαυρεωτικής.....	125

1. Εισαγωγή

Η Λαυρεωτική τοποθετείται γεωγραφικά στη Νοτιοανατολική Αττική (Εικόνα 1.1). Ήταν γνωστή κατά την αρχαιότητα σαν ένα κέντρο παραγωγής αργύρου (Ag) και μολύβδου (Pb). Σε νεότερους χρόνους (από το 1864 και έπειτα) οπότε ξαναλειτούργησαν τα μεταλλεία) έλαβε χώρα η εκμετάλλευση κοιτασμάτων σιδηρομεταλλεύματος, θειούχων Pb, Ag, Zn και καλαμίνας. Το As και ο φθορίτης αποτέλεσαν επίσης μέρος της παραγωγής. Το As_2O_3 (speiss) παραγόταν από τις ενώσεις As κατά τη μεταλλουργική επεξεργασία των συμπυκνωμάτων του γαληνίτη που περιείχαν και αυτοφύες As και As-ούχα ορυκτά (Skarpelis, 2007).



Εικόνα 1.1: Γεωγραφική θέση της Λαυρεωτικής χερσονήσου. Με κίτρινο περίγραμμα επισημαίνεται η περιοχή μελέτης.

Με βάση τα αρχαιολογικά δεδομένα, η εκμετάλλευση των μεταλλοφόρων κοιτασμάτων ξεκίνησε πριν τον 7^ο αιώνα π.Χ., εντατικοποιήθηκε κατά τον 5^ο και 4^ο αιώνα π.Χ. και ολοκληρώθηκε έως τα τέλη του 2^{ου} αιώνα μ.Χ. Όπως αναφέρει ο Κονοφάγος (1980) κατά πάσα πιθανότητα και κατ' ελάχιστον η ολική παραγωγή των αρχαίων ήταν 3.500 τόνοι Ag και 1.400.000 τόνοι Pb. Κατά τους νεότερους χρόνους δύο κυρίως εταιρείες δραστηριοποιήθηκαν στην εκμετάλλευση μεταλλευμάτων και σκωρίων στη Λαυρεωτική: η “Ελληνική Εταιρεία των Μεταλλουργείων Λαυρίου” και η “Γαλλική Εταιρεία Μεταλλείων Λαυρίου”, που

εκμεταλλεύθηκαν η πρώτη τις αρχαίες εκβολάδες¹ και σκωρίες, η δεύτερη δε το υπέδαφος της Λαυρεωτικής ακολουθώντας κατ' αρχάς τις στοές και ανοίγοντας στη συνέχεια νέες με σκοπό κυρίως την εκμετάλλευση των θειούχων και της καλαμίνας. Το διάστημα στο οποίο έγινε αυτή η εκμετάλλευση ήταν από το 1864 έως το 1977. Η συνολική παραγωγή Pb σε αυτό το διάστημα ήταν 370.000 τόννοι για την Ελληνική Εταιρεία και 490.000 τόννοι για την Γαλλική. Συνεπώς, η Λαυρεωτική υπήρξε σημαντικό μεταλλευτικό κέντρο της Μεσογείου από την αρχαιότητα.

Όπως γενικά είναι γνωστό, η μεταλλοφορία κατά τους [Marinos and Petrascheck \(1956\)](#) βρισκόταν κυρίως σε 3 επαφές (όπως αναφέρονται εκτενώς στο **Κεφ. 3**) όπου και έλαβαν χώρα οι περισσότερες εξορυκτικές δραστηριότητες. Η εκμετάλλευση των κοιτασμάτων έγινε κυρίως για τον σφαλερίτη (ZnS), τον γαληνίτη (PbS) και τα συνοδά θειοάλατα Ag. Η πρωτογενής θειούχος μεταλλοφορία έδωσε από χημική εξαλλοίωση και μια σημαντική μεταλλοφορία οξειδωμένων μεταλλευμάτων με σημαντικά υπεργενετικά ορυκτά, όπως ο κερουσσίτης (PbCO₃) και ο σμιθσονίτης (ZnCO₃). Η διαδικασία εξόρυξης ενδιαφέρει αρκετά για την ερμηνεία της απόθεσης των μεταλλευτικών αποβλήτων. Ως επί το πλείστον, οι αρχαίοι εκμεταλλεύτηκαν αρκετά την πρώτη επαφή, η οποία είχε πολλές επιφανειακές εμφανίσεις. Τα χρώματα του οξειδωμένου Fe, η μεταλλική λάμψη του γαληνίτη και το βαρύ μέταλλο του οξειδωμένου Pb δεν μπορούσαν να περάσουν απαρατήρητα. Έτσι, οι επιφανειακές εκσκαφές ήταν μεγάλης έκτασης, έφταναν ακόμα και τα 300m² και είχαν αρκετό βάθος. Οι επιφανειακές όμως εμφανίσεις των μεταλλευμάτων κάποια στιγμή εξαντλήθηκαν, γεγονός που οδήγησε στην επέκταση σε βάθος. Για τη διεκπεραίωση των εργασιών μέσα στις στοές χρειάστηκε να ανοιχθούν φρέατα για το σωστό αερισμό τους. Η έρευνα για νέα κοιτάσματα που πήρε μεγάλες διαστάσεις κατά τους νεότερους χρόνους είχε σαν αποτέλεσμα τη δημιουργία άνω των 1000 φρεάτων.

Η εξορυκτική, μεταλλευτική και μεταλλουργική διαδικασία θειούχων μεταλλευμάτων Pb - Zn- Ag από αντικατάσταση μαρμάρων καθώς και οξειδωμένων τμημάτων τους (σιδηρομαγγανιούχοι σχηματισμοί - gossan), όπως τους αναφέρουν οι

¹ Ο [Κονοφάγος \(1980\)](#) δίνει τον ορισμό αυτών υποστηρίζοντας ότι είναι τα φτωχά μεταλλεύματα που άφηναν μέσα και έξω από τα μεταλλεία οι αρχαίοι μετά τη χειροδιαλογή του εξορυγμένου μεταλλεύματος. Η περιεκτικότητα αυτών των χονδρών μεταλλευμάτων σε μόλυβδο ήταν χαμηλή, μικρότερη του 7%.

Marinos και Petrascheck (1956) προκάλεσαν σημαντικές επιπτώσεις στο περιβάλλον της Λαυρεωτικής. Η αρχαία αλλά και η νεώτερη μεταλλευτική ιστορία αναδεικνύουν τον τρόπο με τον οποίο έγινε η εκμετάλλευση των φυσικών πόρων από το πλούσιο υπέδαφος της περιοχής. Οι σωροί αποβλήτων αποτελούν δείκτες για όλα τα στάδια εκμετάλλευσης των κοιτασμάτων, από την εξόρυξη μέχρι την τελική διάθεση των προϊόντων.

Σαν μεταλλευτικά απόβλητα (mining wastes) κατά τον **Lottermoser (2003)** εννοούνται αυτά που προκύπτουν από την εξόρυξη και δεν περιέχουν ορυκτά του μεταλλεύματος ή σύνδρομα οικονομικής σημασίας. Σαν αποτέλεσμα του τύπου μεταλλοφορίας, της οικονομικότητας της εκμετάλλευσης και της τεχνικής ανάκτησης μετάλλων, κάθε μεταλλείο έχει διαφορετικό κριτήριο για το διαχωρισμό μεταλλευτικού αποβλήτου και μεταλλεύματος. Τα μεταλλευτικά απόβλητα περιέχουν τεμάχια από περιβάλλοντα πετρώματα και σύνδρομα ορυκτά που εξορύχτηκαν με επιφανειακές ή υπόγειες μεθόδους. Τα περιβάλλοντα πετρώματα είναι στην ουσία αυτά που απομακρύνθηκαν για την πρόσβαση στα κοιτάσματα. Το μέγεθος των υλικών μπορεί να κυμαίνεται από κόκκους μεγέθους λίγων μμ μέχρι και ογκολίθων. Τα φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά των μεταλλευτικών αποβλήτων ποικίλλουν ανάλογα με την ορυκτολογία τους και κατά συνέπεια το χημισμό τους, τον τύπο του εξορυκτικού εξοπλισμού, το μέγεθος των κόκκων του εξορυσσόμενου υλικού και την περιεκτικότητα σε υγρασία. Τα μεταλλευτικά απορρίμματα αποτίθενται πλησίον των μονάδων εξόρυξης και επεξεργασίας.

2. Σκοπός και Νομοθετικό Πλαίσιο

Σκοπός της Έρευνας

Κατά την επίσκεψη στην ευρύτερη περιοχή της Λαυρεωτικής, εύκολα διαπιστώνεται μεταξύ άλλων και η ύπαρξη αρκετών σωρών μεταλλευτικών αποβλήτων. Η παρούσα εργασία έχει σαν σκοπό την καταγραφή και περιβαλλοντική αξιολόγηση των σωρών μεταλλευτικών αποβλήτων στις περιοχές Καμάριζας και Σουνίου Λαυρεωτικής και την πρόταση μέτρων για την αξιοποίηση του Εθνικού Δρυμού του Σουνίου.

Οι σωροί που μελετώνται βρίσκονται στην περιοχή του οικισμού της Καμάριζας και στις περιοχές Ελάφου, Αγ. Τριάδας και Αγ. Βαρβάρας. Ο τρόπος με τον οποίο χαρακτηρίστηκαν τα απόβλητα αυτά είναι σύμφωνος με τις οδηγίες της Ευρωπαϊκής Ένωσης και με την Ελληνική νομοθεσία.

Νομοθεσία

Με την υπ' αριθμόν 39624/2209/Ε103/25-9-2009 ΚΥΑ περί των “μέτρων, όρων και περιορισμών για τη διαχείριση των αποβλήτων της εξορυκτικής βιομηχανίας” και κατά το άρθρο 3 δίνονται οι ακόλουθοι ορισμοί:

- 1) Απόβλητα: Κάθε ουσία ή αντικείμενο σε στερεά ή υγρή κατάσταση ή σε μορφή ιλύος, το οποίο περιλαμβάνεται στο Παράρτημα Ι του άρθρου 19 της ΚΥΑ [13588/725/2006](#) (Ευρωπαϊκός Κατάλογος Αποβλήτων) και το οποίο ο κάτοχός του απορρίπτει ή προτίθεται ή υποχρεούται να απορρίψει (**Παράρτημα Ι**).
- 2) Εξορυκτικά Απόβλητα: Τα απόβλητα που προκύπτουν από την αναζήτηση, την εξόρυξη, την επεξεργασία και την αποθήκευση ορυκτών υλών και από την εκμετάλλευση λατομείων.
- 3) Αδρανή Απόβλητα: Τα απόβλητα που δεν υφίστανται καμία σημαντική φυσική, χημική ή βιολογική μετατροπή. Τα αδρανή απόβλητα δεν διαλύονται, δεν καίγονται ούτε συμμετέχουν σε άλλες φυσικές ή χημικές αντιδράσεις, δεν βιοδιασπώνται ούτε επιδρούν δυσμενώς σε άλλες ύλες με τις οποίες έρχονται σε επαφή κατά τρόπο ικανό να προκαλέσει ρύπανση του περιβάλλοντος ή να βλάψει την ανθρώπινη υγεία. Η συνολική εκπλυσιμότητα και περιεκτικότητα σε ρύπους των αποβλήτων και η οικοτοξικότητα των εκπλυμάτων πρέπει να είναι αμελητέες και ειδικότερα να μη θέτουν σε κίνδυνο την ποιότητα των επιφανειακών ή/και των υπογείων υδάτων.

4) Επεξεργασία: Οι μηχανικές, φυσικές, βιολογικές, θερμικές ή χημικές διεργασίες ή ο συνδυασμός διεργασιών στις οποίες υποβάλλονται οι ορυκτοί πόροι, συμπεριλαμβανομένων όσων προέρχονται από τη λειτουργία λατομείων, προκειμένου να εξαχθεί το ορυκτό, συμπεριλαμβανομένων της μεταβολής μεγέθους, της ταξινόμησης, του διαχωρισμού και της εκχύλισης, καθώς και της επανεπεξεργασίας αποβλήτων που είχαν προηγουμένως απορριφθεί, εξαιρουμένων όμως της τήξης, των διαδικασιών θερμικής βιομηχανικής επεξεργασίας (πλην της καύσης ασβεστόλιθου) και των μεταλλουργικών διεργασιών.

5) Απόβλητα κατεργασίας: Τα στερεά απόβλητα ή τα πολτώδη υλικά που απομένουν μετά την επεξεργασία ορυκτών με διεργασίες διαχωρισμού (π.χ. θραύση, λειοτρίβηση, διαχωρισμός κατά μέγεθος, επίπλευση και άλλες φυσικοχημικές τεχνικές) προκειμένου να αφαιρεθούν τα πολύτιμα ορυκτά από το λιγότερο πολύτιμο πέτρωμα.

6) Σωρός: Ο τεχνικός σχηματισμός για την εναπόθεση στερεών αποβλήτων στην επιφάνεια του εδάφους.

7) Εκπλυμα: Κάθε υγρό που διηθείται μέσω των αποθεθέντων αποβλήτων και απορρέει από τις εγκαταστάσεις αποβλήτων ή περιέχεται εντός αυτών, συμπεριλαμβανομένης της ρυπανθείσας απορροής, το οποίο ενδέχεται να επηρεάσει δυσμενώς το περιβάλλον εάν δεν υποβληθεί σε κατάλληλη επεξεργασία.

8) Αποκατάσταση: Η επέμβαση στο έδαφος που έχει προσβληθεί από εγκαταστάσεις αποβλήτων, με στόχο την επαναφορά του σε ικανοποιητική κατάσταση, ιδίως όσον αφορά την ποιότητα του εδάφους, την άγρια χλωρίδα και πανίδα, τους φυσικούς οικοτόπους, τα συστήματα γλυκών υδάτων το τοπίο και τις δέουσες επωφελείς χρήσεις.

Στην ίδια ΚΥΑ του 2009 και κατά το άρθρο 4 ορίζεται ότι:

1) Η διαχείριση των εξορυκτικών αποβλήτων γίνεται κατά τρόπο ώστε:

α) Να μην τίθεται σε κίνδυνο η ανθρώπινη υγεία

β) Να μην χρησιμοποιούνται μέθοδοι που μπορούν να βλάψουν το περιβάλλον και ειδικότερα τα ύδατα, τον αέρα, το έδαφος, την πανίδα και τη χλωρίδα.

γ) Να μην προκαλείται όχληση από θόρυβο ή οσμές ούτε να επηρεάζεται αρνητικά το τοπίο και οι τοποθεσίες ιδιαίτερου ενδιαφέροντος..

2) Απαγορεύεται η εγκατάλειψη, εκφόρτωση ή ανεξέλεγκτη εναπόθεση εξορυκτικών αποβλήτων.

Ο χαρακτηρισμός των εξορυκτικών αποβλήτων σύμφωνα με το Παράρτημα II της ίδιας απόφασης, γίνεται με τρόπο που εξασφαλίζει την μακροχρόνια φυσική και χημική σταθερότητα της δομής της εγκατάστασης και την πρόληψη σοβαρών ατυχημάτων. Ο χαρακτηρισμός των αποβλήτων περιλαμβάνει, εφόσον απαιτείται και αναλόγως της κατηγορίας των εγκαταστάσεων, τα ακόλουθα στοιχεία:

1) Περιγραφή των αναμενόμενων φυσικών και χημικών χαρακτηριστικών των αποβλήτων που θα αποτεθούν (στη συγκεκριμένη περίπτωση έχουν ήδη αποτεθεί) τόσο βραχυπρόθεσμα όσο και μακροπρόθεσμα, με ιδιαίτερη αναφορά στη σταθερότητά τους υπό ατμοσφαιρικές/μετεωρολογικές συνθήκες επιφανείας, λαμβάνοντας υπόψη τον τύπο του ορυκτού ή των ορυκτών που εξορύσσονται και την φύση των υπερκειμένων και/ή στειρών πετρωμάτων που μετατοπίζονται κατά τις εξορυκτικές εργασίες.

2) Ταξινόμηση των αποβλήτων σύμφωνα με την αντίστοιχη καταχώρισή τους στην απόφαση του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου 2000/532/EK, όπως ισχύει λαμβάνοντας υπόψη τα επικίνδυνα χαρακτηριστικά τους.

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

4) Περιγραφή της μεθόδου εναπόθεσης των αποβλήτων.

5) Περιγραφή του χρησιμοποιούμενου συστήματος μεταφοράς των αποβλήτων.

Σύμφωνα με την απόφαση του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου [2009/359/EK](#) και κατά το άρθρο 1:

Τα απόβλητα θεωρούνται αδρανή 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.

Τέλος, σύμφωνα με το άρθρο 1 της υπ' αριθμόν [2009/360/EK](#) απόφασης του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου ο χαρακτηρισμός των αποβλήτων καλύπτει τις ακόλουθες κατηγορίες πληροφοριών:

- α) Γενικές πληροφορίες.
- β) Γεωλογικό υπόβαθρο του προς εκμετάλλευση κοιτάσματος.
- γ) Είδος των αποβλήτων τους και προβλεπόμενος χαρακτηρισμός αυτών.
- δ) Γεωτεχνική συμπεριφορά των αποβλήτων.

Στο Παράρτημα I παρατίθενται οι τεχνικές προδιαγραφές για τον χαρακτηρισμό των αποβλήτων σύμφωνα προς το Παράρτημα της ίδιας απόφασης.

3. Γεωλογία

3.1 Σύντομη Γεωλογική Επισκόπηση Κυκλάδων

Η περιοχή του Λαυρίου αποτελεί μέρος της Αττικοκυκλαδικής ζώνης, η οποία αποτελείται από μια σειρά καλυμμάτων που δημιουργήθηκε από το Κατώτερο Ηώκαινο ή ενδεχομένως από το Αν.Κρητιδικό.

Δύο μεγάλες ομάδες τεκτονικών ενοτήτων μπορούν να γίνουν διακριτές, υπερκείμενες τεκτονικά μιας παρα-αυτόχθονης ενότητας (Ενότητα Βάσης):

A. Η Ενότητα Βάσης είναι η κατώτερη τεκτονική ενότητα πάνω στην οποία βρίσκονται επωθημένες διάφορες άλλες τεκτονικές ενότητες. Αποτελείται από μια μεσοζωική πλατφόρμα ανθρακικών πετρωμάτων και από έναν Τριτογενή (Ηώκαινικό) φλύσχη. Στη νότια Εύβοια (Αλμυροπόταμος) το παρα-αυτόχθονο μέλος αποτελείται κυρίως από μια ακολουθία Τριαδικών-Ιουρασικών μέχρι μεσο-Ηώκαινικών μαρμάρων με παρεμβολές σχιστολίθων που υπόκεινται ενός μεταφλύσχη που αποτελείται κυρίως από μεταπηλίτες Ηώκαινικής-Ολιγοκαινικής ηλικίας ([Dubois et Bignot, 1979](#)). Η HP μεταμόρφωση χρονολογείται στα 23 εκατομμύρια χρόνια ([Ring and Reischmann, 2002](#); [Bröcker and Franz, 2006](#); [Ring et al., 2001](#)).

B. Η Κατώτερη Ενότητα (Κυκλαδική Κυανοσχιστολιθική), που κυριαρχεί στην Αττικοκυκλαδική περιοχή, τοποθετείται με ρήγμα αποκόλλησης πάνω στην Ενότητα Βάσης. Αποτελείται κυρίως από ορθογενέσιους και μεταμορφωμένα Περμο-Μεσοζωικά ανθρακικά, κλαστικά ιζήματα, βασικά και όξινα ηφαιστειακά και από σερπεντινίτες ([Dürr et al., 1978](#); [Henjes-Kunst and Kreuzer, 1982](#); [Andriessen et al. 1987](#); [Okrusch and Bröcker, 1990](#)).

Γ. Η Ανώτερη Κυκλαδική Ενότητα αποτελείται από μη μεταμορφωμένα Ανω-Περμικά έως Ιουρασικά ηφαιστειοκλαστικά και Ανω-Τριαδικά ως Ιουρασικά ανθρακικά πετρώματα, από υπολείμματα οφιολιθικών λιθολογιών, Ανω-Κρητιδικούς ασβεστόλιθους και διάφορες ακολουθίες μεταμορφωμένων πετρωμάτων υψηλής θερμοκρασίας - χαμηλής πίεσης. Η τοποθέτηση της ενότητας αυτής έλαβε χώρα κατά το Ανώτερο Μειόκαινο και δημιουργήθηκε από τεκτονικά λέπη που εγκλώβισαν οφιολιθικά υπολείμματα στη βάση (τεμάχη ραδιολαριτών και σερπεντινίτες) και από Κρητιδικούς ασβεστόλιθους στην κορυφή.

Ο μειοκαινικός εφελκυσμός στην Αττικοκυκλαδική ζώνη συνοδεύτηκε από την τοποθέτηση γρανιτοειδών τύπου I και S. Τα κυκλαδικά νησιά και το Λαύριο έγιναν μέρος του μαγματικού τόξου στο Ανώτερο Μειόκαινο. Ζώνες μεταμόρφωσης επαφής που περιλαμβάνουν skarns και μεταλλοφορίες τύπου skarn αναπτύχθηκαν γύρω από διάφορα διεισδυτικά σώματα (Skarpelis, 2007).

3.2 Γεωλογία περιοχής Λαυρίου

Οι Liati et al. (2012) όσον αφορά τη γεωλογία της ΝΑ Αττικής, που αποτελεί το βορειοδυτικό τμήμα της Αττικοκυκλαδικής ζώνης διακρίνουν δύο μεγάλες τεκτονικές ενότητες: την Κατώτερη (Lower Tectonic Unit) και την Ανώτερη (Upper Tectonic Unit). Η περιοχή της Λαυρεωτικής, όπως και το Πεντελικό όρος και ο Υμηττός απαρτίζονται από πετρώματα και των δύο ενοτήτων.

Η Κατώτερη Τεκτονική Ενότητα αποτελείται κυρίως από μετακλαστικά πετρώματα με ενδιαστρώσεις μαρμάρων και σε μικρότερο βαθμό από τεκτονικά λέπη μεταγρανιτοειδών, μεταμορφωμένων υπερμαφικών πετρωμάτων και μεταβασιτών (Σχιστόλιθοι Καισαριανής), που παρεμβάλλονται ανάμεσα σε υπερμυλωνιτωμένα μάρμαρα (Ανώτερο και Κατώτερο). Οι πρωτόλιθοι αυτών χρονολογούνται ως Τριαδικοί. Χαρακτηρίζεται από ένα HP-LT μεταμορφικό επεισόδιο κατά το Κατώτερο Μειόκαινο.

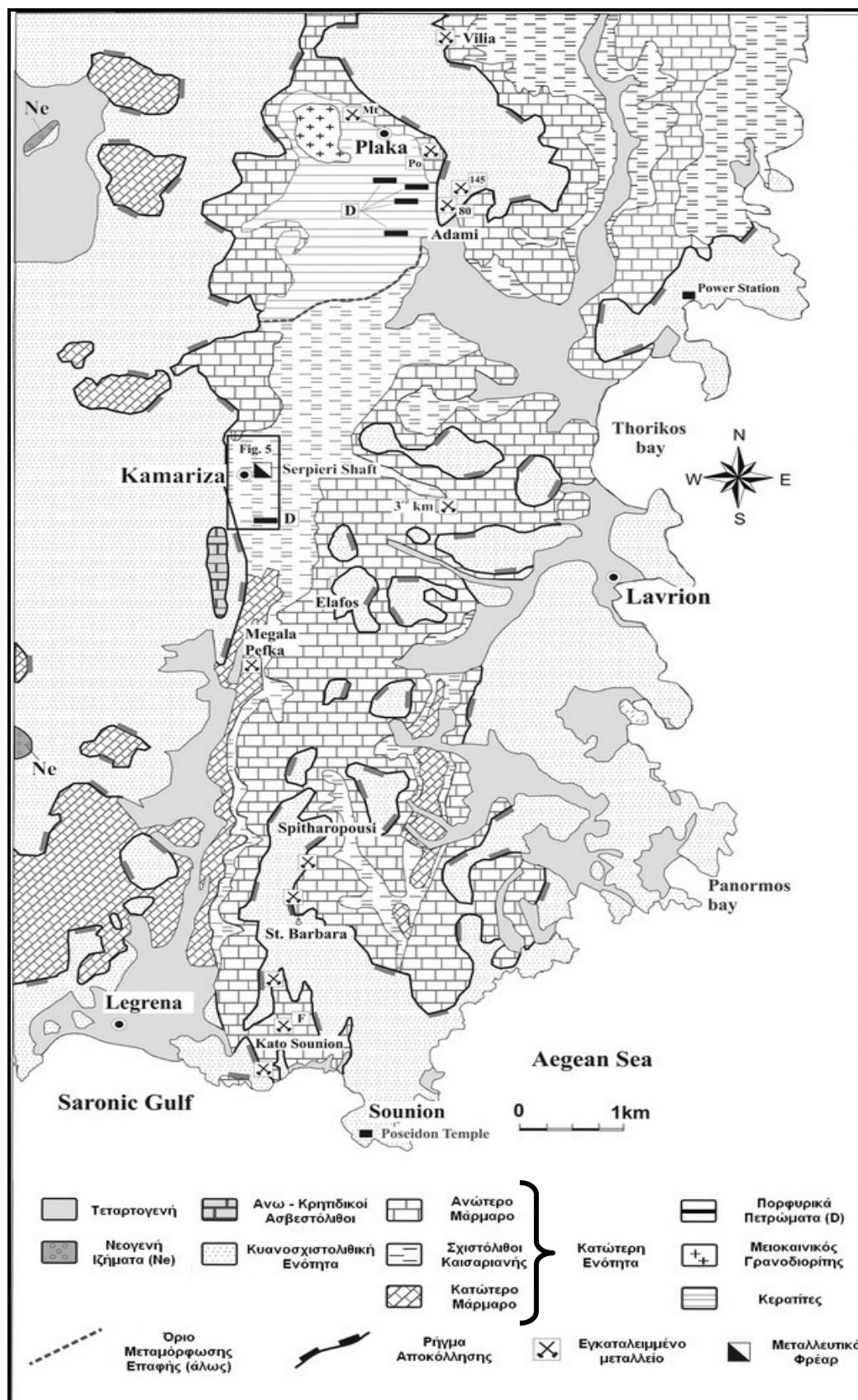
Η Ανώτερη Τεκτονική ενότητα (κάλυμμα φυλλιτών ή Νεοελληνικό κάλυμμα) αποτελείται από HP-LT μεταπηλίτες και μεταγαμμίτες με μικρές παρεμβολές ανθρακικών πετρωμάτων και κυανοσχιστολιθικών μεταβασιτών με ανάδρομη μεταμόρφωση προς πρασινοσχιστόλιθους. Το HP-LT μεταμορφικό επεισόδιο θεωρείται Ηωκαινικής ηλικίας, ενώ η ανάδρομη φάση είναι ηλικίας Ολιγοκαίνου-Μειοκαίνου (Altherr et al., 1982).

Οι Ανωκρητιδικοί ασβεστόλιθοι μοιάζουν στρωματογραφικά με τα αντίστοιχα ανθρακικά της Ενότητας Ανατολικής Ελλάδας (Υποπελαγονική¹) και υπέρκεινται τεκτονικά της Ανώτερης Τεκτονικής ενότητας, όπως συμβαίνει και με εμφανίσεις λιμναίων και υφάλμυρων νεογενών αποθέσεων (Skarpelis, 2007).

1 Υποπελαγονική Ενότητα: Μη μεταμορφωμένη ενότητα που συνίσταται από Άνω Παλαιοζωικά έως Κάτω Τριτογενή ιζηματογενή πετρώματα και λιθολογίες οφιολίθων (βασικά ηφαιστειακά, σερπεντινίτες, πυριτιόλιθοι) ηλικίας Ιουρασικού.

Οι δύο ενότητες (Κατώτερη και Ανώτερη) διαχωρίζονται με ένα ρήγμα αποκόλλησης. Υποστηρίζεται ότι το συγκεκριμένο δραστηριοποιήθηκε μεταξύ 11.9 και τουλάχιστον 8.3 εκατομμυρίων ετών (Liati et al, 2009). Τα ρήγματα αποκόλλησης στις Κυκλάδες επίσης δραστηριοποιήθηκαν εκείνο το χρονικό διάστημα. Το εκτεταμένο εφελκυστικό γεγονός (αποκολλήσεις) σε σχετικά μικρά βάθη είχε ως αποτέλεσμα την τεκτονική υπέρθεση της Ανώτερης Ενότητας πάνω από την Κατώτερη.

Όσον αφορά τα πυριγενή πετρώματα του Λαυρίου αυτά συνιστούν τις βορειοδυτικές εμφανίσεις των γρανιτοειδών διεισδύσεων της Αττικοκυκλαδικής ζώνης, που τοποθετήθηκαν κατά το Μειοκαινικό εφελκυστικό καθεστώς (Skarpelis et al., 2008; Liati et al., 2009). Η γεωλογία του Λαυρίου απεικονίζεται στο γεωλογικό χάρτη της Εικόνας 3.1.



Εικόνα 3.1: Γεωλογικός χάρτης της περιοχής της Λαυρεωτικής Χερσονήσου (Skarpelis, 2007)

Μεταλλοφορία Λαυρίου

Το απλουστευμένο μοντέλο γένεσης που πρότειναν οι [Marinos and Petrascheck \(1956\)](#) αποτέλεσε μια βάση για τη σύγχρονη ερμηνεία των διάφορων ξεχωριστών τύπων μεταλλοφορίας που λαμβάνουν χώρα σε όλη την έκταση της Λαυρεωτικής. Οι συγκεκριμένοι ερευνητές έδωσαν μεγάλη σημασία στην παρουσία μεταλλοφορίας σε συγκεκριμένες επαφές και με αυτό τον τρόπο έκαναν τη βασική τους διάκριση.

Η πρώτη (I) ορίζεται από το ρήγμα αποκόλλησης μεταξύ της Κατώτερης Τεκτονικής Ενότητας και της Ανώτερης, ενώ η δεύτερη (II), ανάμεσα στο Ανώτερο μάρμαρο και τους Σχιστόλιθους Καισαριανής.

Στις επαφές I και II το μετάλλευμα αναπτύσσεται με τη μορφή φλεβιδίων και όπου η πυκνότητα αυτών αυξάνει λόγω έντονης μεταλλοφορίας, αυτά συγχωνεύονται και μετασωμάτωνουν το μάρμαρο. Με αυτό τον τρόπο διαμορφώνονται μεγαλύτερα μεταλλοφόρα σώματα τα οποία αποκτούν μορφή στρωματοειδή (manto), ταινιωτή ή φακοειδή με ασαφές περίγραμμα. Οι σακοειδείς ή χοανοειδείς αποφύσεις του μεταλλεύματος που παρατηρούνται σε διάκενα ρωγμών ή κατατμήσεων των μαρμάρων καθώς και σε καρστικές κοιλότητες αυτών, οφείλουν τη δημιουργία τους στην επιγενετική δράση των διαλυμάτων λόγω των κατεισδύοντων όξινων νερών ([Skarpelis and Argyraki, 2009](#)).

Η τρίτη επαφή (III) εντοπίζεται μεταξύ του Κατώτερου Μαρμάρου και των Σχιστολίθων Καισαριανής της Κατώτερης Τεκτονικής Ενότητας. Περιλαμβάνονται οι μεταλλοφορίες που παρατηρούνται εντός των εν λόγω λιθολογιών.

Τέλος, μεταλλοφορία παρατηρείται λίγο πάνω από το Ανώτερο Μάρμαρο δηλαδή στα τεκτονικά λέπη των πρασινοσχιστολίθων και των ανθρακικών σχηματισμών κοντά στη βάση της επωθημένης Ανώτερης Τεκτονικής ενότητας, κατά μήκος του ρήγματος αποκόλλησης.

Η πρωτογενής αλλά και η δευτερογενής μεταλλοφορία όπως και τα σύνδρομα ορυκτά αυτών υπέστησαν σημαντική εκμετάλλευση. Μεταλλικά ορυκτά απαντώνται όμως και εντός των πετρωμάτων μακριά από τις επαφές αυτές χωρίς όμως να σχηματίζουν κατά κανόνα οικονομικές συγκεντρώσεις. Η ανάπτυξη μεταλλοφόρων σωμάτων κατά την κυρίαρχη σχιστότητα του υπερμυλονιτωμένου μαρμάρου δίνει

την εντύπωση στρωματέγκλειστου μεταλλεύματος τύπου manto, ενώ απαντάται και διάσπαρτης μορφής μεταλλοφορία ιδιαίτερα γαληνίτη (Marinos and Petrascheck, 1956; Skarpelis, 2007).

Το σύγχρονο μοντέλο μεταλλογένεσης που έχει προταθεί (Skarpelis, 2007) περιλαμβάνει τρεις κύριες κατηγορίες κοιτασμάτων: α) τα κοιτάσματα τύπου skarn, β) τα κοιτάσματα συμπαγών θειούχων που δεν ανήκουν στο σύστημα του skarn και γ) τα υπεργενετικά κοιτάσματα (Skarpelis, 2004, 2007; Skarpelis and Argyraki, 2009).

A. Μεταλλοφορία τύπου Skarn

Οι ασβεστοπυριτικοί κερατίτες και τα Ca-skarns εμφανίζονται μέσα στην άλω της μεταμόρφωσης επαφής που δημιουργήθηκε από τα διεισδυτικά πλουτώνια πυριγενή σώματα (χαλαζιο-σηνιτικοί έως γρανιτικοί πορφύρες και γρανοδιορίτες) κατά το Μειόκαινο. Το κοιτάσμα του skarn αναπτύσσεται μέσα στο Ανώτερο μάρμαρο και χαρακτηρίζεται από μεταλλοφορία συμπαγούς στρωματέγκλειστου μαγνητίτη και πυρροτίτη. Η μεταλλοφορία (στάδιο ανάδρομης εξαλλοίωσης) χαρακτηρίζεται από θειούχα βασικών μετάλλων Pb-Zn-Ag και Ag-πλούσια θειοάλατα. Όσο μεγαλώνει η απόσταση από τον γρανοδιορίτη τόσο αυξάνεται η συγκέντρωση των θειούχων και τόσο μειώνεται αυτή των ασβεστοπυριτικών σύνδρομων ορυκτών. Στο Ανώτερο μάρμαρο παρατηρούνται φλεβίδια με θειούχα βασικών μετάλλων που τερματίζουν όμως στο ρήγμα αποκόλλησης. Τέλος, οι υπερκείμενοι κυανοσχιστόλιθοι δεν έχουν επηρεαστεί ούτε από τη μεταμόρφωση επαφής αλλά ούτε και από τα υδροθερμικά ρευστά που έδωσαν γένεση στα θειούχα (Skarpelis, 2007).

B. Μεταλλοφορία συμπαγών θειούχων (non-skarn massive sulfide ores)

Σύμφωνα με τον Skarpelis (2007) διακρίνονται δύο τύποι μεταλλοφόρων σωμάτων συμπαγών θειούχων, που δεν ανήκουν στα skarns: τα τύπου manto και τα φλεβικά. Τα πρώτα εμφανίζονται σαν συμπαγή σώματα αντικατάστασης μέσα στα μάρμαρα με το πάχος τους να κυμαίνεται από μερικά εκατοστά έως μερικά μέτρα. Τα περισσότερα μεταλλοφόρα σώματα Pb-Zn-Ag έχουν τα τυπικά χαρακτηριστικά των κοιτασμάτων τύπου manto. Η εξαλλοίωση των πετρωμάτων χαρακτηρίζεται κυρίως από την απόθεση ανθρακικών ορυκτών (ασβεστίτης, Mg-ασβεστίτης, σιδηρίτης και λιγότερο ανκερίτης). Αυτά τα μεταλλοφόρα σώματα έχουν πινακοειδή έως φυλλοειδή

μορφή, ενώ παρατηρούνται κυρίως μέσα στα μάρμαρα σύμφωνα ή περίπου εγκάρσια στη μυλονιτική φύλλωση. Παρουσιάζονται σαν φακοί, σαν στρώματα προσανατολισμένα παράλληλα προς το επίπεδο φύλλωσης, κατά μήκος ζωνών διάτμησης των μαρμάρων ή κοντά/πάνω στη διατμητική επαφή με τους υπερκείμενους σχιστόλιθους της Καισαριανής. Ο τρόπος εμφάνισής τους υποδεικνύει ότι η απόθεση από τα υδροθερμικά ρευστά έγινε κυρίως κατά το μεταβατικό στάδιο πλαστικής-εύθραυστης παραμόρφωσης των φιλοξενούντων πετρωμάτων. Μεταλλοφόρα σώματα σε σχήμα καμινάδας (chimney-like) είναι πολύ σπάνια. Πιθανώς αναπτύχθηκαν κατά το στάδιο της εύθραυστης παραμόρφωσης των φιλοξενούντων πετρωμάτων.

Μεταλλοφόρα σώματα παρατηρούνται επίσης και κατά μήκος του ρήγματος αποκόλλησης όπου η μεταλλοφορία βρίσκεται κυρίως σε θραυσιγενείς δομές μέσα στα ανθρακικά στρώματα του ανώτερου τεμάχους (Καμάριζα, Έλαφος, Σπιθαροπούσι, Αγ. Βαρβάρα, Κάτω Σούνιο) ή μέσα στο Ανώτερο μάρμαρο κοντά στο ρήγμα αποκόλλησης. Τα κοιτάσματα εμφανίζονται σαν σώματα αντικατάστασης, stockworks, ή μικρές φλέβες. Τα stockworks του χαλαζία και του φθορίτη υπάρχουν σε διακλάσεις κάθετα στο ρήγμα αποκόλλησης.

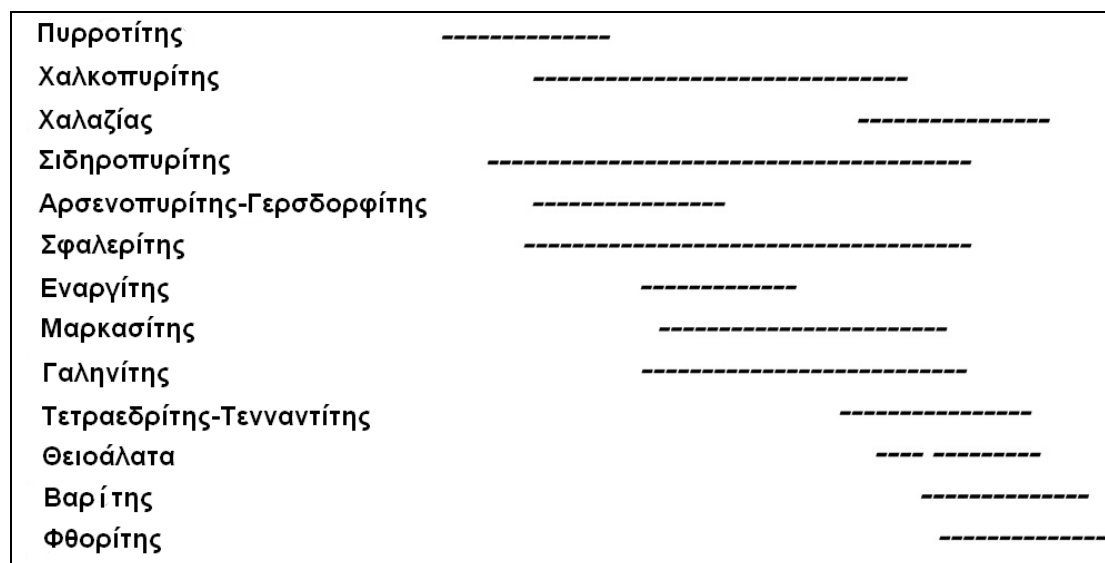
Το φλεβικό μετάλλευμα (Φιλόνι 80) της Πλάκας Λαυρίου είναι πλούσιο σε Ag και η θειούχος μεταλλοφορία φιλοξενείται σε κερατίτες μέσα στην άλω μεταμόρφωσης επαφής. Οι κερατίτες είναι υδροθερμικά εξαλλοιωμένοι, γεγονός που αποδεικνύει τη δημιουργία των φλεβών μετά την μεταμόρφωση επαφής. Ο καολινίτης είναι το κύριο αργλικό ορυκτό και είναι δείκτης της αργλικής εξαλλοίωσης. Η μεταλλοφορία έχει ένα συνολικό πάχος μερικών εκατοστών και ελέγχεται από ένα κανονικό ρήγμα μεγάλης κλίσης που συνδέεται με το Ανω-Μειοκαινικό εφελκυστικό πεδίο τάσεων.

3.3 Ορυκτολογία - Υπεργενετικές αλλοιώσεις - Χημισμός

Ορυκτολογία

Η θειούχος μεταλλοφορία χαρακτηρίζεται από την παραγένεση “Σιδηροπυρίτης + Σφαλερίτης + Γαληνίτης” ενώ υπάρχουν και χαλκοπυρίτης, βορνίτης, αρσеноπυρίτης και πλήθος θειοαλάτων (Skarpelis, 2007). Τα σύνδρομα ορυκτά της πρωτογενούς μεταλλοφορίας είναι φθορίτης, βαρίτης, χαλαζίας, ασβεστίτης, ανκερίτης, Fe-ούχος ροδοχρωσίτης, σιδηρίτης όπως επίσης αργιλικά ορυκτά και αλλοφανής. Απαντώνται επίσης As-ούχα και Sb-ούχα ορυκτά όπως τετραεδρίτης, βουλανζερίτης, γερσορφοίτης (Skarpelis, 2007).

Η παραγενετική ακολουθία όπως την ερμηνεύουν οι Bonsall et al. (2007) ξεκινά με τα ορυκτά που συνδέονται με την μεταλλοφορία τύπου skarn (στάδιο 1), η οποία αποτελείται από ανδραδίτη, πλαγιόκλαστο, σκαπόλιθο και μαγνητίτη, τα οποία ακολουθήθηκαν από ασβεστίτη, επίδοτο, σεελίτη, χλωρίτη, αιματίτη, ακτινόλιθο και θειούχα (σιδηροπυρίτης, πυρροτίτης, μαρκασίτης, χαλκοπυρίτης, αρσеноπυρίτης, σφαλερίτης, γαληνίτης). Κατά το 2^ο στάδιο θέτουν ως αρχικά ορυκτά τα εξής: χαλαζία, σιδηροπυρίτη, πυρροτίτη, αρσеноπυρίτη. Τα τελευταία διαδέχτηκαν ο ασβεστίτης, χαλκοπυρίτης, σφαλερίτης, γαληνίτης, στιμπνίτης, γερσορφοίτης, εναργίτης, κοβελλίνης, τετραεδρίτης. Ο φθορίτης, ο σιδηρίτης και ο βαρίτης σχηματίστηκαν τελευταία κατά την παραγενετική ακολουθία μαζί με θειούχα βασικών μετάλλων. Ο Skarpelis (2007) δίνει μια εικόνα της παραγενετικής ακολουθίας στη μεταλλοφορία τύπου manto βασισμένος στις ιστολογικές σχέσεις των ορυκτών. Ο πυρροτίτης θεωρείται ως το πρώτο ορυκτό που δημιουργήθηκε, ενώ η απόθεση του σιδηροπυρίτη έλαβε χώρα νωρίς και καθ’ όλη την μετέπειτα εξέλιξη της μεταλλοφορίας, ακολουθούμενος από αρσеноπυρίτη, σφαλερίτη, χαλκοπυρίτη, γκρηνοκίτη, γαληνίτη και θειοάλατα. Η απόθεση των ορυκτών με Ag έλαβε χώρα αργά στην ακολουθία. Οι φθορίτης και βαρίτης θεωρούνται επίσης ότι είναι από τα τελευταία ορυκτά που σχηματίστηκαν, όπως συμβαίνει και για τον χαλαζία. Οι δομές υποδεικνύουν ότι ο αυτοφυής άργυρος, η σανδαράχη και ο αντιμονίτης δημιουργήθηκαν αργά στην ακολουθία. Η εικόνα 3.2 δείχνει χαρακτηριστικά την πορεία ορυκτογένεσης.



Εικόνα 3.2: Παραγενετική ακολουθία της μεταλλοφορίας τύπου *mantle* (Skarpelis, 2007).

Υπεργενετικές αλλοιώσεις του θειούχου μεταλλεύματος

Η ανάδυση της Αττικο-κυκλαδικής ενότητας, η προοδευτική διάβρωση του ανάγλυφου και η ακόλουθη αποσάθρωση της πρωτογενούς μεταλλοφορίας, έδωσαν γένεση σε αθροίσματα υπεργενετικών ορυκτών. Έτσι διακρίνονται δύο τύποι υπεργενετικής μεταλλοφορίας:

α) Τα συμπαγή θειούχα μεταλλεύματα του Λαυρίου είναι εντόνως οξειδωμένα δημιουργώντας *gossans*. Αυτά είναι ορυκτολογικά και χημικά περίπλοκα και εξαρτώνται από την πρωτογενή μεταλλοφορία, το βαθμό οξείδωσης και την έκπλυση των μετάλλων καθώς και από τις τοπικές υδρολογικές συνθήκες. Το βάθος του μετώπου οξείδωσης πρέπει να είναι μεγαλύτερο από 300 m, ενώ τα τυπικά σιδηρούχα *gossans* απαντούν κοντά ή πάνω στην επιφάνεια. Αποτελούνται από ένα μεγάλο αριθμό δευτερογενών, ιδιόμορφων έως υπιδιόμορφων, αδρόκοκκων ως μεσόκοκκων ορυκτών που αναπτύσσονται σε ανοιχτούς χώρους. Τα υπεργενετικά ορυκτά που έχουν αναγνωρισθεί στην ευρύτερη περιοχή του Λαυρίου είναι άνω των 400. Μπορούν να αναγνωρισθούν υδροξείδια, οξείδια, αυτοφυή μέταλλα, θειικά, αρσενικά, ανθρακικά, φωσφορικά και σπανίως βαναδικά. Σαν δομές αναγνωρίζονται οι κολλοειδείς, οι συμπαγείς, οι πορώδεις και οι μορφής ώχρας (Skarpelis, 2004). Η ύπαρξη του *gossan* σε όλα τα επίπεδα των μεταλλείων στο Λαύριο και ιδιαίτερα στην Καμάριζα είναι αισθητή. Το τυπικό Fe-πλούσιο *gossan* βρίσκεται πάνω και κοντά στην επιφάνεια σαν προϊόν οξείδωσης των συμπαγών

θειούχων μεταλλευμάτων στο ρήγμα αποκόλλησης. Τρία ορυκτά, ο φθορίτης, ο βαρίτης και ο χαλαζίας παραμένουν σαν ανθεκτικά ορυκτά. Η κυρίαρχη υπεργενετική αλλοίωση των θειούχων ορυκτών έχει ως εξής: Ο σιδηροπυρίτης και ο πυρροτίτης αντικαθίστανται από γιαιοσίτη και γκαιτίτη. Ο κερουσίτης, ο ανγκλεσίτης και ο πλουμπογιοροσίτης είναι τα κύρια προϊόντα αποσάθρωσης του γαληνίτη. Ο σφαλερίτης μετατράπηκε σε σμιθσονίτη, ημιμορφίτη και υδροζινκίτη, μαζί με ετερολίτη και γκαιτίτη. Ο χαλκοπυρίτης και ο εναργίτης αντικαθίστανται κυρίως από χαλκοσύνη, γκαιτίτη, κοβελλίτη, υδροξυανθρακικά του Cu, κυπρίτη, αυτοφυή Cu και αρσενικά του Cu. Η οξείδωση του αρσενόπυρίτη έχει σαν αποτέλεσμα την απόθεση των σκοροδίτη, γκαιτίτη, μιμετίτη, και αγνώστων ένυδρων αρσενικών του Fe ενώ ο γερσορφίτης αντικαθίσταται κυρίως από αναβεργίτη (Skarpelis and Argyraki, 2009). Οι Paradis and Simandl (2010) χρησιμοποιώντας παραδείγματα από κοιτάσματα αντίστοιχα του Λαυρίου θέτουν την αρχική ορυκτολογική παραγένεση, τις εξαλλοιώσεις που συμβαίνουν και την ορυκτολογία κατά την αποσάθρωση. Στην κύρια και δευτερεύουσα ορυκτολογία επισημαίνουν τα εξής ορυκτά: σμιθσονίτης, ημιμορφίτης, υδροζινκίτης, κερουσίτης, ανγκλεσίτης, λιθάργυρος, πυρομορφίτης, μιμετίτης και πλουμπογιοροσίτης καθώς και πλήθος δευτερευόντων ορυκτών που οι Wendel and Rieck (1999) αναφέρουν σε μια πλήρη κατάταξη κατά θέσεις για τα ορυκτά του Λαυρίου. Σαν σύνδρομα ορυκτά αναγνωρίζουν τα ανθρακικά, αιματίτη, γκαιτίτη, οξυδροξείδια του Fe, γύψο και λιγότερο χαλαζία. Όσον αφορά την ορυκτολογική αλλοίωση αυτή μπορεί να εμπεριέχει πυριτίωση και σπανιότερα σχηματισμό δευτερογενούς βαρίτη, σαν αποτέλεσμα της εξαλλοίωσης και της διάλυσης των αστρίων. Τέλος, η οξείδωση των θειούχων ορυκτών δημιουργεί τη μη θειούχο μεταλλοφορία ή παραγένεση καθώς η πολυκυκλική οξείδωση και έκπλυση μπορεί να επηρεάσει ακόμα και την πρότερη αντικατάσταση των τοιχωμάτων. Τέτοια σώματα μπορούν βαθμιαία να μετατραπούν σε πορώδη καστανόχρωμο έως κοκκινόχρωμο σμιθσονίτη με ενδοανάπτυξη ημιμορφίτη. Η περαιτέρω έκπλυση μπορεί να καταλήξει σε ένα άθροισμα ημιμορφίτη, αιματίτη ή/και γκαιτίτη. Αναλυτικά, ο κατάλογος των ορυκτών που ανήκουν στην κατηγορία αυτή και έχουν βρεθεί στο Λαύριο παρουσιάζεται στον πίνακα 3.1.

Πίνακας 3.1: Ορυκτά που έχουν αναγνωρισθεί σε δείγματα του gossan (Skarpelis and Argyraki, 2009)

Οξείδια		Ανθρακικά και Υδροξυανθρακικά	
Αιματίτης	Fe ₂ O ₃	Κερουσίτης	PbCO ₃
Κυπρίτης	Cu ₂ O	Σμιθσονίτης	ZnCO ₃
Βισμίτης	Bi ₂ O ₃	Αραγωνίτης	CaCO ₃
Πυρολουσίτης	MnO ₂	Ανκερίτης	Ca(Mg,Fe ²⁺ ,Mn)(CO ₃) ₂
Υδροξείδια		Αζουρίτης	Cu ₃ (CO ₃) ₂ (OH) ₂
Γκαιτίτης	α-FeOOH	Μαλαχίτης	Cu ₂ (CO ₃)(OH) ₂
Ψιλομέλανας	Ba(Mn ²⁺ Mn ⁴⁺) ₈ O ₁₆ (OH) ₄	Ροζαζίτης	(Cu,Zn) ₂ (CO ₃)(OH) ₂
Θειικά		Υδροζινκίτης	Zn ₃ (CO ₃) ₂ (OH) ₆
Γύψος	CaSO ₄ ·2H ₂ O	Βισμουτίτης	(BiO) ₂ CO ₃
Ανγκλεσίτης	PbSO ₄	Αρσενικά	
Εγμοίτης	MgSO ₄ ·7H ₂ O	Αδαμίτης	Zn ₂ AsO ₄ (OH)
Εξαυδρίτης	MgSO ₄ ·6H ₂ O	Ολιβενίτης	Cu ₂ AsO ₄ OH
Κυανοτριχίτης	Cu ₄ Al ₂ SO ₄ (OH) ₁₂ ·2H ₂ O	Μιμετίτης	Pb ₅ (AsO ₄) ₃ Cl
Χαλκανθίτης	CuSO ₄ ·5H ₂ O	Σκοροδίτης	Fe ³⁺ AsO ₄ ·2H ₂ O
Μπροσαντίτης	Cu ₄ SO ₄ (OH) ₆	Μαγγαναρσίτης‡	Mn ²⁺ ₃ AsO ₄ (OH) ₄
Κοπιαπίτης	Fe ²⁺ Fe ³⁺ ₄ (SO ₄) ₆ (OH) ₂ ·20H ₂ O	Φωσφορικά	
Γιαροσίτης	KFe ³⁺ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	Μονετίτης ‡	CaHPO ₄
Πλουμπογιαροσίτης	PbFe ³⁺ ₆ (SO ₄) ₄ (OH) ₁₂	Χαλκοσιδηρίτης‡	CuFe ³⁺ ₆ (PO ₄) ₄ (OH) ₈ ·4H ₂ O
Μπεουδαντίτης	PbFe ₃ AsO ₄ SO ₄ (OH) ₆	Χλωριούχα	
Σερπιερίτης	Ca(Cu,Zn) ₄ (SO ₄) ₂ (OH) ₆ ·3H ₂ O	Σοφίτης ‡	Zn ₂ (SeO ₃)Cl ₂
Ταμαρουγγίτης	NaAl(SO ₄) ₂ ·6H ₂ O	Ποριτικά	
Μελαντερίτης	FeSO ₄ ·7H ₂ O	Χρυσόκολλα	(Cu,Al) ₂ H ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄ ·nH ₂ O
Ντεβιλίνης	CaCu ₄ (SO ₄) ₂ (OH) ₆ ·3H ₂ O	Ημιμορφίτης	Zn ₄ Si ₂ O ₇ (OH) ₂ ·H ₂ O
Κτενασίτης	(Cu,Zn) ₅ (SO ₄) ₂ (OH) ₆ ·6H ₂ O	Αυτοφυή Μέταλλα	
Ροσίτης ‡	AlSO ₄ (OH, F)·5H ₂ O	Άργυρος	Ag
Μουρχουσειίτης ‡	(Co,Ni,Mn)SO ₄ ·6H ₂ O	Βισμούθιο	Bi
Περεταίτης ‡	CaSb ₄ O ₄ (OH) ₂ (SO ₄) ₂ ·2H ₂ O	Χρυσός	Au
Καδεμίτης ‡	AlSO ₄ F·5H ₂ O	‡ Αναγνωρίστηκαν στο Λαύριο για πρώτη φορά	
Μπιεπερίτης ‡	CoSO ₄ ·7H ₂ O		

β) Η δεύτερη κατηγορία υπεργενετικής μεταλλοφορίας είναι οι μορφολογικοί τύποι μεταλλοφόρων σωμάτων δευτερογενούς αντικατάστασης που διακρίνονται σε ασκοειδή και μορφής πυραμίδας. Τα πρώτα βρίσκονται σε γειτνίαση με τα υπολειμματικά θειούχα μεταλλοφόρα σώματα ή με τα gossans τους ενώ τα δεύτερα βρίσκονται απομακρυσμένα και μοιάζουν με ανεστραμμένες τετράπλευρες πυραμίδες, εξαιτίας της βαθμιαίας λέπτυνσης των μεταλλοφόρων σωμάτων προς το βάθος. Τα οξείδια και υδροξείδια του Fe καθώς και οι σμιθσονίτες είναι αποτιθέμενα ομοίως προς τα τοιχώματα των μεταλλοφόρων σωμάτων, αναδεικνύοντας τη συνεχή διάλυση των μαρμάρων, την ανάπτυξη κοιλοτήτων και την πλήρωση ανοιχτών χώρων

από δευτερογενή ορυκτά (Skarpelis, 2004). Οι Boni and Large (2003) έχουν ορίσει κατηγορίες ανάλογα με το γεωχημικό και ορυκτολογικό περιβάλλον του κοιτάσματος. Το Λαύριο ανήκει στην ομάδα I αφού κυριαρχείται από ένα περιβάλλον αντικατάστασης ανθρακικών. Παρατηρείται επίσης ρυθμική και συγκεντρική ζώνωση με βοτρυοειδείς δομές. Οι δευτερογενείς τύποι ορυκτολογικά αποτελούνται κυρίως από γκαιίτη, αιματίτη, σμιθσονίτη και γύψο και λιγότερο από ένυδρα αρσενικά, φωσφορικά, θειικά και ανθρακικά ορυκτά. Ανκερίτης και λιγότερο σιδηρίτης σχηματίστηκαν στα τοιχώματα των κοιλοτήτων. Αναλυτικά, ο κατάλογος των ορυκτών που ανήκουν στην κατηγορία αυτή και έχουν βρεθεί στο Λαύριο παρουσιάζεται στον πίνακα 3.2.

Πίνακας 3.2: Ορυκτά που έχουν αναγνωρισθεί στα μη-θειούχα υπεργενετικά μεταλλοφόρα σώματα (Skarpelis and Argyraki, 2009)			
Οξείδια		Ανθρακικά και Υδροξυανθρακικά	
Αιματίτης	Fe ₂ O ₃	Σμιθσονίτης	ZnCO ₃
Ετερολίτης	ZnMn ₂ O ₄	Αζουρίτης	Cu ₃ (CO ₃) ₂ (OH) ₂
Κοροναδίτης	PbMn ₈ O ₁₆	Μαλαχίτης	Cu ₂ (CO ₃)(OH) ₂
Υδροξείδια		Υδροζινκίτης	Zn ₅ (CO ₃) ₂ (OH) ₆
Γκαιίτης	α-FeOOH	Ένυδρα Αρσενικά	
Νορντστραντίτης	Al(OH) ₃	Αδαμίτης	Zn ₂ AsO ₄ (OH)
Υδροετερολίτης	Zn ₂ Mn ₄ O ₈ ·H ₂ O	Ολιβενίτης	Cu ₂ AsO ₄ OH
Θειικά		Κενεβιζίτης	Cu ₂ Fe ³⁺ ₂ (AsO ₄) ₂ (OH) ₄ ·H ₂ O
Γύψος	CaSO ₄ ·2H ₂ O	Κλινόκλαστο	Cu ₃ AsO ₄ (OH) ₃
Αγκλεσίτης	PbSO ₄	Πικροφαρμακολίτης	Ca ₄ Mg(AsO ₃ OH) ₂ (AsO ₄) ₂ ·11H ₂ O
Εψομίτης	MgSO ₄ ·7H ₂ O	Μαγγαναρσίτης ‡	Mn ²⁺ ₃ As ₂ O ₄ (OH) ₄
Ταμαρουγγίτης	NaAl(SO ₄) ₂ ·6H ₂ O	Φωσφορικά	
Αντλερίτης	Cu ₃ SO ₄ (OH) ₄	Μονετίτης ‡	CaHPO ₄
Κυανοχρωίτης	K ₂ Cu(SO ₄) ₂ ·6H ₂ O	Χαλκοσιδηρίτης ‡	CuFe ³⁺ ₆ (PO ₄) ₄ (OH) ₈ ·4H ₂ O
Απλοουίτης	(Co,Mn,Ni)SO ₄ ·4H ₂ O	Ψευδομαλαχίτης	Cu ₅ (PO ₄) ₂ (OH) ₄
Κτενασίτης	(Cu,Zn) ₅ (SO ₄) ₂ (OH) ₆ ·6H ₂ O	Πυριτικά	
Μουρχουσείτης ‡	(Co,Ni,Mn)SO ₄ ·6H ₂ O	Ημιμορφίτης	Zn ₄ Si ₂ O ₇ (OH) ₂ ·H ₂ O
Περεταίτης ‡	CaSb ₄ O ₄ (OH) ₂ (SO ₄) ₂ ·2H ₂ O	‡ Αναγνωρίστηκαν στο Λαύριο για πρώτη φορά	
Μπιεπερίτης ‡	CoSO ₄ ·7H ₂ O		
Μπεουδανίτης	PbFe ₃ AsO ₄ SO ₄ (OH) ₆		

Χημισμός - Γεωχημικές διασπορές μετάλλων

Στο συγκεκριμένο τμήμα της εργασίας γίνεται λόγος για την ορυκτολογία και τον αντίστοιχο χημισμό στο περιβαλλοντικό πλαίσιο που εστιάζει η παρούσα. Ο Skarpelis (2007) με μικροαναλύσεις υπογενετικών ορυκτών κατέληξε στα εξής:

Ο Σιδηροπυρίτης περιέχει As σε σημαντικό ποσοστό και με μέση συγκέντρωση 0.64% κ.β.. Το τελευταίο έχει αρνητική γεωχημική συσχέτιση με το S,

ενώ ο Fe είναι αρκετά σταθερός. Είναι πιθανό ότι το As ήταν ενσωματωμένο σε ένα μετασταθές στερεό διάλυμα στις θέσεις του S ή σαν ένα μη στοιχειομετρικό στοιχείο.

Ο Σφαλερίτης, σχεδόν σε όλα τα μεταλλοφόρα σώματα είναι της υψηλής σε Fe ποικιλίας, αυτής του μαρματίτη. Το Cd κατανέμεται ανομοιόμορφα με εύρος 0.20 έως 0.58% κ.β., ενώ ο Cu ανιχνεύθηκε σε ελάχιστες ποσότητες (0.08% κ.β.).

Ο Αρσеноπυρίτης δεν έχει αξιοσημείωτες συγκεντρώσεις σε άλλα στοιχεία πέραν των Fe, As και S. Η συνολική συγκέντρωση των Ni, Co και Sb δεν ξεπερνούν το 0.01% κ.β.. Το As και το S έχουν καλή αρνητική γεωχημική συσχέτιση, ενώ σαν χημική σύσταση έχουν μεγάλο εύρος (29.2 έως 36.5 at.% για το As και 31.6 έως 37.1 at.% για το S).

Ο Γαληνίτης περιέχει σαν μέγιστες συγκεντρώσεις 0.5 at.% Ag, 2.33 at.% Bi και 0.22 at.% Sb. Ποσοστά μεγαλύτερα των 2.5% κ.β. για το Sb οφείλονται σε προσμίξεις ορυκτών που φέρουν αυτό το στοιχείο.

Όσον αφορά τα υπεργενετικά ορυκτά οι [Skarpelis and Argyraki \(2009\)](#) σχετικά με το χημισμό τονίζουν κυρίως την ανακατανομή των στοιχείων σε σχέση με τα υπογενετικά θειούχα μεταλλοφόρα σώματα. Η δημιουργία του gossan στο Λαύριο είχε σαν αποτέλεσμα την απελευθέρωση κύριων στοιχείων και ιχνοστοιχείων από τα αρχικά θειούχα και την κινητοποίησή τους σε διαφορετική κλίμακα.

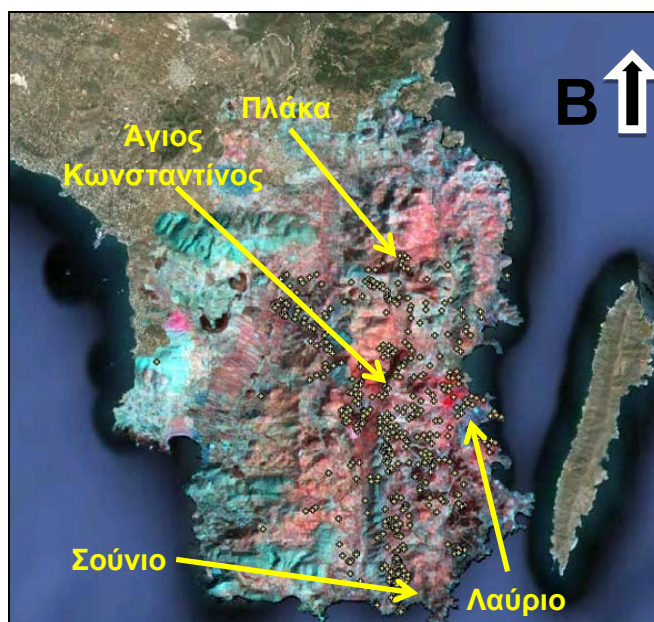
Ξεκινώντας με τον Pb, το πλούσιο περιεχόμενό του στο υπογενές περιβάλλον δείχνει να εξασθενεί υπεργενώς. Αυτό συμβαίνει γιατί κατά τη διαδικασία της οξείδωσης, παραμένει σαν ανγκλεσίτης ή κερουσσίτης, ενώ παράλληλα εισέρχεται στη δομή κάποιων υπεργενετικών φάσεων (πλουμπογιαροσίτης, πυρομορφίτης, μπεουδαντίτης).

Η κύρια υπογενής πηγή του Cu είναι ο χαλκοπυρίτης και τα θειοάλατα που φέρουν το εν λόγω στοιχείο, ενώ το As ελευθερώνεται από την οξείδωση του αρσеноπυρίτη, του As-πλούσιου σιδηροπυρίτη και των θειοαλάτων που φέρουν το στοιχείο. Σε συνθήκες χαμηλού pH, ο αρσеноπυρίτης οξειδώνεται γρήγορα και δημιουργεί υψηλά διαλυτές ενώσεις καθώς και Fe^{2+} και Fe^{3+} αρσενικούχα και αρσενικά ορυκτά. Η οξείδωση του σφαλερίτη οδηγεί στην απελευθέρωση Fe, Cd και Mn και σχετιζόμενα ιχνοστοιχεία όπως In, Ge και Ga. Η πρωταρχική πηγή του Cd είναι ο σφαλερίτης καθώς ο υπογενετικός γκρηνοκίτης είναι ασυνήθης. Η καλή

γεωχημική συσχέτιση μεταξύ του Zn και του Cd στις καλαμίνες υποδεικνύει την σταθεροποίηση του τελευταίου κυρίως στο σμιθσονίτη.

Γενετικά, τα υψηλά ποσοστά του σμιθσονίτη στα δευτερογενή μεταλλοφόρα σώματα δείχνουν ότι τα όξινα και πλούσια σε θεικές ρίζες νερά κατά την αλληλεπίδρασή τους με τα μάρμαρα έγιναν αλκαλικά, προκαλώντας απόθεση του Zn σαν $ZnCO_3$. Ο γκαιτίτης μπορεί να αποθεθεί και να διατηρηθεί μέσα σε ένα μεγάλο εύρος pH/Eh, κυρίως σε εύρος pH 3-6. Αν και ο γκαιτίτης μπορεί να είναι μια καλή δεξαμενή για το As, η πολύ αρνητική γεωχημική συσχέτιση των Fe και As δείχνει ότι το τελευταίο είναι δεσμευμένο σε ένυδρα αρσενικά ορυκτά του Fe, Cu και Zn. Ο ανκερίτης και ο σιδηρίτης δημιουργήθηκαν εν μέρει σαν αποτέλεσμα της αντίδρασης των Fe-πλούσιων όξινων νερών με το μάρμαρο (Skarpelis, 2004).

Οι φυσικές διεργασίες της διάβρωσης των απορριμμάτων 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. Πολλοί ερευνητές έχουν ασχοληθεί με τη διασπορά των τοξικών χημικών στοιχείων στο περιβάλλον του Λαυρίου.



Εικόνα 3.3: Χάρτης απόθεσης σωρών (Κίτρινοι κύκλοι) από την μεταλλευτική δραστηριότητα στην περιοχή (Προσαρμογή από Δημητριάδης κ.α., 2004). (Κλίμακα 1: 300.000)

Οι Δημητριάδης κ.α. (2004) στηριζόμενοι σε νομοθετημένα όρια της Βρετανικής νομοθεσίας για οικιστικές περιοχές (ICRCL, 1987), με την εφαρμογή μεθόδων τηλεπισκόπησης και με μια συστηματική δειγματοληψία, περιγράφουν τη συγκέντρωση συγκεκριμένων τοξικών στοιχείων και παραθέτουν γεωχημικούς χάρτες κατανομής αυτών στα επιφανειακά εδάφη της Λαυρεωτικής (Εικόνα 3.4) καθώς και χάρτη απόθεσης των απορριμμάτων από την μεταλλευτική και μεταλλουργική δραστηριότητα (Εικόνα 3.3).

Οι συγκεκριμένοι ερευνητές ξεκινώντας με το As, βρήκαν ότι οι τιμές του στοιχείου στα εδάφη κυμαίνονται από <5.6 έως 7066 mg/kg σε όλες τις γνωστές μεταλλοφόρες/μεταλλευτικές περιοχές της Λαυρεωτικής. Θέτοντας ως όριο τα 10 mg/kg As καταλήγουν στο συμπέρασμα ότι το 93.3 % των εδαφών της Λαυρεωτικής που ερευνήθηκαν ξεπερνούν αυτή την τιμή.

Παρόμοια κατάσταση ισχύει και για το Cd, στοιχείο του οποίου οι τιμές κυμαίνονται από <3.3 έως 233 mg/kg. Θέτοντας ως όριο τα 3 mg/kg Cd καταλήγουν στο συμπέρασμα ότι το 57.3 % των εδαφών της Λαυρεωτικής που ερευνήθηκαν ξεπερνούν αυτή την τιμή.

Όσον αφορά το Cr, οι τιμές του στοιχείου κυμαίνονται από < 0.7 έως 2575 mg/kg. Το νομοθετημένο όριο των 600 mg/kg δείχνει να υπερβαίνει μόνο το 13.6% των εδαφών της Λαυρεωτικής.

Οι τιμές του Cu κυμαίνονται από 7 έως 1397 mg/kg. Οι ερευνητές κρίνουν πως ενώ οι φυσιολογικές περιεκτικότητες των εδαφών σε Cu είναι μεταξύ 2 και 100 ppm, τα εδάφη της Λαυρεωτικής έχουν πολλαπλάσιες περιεκτικότητες των φυσιολογικών επιπέδων.

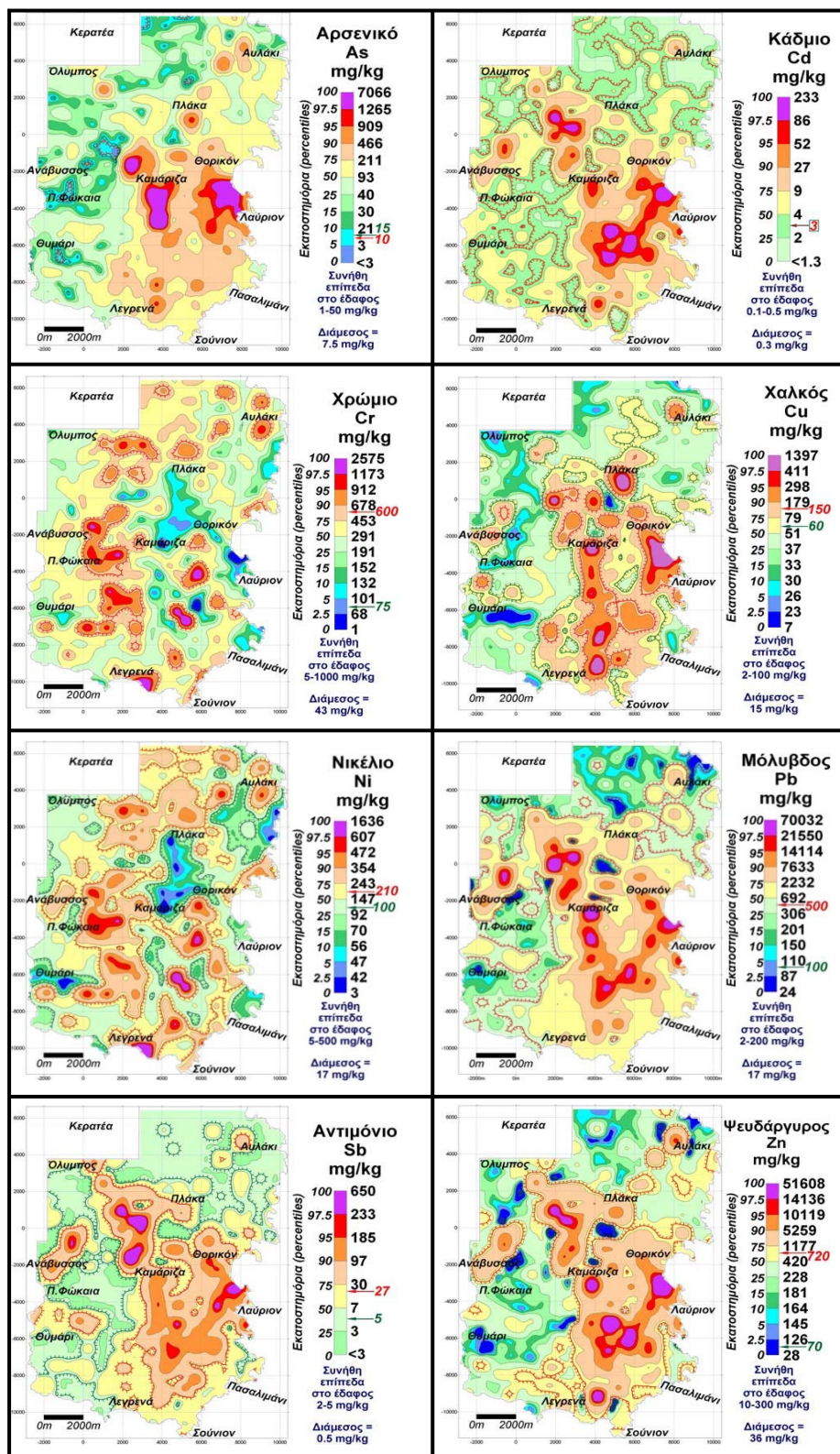
Για το Ni ισχύει ότι και για το Cr από άποψη εμφάνισης καθώς αυτά τα δύο στοιχεία εμπλουτίζονται ταυτόχρονα στα βασικά και υπερβασικά πετρώματα. Οι ερευνητές δίνουν ένα εύρος τιμών μεταξύ 2.6 και 1636 mg/kg. Κατά ένα ποσοστό 29.9% τα εδάφη ξεπερνούν τα νομοθετημένα όρια.

Η συμμετοχή του Pb στην μικτή θειούχο μεταλλοφορία είναι λογικό να δίνει αυξημένες συγκεντρώσεις με τιμές να κυμαίνονται από 24 έως 70032 mg/kg. Το νομοθετημένο όριο των 500 mg/kg Pb στο έδαφος κατοικιών, που συνιστάται από τη

Βρετανική νομοθεσία, δείχνει ότι το 59,9% της έκτασης της Λαυρεωτικής χερσονήσου που ερευνήθηκε ξεπερνά κατά πολύ αυτό το όριο.

Οι τιμές του Sb κυμαίνονται από <7 έως 650 mg/kg. Το 26,4% περίπου της έκτασης της Λαυρεωτικής χερσονήσου, που ερευνήθηκε, ξεπερνά το νομοθετημένο όριο των 27 mg/kg.

Τέλος, το στοιχείο Zn ομοίως προς τον Pb δίνει πολύ υψηλές συγκεντρώσεις λόγω της συμμετοχής του στη θειούχο μεταλλοφορία. Έτσι καταγράφονται περιεκτικότητες που κυμαίνονται από 28 έως 51608 mg/kg. Το 35.1% των εδαφών της Λαυρεωτικής δείχνει να ξεπερνά το νομοθετημένο όριο των 720 mg/kg.



Εικόνα 3.4: Γεωχημικοί χάρτες κατανομής βαρέων μετάλλων στο επιφανειακό έδαφος (0-10cm) της Λαυρεωτικής. Η κόκκινη οδοντωτή γραμμή δείχνει - το κατά περίπτωση - νομοθετημένο όριο του κάθε στοιχείου για κατοικημένες περιοχές (Δημητριάδης κ.α., 2004).

4. Μεθοδολογία Έρευνας

Στα πλαίσια της παρούσης μεταπτυχιακής εργασίας ειδίκευσης πραγματοποιήθηκε δειγματοληψία σε επιλεγμένες περιοχές της Λαυρεωτικής όπου και εντοπίζονται οι κύριοι σωροί των μεταλλευτικών αποβλήτων που αποτελούν στόχο της έρευνας. Οι συγκεκριμένοι σωροί αποτέθηκαν χρονικά κατά τη νεότερη περίοδο εκμετάλλευσης των μεταλλείων (1864 - 1977). Η δειγματοληψία έλαβε χώρα κατά τον Οκτώβριο του 2011 στις περιοχές Άγιος Κωνσταντίνος (Καμάριζα), Αγία Τριάδα, Έλαφος και Αγία Βαρβάρα. Η ομοιόμορφη και πλήρης κάλυψη του δειγματοληπτικού στόχου εξασφαλίστηκε με συλλογή σύνθετων δειγμάτων από ολόκληρη την επιφάνεια των σωρών.

Σε όλες τις περιοχές συλλέχθηκαν δείγματα μεταλλευτικών αποβλήτων με μεγάλη ανομοιογένεια μεγέθους, κοκκομετρίας κυμαινόμενης από 0,5 mm έως 128 mm (κατά την κλίμακα [Wentworth, 1922](#)). Οι σωροί μεταλλευτικών αποβλήτων συνίστανται από τεμάχια μαρμάρου, από συμπαγές θειούχο μέταλλευμα με σιδηροπυρίτη - αρσενοπυρίτη ή από θειούχο μέταλλευμα Pb-Zn-σιδηροπυρίτη, από αγκεριτωμένο μάρμαρο, από οξειδωμένο μέταλλευμα καθώς και από μέταλλευμα διάσπαρτο σε μάρμαρο. Το βάρος των δειγμάτων αυτών ήταν κατ' ελάχιστον 10 kg από κάθε σημείο. Η κάλυψη ολόκληρης της επιφάνειας των σωρών (από το επίπεδο οροφής έως το πόδι των αποθέσεων) υπήρξε αντικείμενο ιδιαίτερης προσοχής.

4.1 Δειγματοληψία

Περιοχή Καμάριζας (Άγιος Κωνσταντίνος)

Στην περιοχή της Καμάριζας πραγματοποιήθηκε δειγματοληψία δύο σωρών μεταλλευτικών αποβλήτων.

Ο πρώτος σωρός (**Εικόνα 4.1** και **4.2**) εντοπίζεται στην ΑΒΑ πλευρά του οικισμού (37° 43' 62'' N, 024° 01' 20'' E). Η περιμετρική του έκταση είναι 570 m ενώ ο συνολικός του όγκος εκτιμάται περί τα 130000 m³. Λόγω της μεγάλης του σχετικά έκτασης και για την καλύτερη αντιπροσωπευτικότητα των δειγμάτων ο σωρός διαχωρίστηκε σε τρεις επιμέρους ενότητες. Κάθε μια από αυτές αποτελεί και ένα σημείο δειγματοληψίας.



Εικόνα 4.1: Σημεία δειγματοληψίας για τον σωρό KA01 στην ΑΒΑ πλευρά της Καμάριζας. (Κλίμακα 1: 1000)

Η Δυτική ενότητα είναι λευκότεφρου χρώματος με χαρακτηριστική την παρουσία τεμαχών ανθρακικών πετρωμάτων ενώ το συνολικό δείγμα που προκύπτει από τη δειγματοληψία σημαίνεται ως KA1W.

Η Κεντρική ενότητα είναι καστανέρυθρου χρώματος αποτελούμενη κυρίως από οξειδωμένο υλικό ενώ το συνολικό δείγμα που προκύπτει από τη δειγματοληψία σημαίνεται ως KA1C.

Η Ανατολική ενότητα έχει μια μικτή απόχρωση μεταξύ των δύο προηγούμενων ενοτήτων ενώ το συνολικό δείγμα που προκύπτει από τη δειγματοληψία σημαίνεται ως KA1E.

Τα συγκεκριμένα μεταλλευτικά απόβλητα που προέρχονται από εξόρυξη μεταλλεύματος και στείρων έχουν σαν πιθανή πηγή τα τμήματα του κοιτάσματος όπου η εξόρυξη γινόταν σε διάφορα επίπεδα και η μεταφορά τους μέσω των φρεάτων Serpieri, Jean Batiste 2 και Isabelle (Εικόνα 4.10), που βρίσκονται κοντά στο σημείο απόθεσης.

Πίνακας 4.1: Περιγραφικά χαρακτηριστικά του υλικού του σωρού KA01, περιοχής Καμάριζας.

Ενότητα	Κοκκομετρία (κατά Wentworth, 1922)	Χρώμα	Όγκος (m ³)
KA1W	Πολύ Αδρόκοκκα Χαλίκια (32mm) έως Κροκάλες (128mm)	Λευκότεφρο	~ 130000
KA1C		Καστανέρυθρο	
KA1E		Καστανό	



Εικόνα 4.2: Εικόνα του σωρού ΚΑ01, περιοχή Καμάριζας.

Ο δεύτερος σωρός βρίσκεται στη βάση μιας δομημένης περιοχής (**Εικόνα 4.3**) και εντοπίζεται στη Νότια πλευρά του οικισμού ($37^{\circ} 43' 41''$ N, $024^{\circ} 00' 77''$ E) και πιο συγκεκριμένα Ν του φρέατος Σερπιέρι. Η περιμετρική του έκταση είναι 144 m ενώ ο συνολικός του όγκος εκτιμάται περί τα 3300 m^3 . Η ύπαρξη της όξινης απορροής καταδεικνύει ότι τα απόβλητα είναι ενεργά. Η διεργασία που υπέστη το υλικό από την οξείδωση του δίνει ένα χαρακτηριστικό τεφροκίτρινο χρώμα. Το συνολικό δείγμα που προκύπτει από τη συλλογή του εν λόγω υλικού σημαίνεται ως ΚΑ02.

Σαν πηγή τα μεταλλευτικά απόβλητα σε αυτό το σωρό έχουν τα φρέατα εξόρυξης γύρω από το μεταλλευτικό συγκρότημα της Καμάριζας, όπως το φρέαρ Σερπιέρι και τα περιφερειακά αυτού (**Εικόνα 4.10**). Συνίστανται κυρίως από τεμάχια θειούχου μεταλλεύματος με μικρή συμμετοχή Pb και Zn και πρόκειται πιθανότατα για απόβλητα σιδηροπυρίτη – αρσενοπυρίτη, μέταλλευμα το οποίο ως γνωστόν δεν είχε οικονομικό ενδιαφέρον τότε. Τα μεταλλευτικά απόβλητα σε όλη την Καμάριζα έχουν εξορυχτεί και από τα 3 επίπεδα των υπόγειων στοών (επίπεδα 50, 80 και 130 m).

Πίνακας 4.2: Περιγραφικά χαρακτηριστικά του υλικού του σωρού ΚΑ02, περιοχής Καμάριζας.			
Σωρός	Κοκκομετρία (κατά Wentworth, 1922)	Χρώμα	Όγκος (m ³)
ΚΑ02	Αδρόκοκκη Άμμος (0.5mm) έως Κροκάλες (128mm)	Τεφροκίτρινο	~ 3300



Εικόνα 4.3: Σημείο δειγματοληψίας για το σωρό μεταλλευτικών αποβλήτων ΚΑ02 στη Νότια πλευρά της Καμάριζας. (Κλίμακα 1: 2000)

Περιοχή Ελάφου

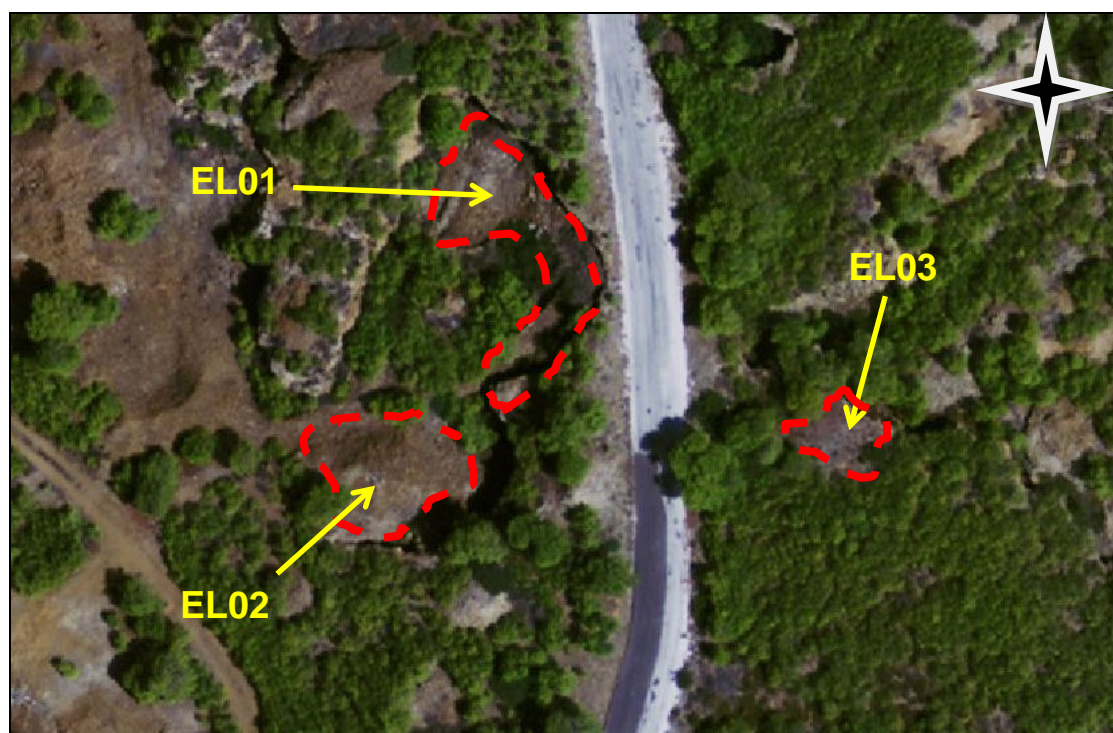
Στην περιοχή της Ελάφου πραγματοποιήθηκε δειγματοληψία πετρωμάτων από τρεις σωρούς μεταλλευτικών αποβλήτων (37° 42' 10'' N, 024° 01' 09'' E), οι οποίοι βρίσκονται ακριβώς δίπλα στον κεντρικό δρόμο Καμάριζας - Σουνίου, δύο από την κάτω μεριά του δρόμου και ένας από την πάνω (Εικόνα 4.4 και 4.5).

Οι δύο πρώτοι σωροί χωρίς να βρίσκονται σε μεγάλη απόσταση μεταξύ τους χαρακτηρίζονται από πλήθος οξειδωμένων ορυκτών αλλά και από πολλές δευτερογενείς φάσεις. Η περιμετρική τους έκταση είναι 70 m για τον πρώτο και 75 m για τον δεύτερο ενώ ο συνολικός τους όγκος εκτιμάται περί τα 700 m³ και 2100 m³ αντίστοιχα. Τα συνολικά δείγματα που προκύπτουν από τη δειγματοληψία σημαίνονται ως EL01 και EL02 αντίστοιχα.

Ο τρίτος σωρός συνίσταται από πολύ περισσότερα τεμάχια ανθρακικών πετρωμάτων σε σχέση με τους δύο προηγούμενους. Η περιμετρική του έκταση είναι 15 m ενώ ο συνολικός του όγκος εκτιμάται περί τα 40 m³. Το συνολικό δείγμα που προκύπτει από τη δειγματοληψία σημαίνεται ως EL03.

Πίνακας 4.3: Περιγραφικά χαρακτηριστικά του υλικού των σωρών EL01, EL02 και EL03, περιοχής Ελάφου.

Σωρός	Κοκκομετρία (κατά Wentworth, 1922)	Χρώμα	Όγκος (m ³)
EL01	Πολύ Αδρόκοκκα Χαλίκια (32mm) έως Κροκάλες (128mm)	Καστανέρυθρο Λευκότεφρο	~700
EL02			~2100
EL03			~40



Εικόνα 4.4: Σημεία δειγματοληψίας για τους σωρούς της περιοχής της Ελάφου. (Κλίμακα 1:1000)

Στην Έλαφο περιμετρικά των σημείων δειγματοληψίας υπάρχουν τα φρέατα Έλαφος 1, 2, 10, 13, το φρέαρ Σούρεζα 36 (Εικόνα 4.10) καθώς και μικρές ανοιχτές εκσκαφές, που είναι οι πιθανές πηγές προέλευσης των μεταλλευτικών αποβλήτων που δειγματίστηκαν. Πιθανότατα αποτελούν στείρα εξόρυξης από τα δύο ανώτερα επίπεδα.



Εικόνα 4.5: Εικόνα του σωρού EL02, περιοχή Ελάφου.

Περιοχή Αγ. Τριάδας

Στην περιοχή της Αγίας Τριάδας πραγματοποιήθηκε δειγματοληψία πετρωμάτων από δύο σωρούς μεταλλευτικών αποβλήτων, οι οποίοι βρίσκονται δίπλα στο αρχαίο συγκρότημα πλυντηρίων και δεξαμενών ύδατος ($37^{\circ} 41' 70''$ N, $024^{\circ} 01' 12''$ E), από τις δύο μεριές του χωματόδρομου που ξεκινά από το παρεκκλήσι της Αγίας Τριάδας (Εικόνα 4.6 και 4.7).

Ο πρώτος σωρός βρίσκεται στην ανατολική πλευρά του χωματόδρομου όπου υπάρχει περίφραξη για αρχαιολογικούς λόγους. Η περιμετρική του έκταση είναι 90 m ενώ ο συνολικός του όγκος εκτιμάται περί τα 3300 m^3 . Μακροσκοπικά εμφανίζεται καστανέρυθρο χρώμα οξειδωμένου υλικού ενώ εμφανής είναι και η παρουσία ανθρακικών πετρωμάτων. Το συνολικό δείγμα που προκύπτει από τη συλλογή πετρωμάτων σημαίνεται ως TA01.

Ο δεύτερος σωρός βρίσκεται σε απόσταση μόλις μερικών μέτρων από τον πρώτο στην δυτική πλευρά του χωματόδρομου. Η τελευταία περιμετρικά και κατά προσέγγιση είναι 105 m ενώ ο συνολικός του όγκος εκτιμάται περί τα 800 m^3 . Τα μακροσκοπικά του χαρακτηριστικά είναι όμοια προς τον πρώτο σωρό και το συνολικό δείγμα που προκύπτει από τη συλλογή πετρωμάτων σημαίνεται ως TA02.

Από βιβλιογραφικά δεδομένα (Κονοφάγος, 1980) προκύπτει ότι οι σωροί μεταλλευτικών αποβλήτων στη συγκεκριμένη περιοχή προέρχονται από τα φρέατα Σούρεζα 94 και από στοές που βρίσκονται πολύ κοντά στο σημείο απόθεσης (Εικόνα 4.10). Πιθανότατα αποτελούν στείρα εξόρυξης από τα δύο ανώτερα επίπεδα.



Εικόνα 4.6: Σημεία δειγματοληψίας για τους σωρούς της περιοχής της Αγ. Τριάδας. (Κλίμακα 1: 1000)



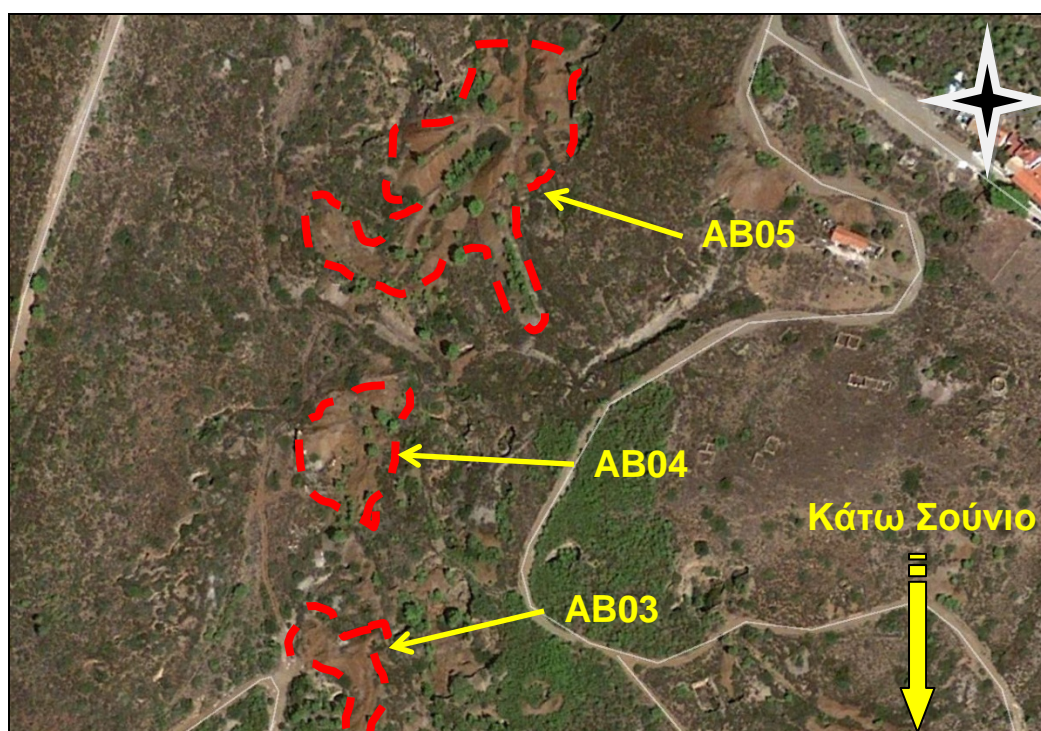
Εικόνα 4.7: Εικόνα του σωρού TA01, περιοχή Αγ. Τριάδας.

Πίνακας 4.4: Περιγραφικά χαρακτηριστικά του υλικού των σωρών ΤΑ01 και ΤΑ02, περιοχή Αγ. Τριάδας.			
Σωρός	Κοκκομετρία (κατά Wentworth, 1922)	Χρώμα	Όγκος (m ³)
ΤΑ01	Πολύ Αδρόκοκκα Χαλίκια (32mm) έως Κροκάλες (128mm)	Καστανέρυθρο Λευκότεφρο	~ 3300
ΤΑ02			~ 800

Περιοχή Αγ. Βαρβάρας

Στην περιοχή της Αγίας Βαρβάρας πραγματοποιήθηκε δειγματοληψία πετρωμάτων από τρεις σωρούς μεταλλευτικών αποβλήτων (Εικόνα 4.8 και 4.9).

Οι τρεις σωροί που καταγράφονται στην περιοχή (37° 40' 20'' N, 024° 00' 83'' E), χαρακτηρίζονται από καστανέρυθρο χρώμα με πολυορυκτολογική σύσταση. Οι περιμετρικές τους εκτάσεις είναι 125 m, 130 m και 450 m ενώ ο συνολικός του όγκος εκτιμάται περί τα 8200 m³, 3100 m³ και 35600 m³ κατ' αντιστοιχία. Το συνολικό δείγμα που προκύπτει από τη συλλογή πετρωμάτων σημαίνεται για τον πρώτο σωρό ως AB03, για τον δεύτερο ως AB04 και για τον τρίτο ως AB05.



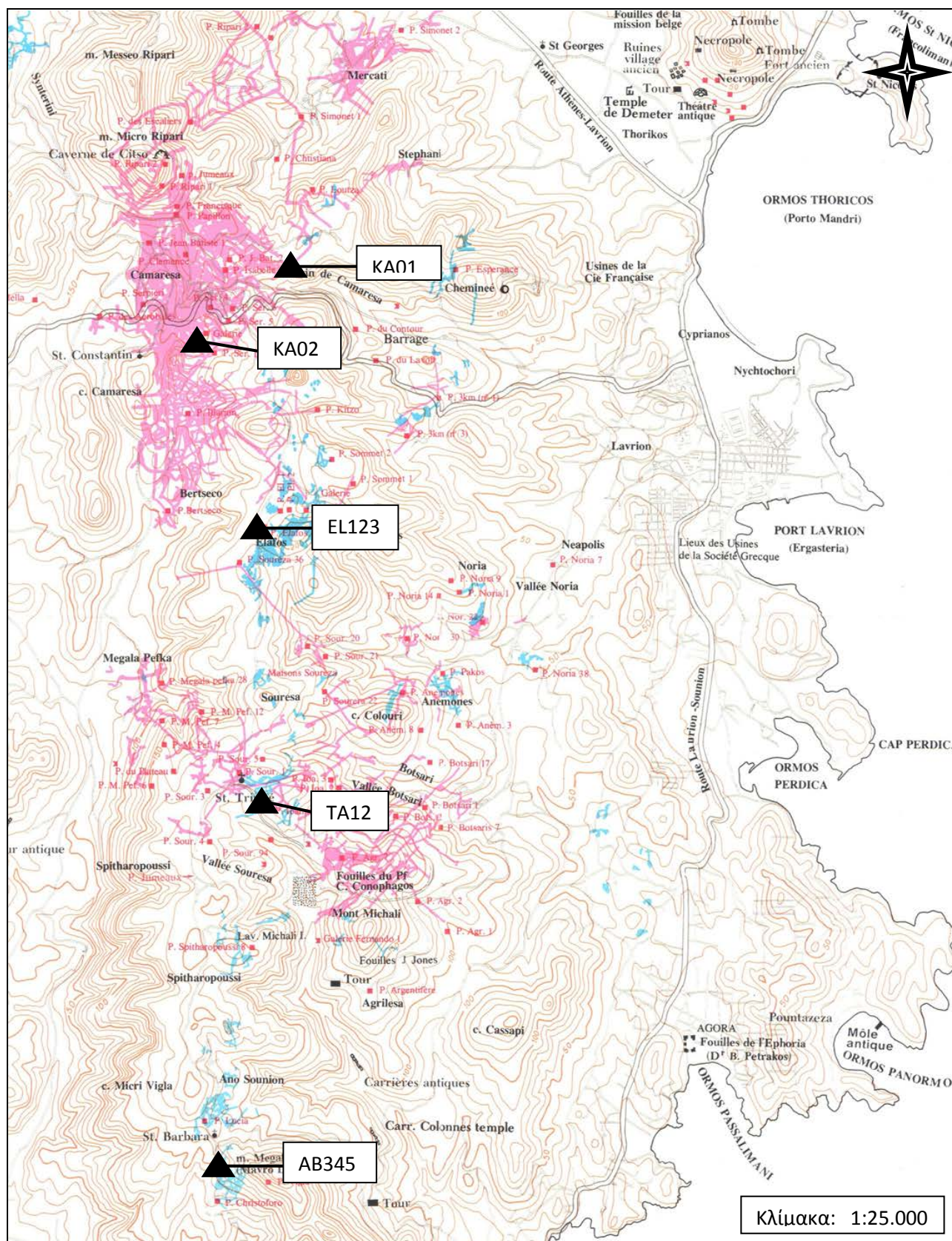
Εικόνα 4.8: Σημεία δειγματοληψίας για τους σωρούς της περιοχής της Αγ. Βαρβάρας.
(Κλίμακα 1: 2500)

Πίνακας 4.5: Περιγραφικά χαρακτηριστικά του υλικού των σωρών AB03, AB04 και AB05.			
Σωρός	Κοκκομετρία (κατά Wentworth, 1922)	Χρώμα	Όγκος (m³)
AB03	Πολύ Αδρόκοκκα Χαλίκια (32mm) έως Κροκάλες (128mm)	Καστανέρυθρο	~ 8200
AB04			~ 3100
AB05			~ 35600

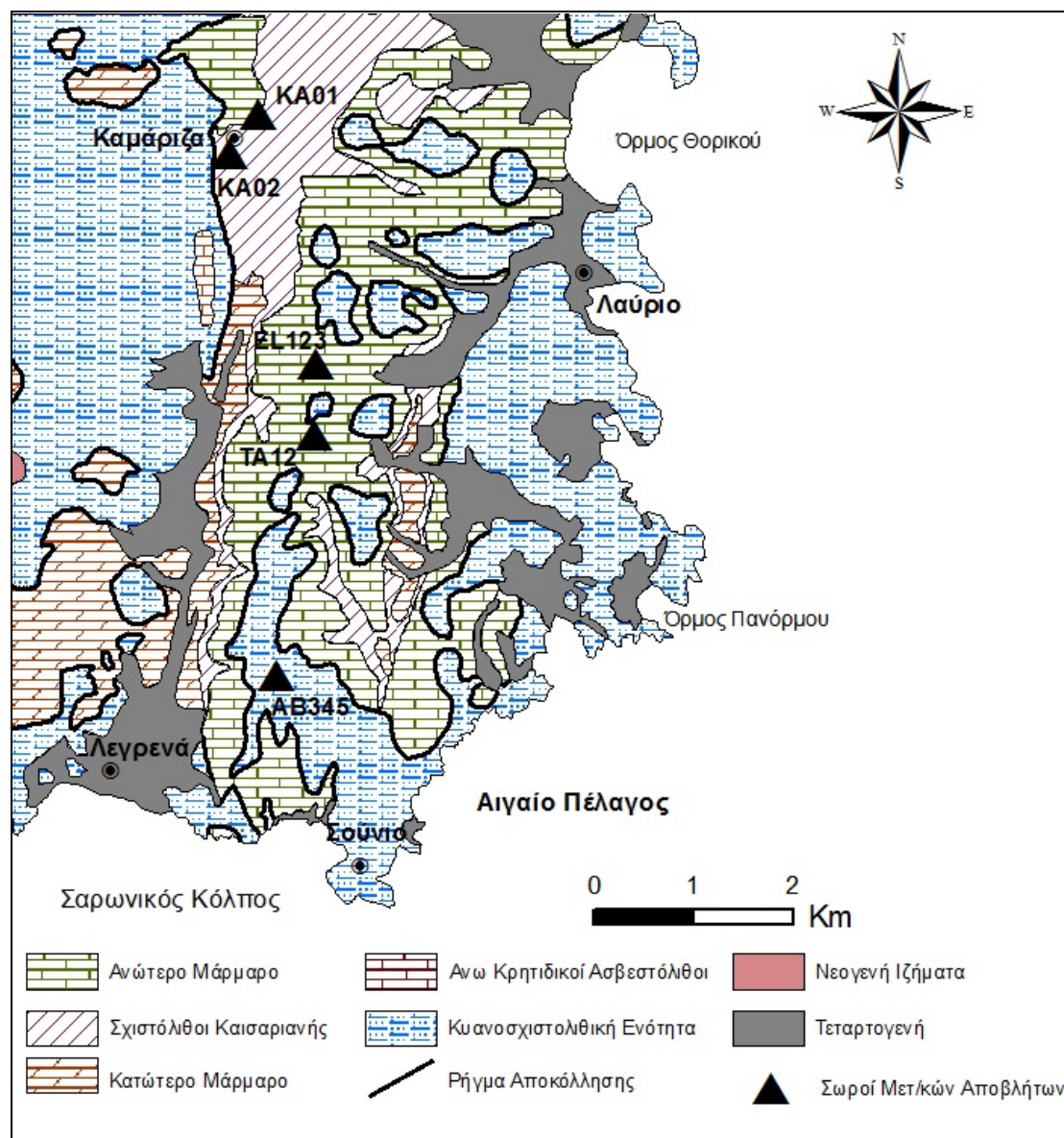
Η πιθανή πηγή προέλευσης των μεταλλευτικών αποβλήτων όπως ερμηνεύεται από μεταλλευτικούς χάρτες ([Κονοφάγος, 1980](#)), είναι τα φρέατα Christophoro, Portier και Monin που χρησιμοποιήθηκαν για την εξόρυξη μεταλλεύματος από τα δύο ανώτερα επίπεδα (**Εικόνα 4.10**).



Εικόνα 4.9: Εικόνα του σωρού AB03, περιοχή Αγ. Βαρβάρας.



Εικόνα 4.10: Μεταλλευτικός χάρτης της Λαυρεωτικής της Γαλλικής Εταιρείας Μεταλλείων Λαυρίου (Γ.Ε.Μ.Λ.), όπου φαίνονται τα σημεία δειγματοληψίας, τα αρχαία φρέατα και οι υπόγειες εργασίες (Προσαρμογή χάρτη από Κονοφάγος, 1980).



Εικόνα 4.11: Θεματική χαρτογραφία με χρήση λογισμικού GIS που δείχνει τις αποθέσεις των σωρών μεταλλευτικών αποβλήτων (Προσαρμογή χάρτη από Skarpelis, 2007).

4.2 Προετοιμασία Δειγμάτων

Η προετοιμασία των δειγμάτων έγινε στο Εργαστήριο Οικονομικής Γεωλογίας και Γεωχημείας, Τμήμα Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος, Πανεπιστήμιο Αθηνών.

Το πρώτο στάδιο προετοιμασίας περιέλαβε την ξήρανση των αρχικών δειγμάτων σε θερμοκρασία 60° C. Ακολούθως, έγινε θραύση του αρχικού υλικού σε θραυστήρα με ασάλινες σιαγόνες. Το προϊόν της διαδικασίας αυτής κοσκινίστηκε με πλέγμα διαμέτρου 9 mm. Με βοήθεια διαιρέτη Jones έγινε μείωση της μάζας του υλικού ώστε να υπάρχει αντιπροσωπευτικότητα των δειγμάτων. Τέλος, τα δείγματα

κονιοποιήθηκαν σε μύλο καρβιδίου βολφραμίου και ελέγχθηκε ώστε να παραχθεί κλάσμα -80 μ m (200 mesh) για την ορυκτολογική (XRD) και χημική ανάλυσή τους.

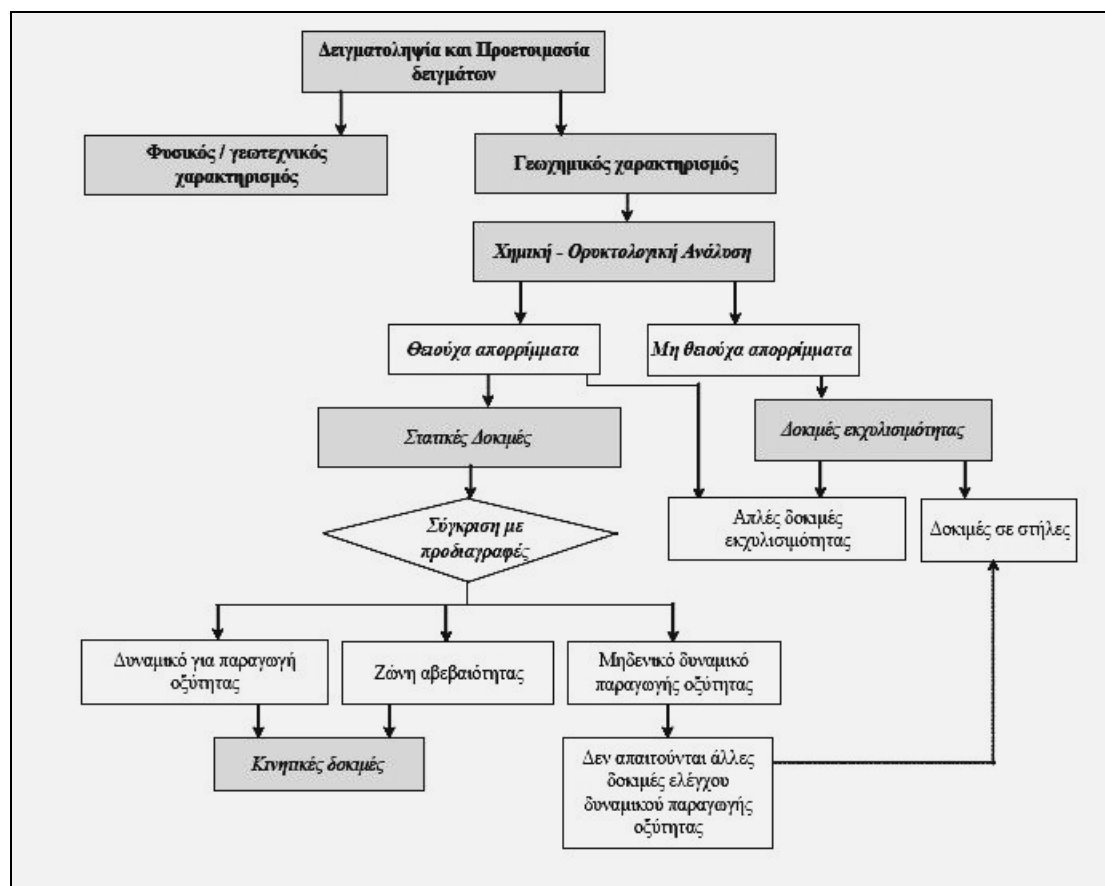
Το δεύτερο στάδιο περιέλαβε τη δημιουργία σύνθετων δειγμάτων για τον προσδιορισμό του χημισμού τους ανά περιοχή δειγματοληψίας. Η ομογενοποίηση αυτών έγινε με συσκευή τύπου ZUMA MAZ 500G με περιστρεφόμενο βραχίονα και για χρόνο 4 λεπτών. Τα δείγματα που προέκυψαν φαίνονται αναλυτικά στον ακόλουθο πίνακα:

Περιοχή Δειγματοληψίας	Καμάριζα			Αγία Τριάδα	Έλαφος	Αγία Βαρβάρα	Αναλύσεις	
Αρχικά Δείγματα	Ενιαίος σωρός ΚΑ01			ΚΑ02	ΤΑ01	ΕΛ01	ΑΒ03	<ul style="list-style-type: none"> • XRD • SEM • Μεταλλογραφικό Μικροσκόπιο
	ΚΑ1Ε	ΚΑ1C	ΚΑ1W		ΤΑ02	ΕΛ02	ΑΒ04	
	ΒΚΑ1Ε*	ΒΚΑ1C*	ΒΚΑ1W*	ΕΛ03		ΑΒ05		
Σύνθετα Δείγματα	ΚΑ1CWE			ΚΑ02	ΤΑ12	ΕΛ123	ΑΒ345	<ul style="list-style-type: none"> • ICP AES/MS • Στατικές Δοκιμές • Προσδιορισμός Ολικού S • Μέτρηση S (SO₄⁻²)
* Για την καλύτερη αξιολόγηση του σωρού ΚΑ01 πραγματοποιήθηκε πρόσθετη δειγματοληψία (ΒΚΑ1Ε, ΒΚΑ1C και ΒΚΑ1W). Στα δείγματα αυτά δεν έγινε σύνθεση αλλά πραγματοποιήθηκαν όλες οι αναλύσεις.								

Πίνακας 4.6: Δημιουργία σύνθετων δειγμάτων με ομογενοποίηση των αρχικών και οι αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν στα αρχικά και στα σύνθετα δείγματα.

4.3 Αναλυτικές μέθοδοι

Η μεθοδολογία που ακολουθείται για τον χαρακτηρισμό των μεταλλευτικών αποβλήτων είναι σύμφωνη με τις οδηγίες σε Ευρωπαϊκό και διεθνές επίπεδο και την Ελληνική Νομοθεσία. Η νομοθεσία (**Κεφ. 2**) ορίζει τον τρόπο, τον έλεγχο και χαρακτηρισμό των εξορυκτικών αποβλήτων που απεικονίζονται συνοπτικά στην εικόνα **4.12** και εφαρμόζεται πιστά στη συγκεκριμένη έρευνα.



Εικόνα 4.12: Μεθοδολογία περιβαλλοντικού χαρακτηρισμού εξορυκτικών αποβλήτων (BREF MTWR, 2009).

Ορυκτολογικοί Προσδιορισμοί

Ο προσδιορισμός της ορυκτολογικής σύστασης των υπό εξέταση δειγμάτων πραγματοποιήθηκε με συνδυασμό τριών μεθόδων:

- Με Περιθλασιμετρία ακτίνων X στο Εργαστήριο Οικονομικής Γεωλογίας και Γεωχημείας του Τμήματος Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος. Χρησιμοποιήθηκε συσκευή Siemens D-5005 X-Ray Diffractometer με ακτινοβολία CuKα και η ανάλυση έγινε σε εύρος τιμών 2θ 3-65°. Χρησιμοποιήθηκε χαλαζίας σαν εσωτερικό standard. Για την αξιολόγηση των ακτινοδιαγραμμάτων χρησιμοποιήθηκε το λογισμικό DIFFRAC plus EVA.

Συνθήκες λειτουργίας οργάνου:

Τάση γεννήτριας: 40 kV, Ένταση ρεύματος λυχνίας: 40 mA

- Με συμβατικό μεταλλογραφικό μικροσκόπιο προσδιορίστηκαν τα μεταλλικά ορυκτά που υπήρχαν στα δείγματα.

- Με εφαρμογή ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (Scanning Electron Microscopy - SEM). Χρησιμοποιήθηκε το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο JEOL JSM-5600, εξοπλισμένο με συσκευή μικροανάλυσης διασποράς ενέργειας (Energy Dispersive X-ray Microanalysis - EDX) τύπου OXFORD LINK™ ISIS™ 300, του Τμήματος Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος. Το λογισμικό ποσοτικής μικροανάλυσης - διόρθωσης (ZAF) είναι το OXFORD SEMQuant™. Οι συνθήκες μικροανάλυσης ήταν οι εξής:

Τάση επιτάχυνσης (Accelerating Voltage): 20 kV

Ρεύμα δέσμης (Beam Current): 0,5 nA

Χρόνος ανάλυσης (Livetime): 50 sec

Διάμετρος δέσμης (Beam Diameter): < 2 μm

Προσδιορισμοί Συγκεντρώσεων

Οι συγκεντρώσεις των χημικών στοιχείων που ενδιαφέρουν στην παρούσα έρευνα μετρήθηκαν βάσει δύο σύγχρονων μεθόδων ανάλυσης:

- Η μέτρηση του ολικού S στα σύνθετα πλέον δείγματα των μεταλλευτικών αποβλήτων, τα οποία εξετάστηκαν ως προς την περιβαλλοντική τους συμπεριφορά, πραγματοποιήθηκε σε ξηρό υλικό βάρους περίπου 0,04 gr, με Αναλυτή “LECO Sulphur Analyzer”. Τα αναλυόμενα δείγματα ήταν του κλάσματος των - 80 μm ενώ πραγματοποιήθηκαν διπλές μετρήσεις. Η διαδικασία έλαβε χώρα στο Εργαστήριο Μεταλλουργίας της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων - Μεταλλουργών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.
- Για τον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων των μετάλλων στα εξεταζόμενα δείγματα προηγήθηκε χώνευση με βασιλικό νερό και χημική ανάλυση των στοιχείων στα υδατικά διαλύματα που προέκυψαν με τη μέθοδο της Φασματομετρίας ατομικής εκπομπής με επαγωγική σύζευξη πλάσματος (ICP - AES) για τον προσδιορισμό κύριων στοιχείων και ιχνοστοιχείων και της Φασματομετρίας μαζών με επαγωγή ιονιζόμενου πλάσματος (ICP - MS) για τον προσδιορισμό στοιχείων πολύ χαμηλών συγκεντρώσεων, στα εργαστήρια της OMAC Laboratories, Ιρλανδία. Πιο συγκεκριμένα με τη μέθοδο αυτή αναλύθηκαν τα κονιοποιημένα σύνθετα δείγματα των - 80 μm για τα εξής

στοιχεία σύμφωνα με την ισχύουσα νομοθεσία (απόφαση του Ευρωπαϊκού
Κοινοβουλίου [2009/359/EK](#)):

As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, V, Zn

Πρότυπες Εργαστηριακές Αναλυτικές Τεχνικές

Ο περιβαλλοντικός χαρακτηρισμός των δειγμάτων για θειούχα απορρίμματα απαιτεί την εφαρμογή στατικών δοκιμών για τον προσδιορισμό του δυναμικού παραγωγής οξύτητας. Λαμβάνοντας υπόψη τις ιδιότητες των αποβλήτων, έγινε επιλογή και εκτέλεση των παρακάτω δοκιμών για την εκτίμηση της συμπεριφοράς των εξεταζόμενων μεταλλευτικών αποβλήτων:

- Στατική δοκιμή προσδιορισμού ισοζυγίου Οξέος - Βάσεως (Acid - Base Accounting, ABA)
- Τροποποιημένη Μέθοδος Sobek
- pH πολφού (paste pH)

Οι εν λόγω στατικές δοκιμές καθώς και οι αντίστοιχες μέθοδοι αυτών που εφαρμόστηκαν στα αναλυτικά εργαστήρια του Τμήματος Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος περιγράφονται αναλυτικά στο Παράρτημα **II**.

Ο προσδιορισμός των γεωχημικών χαρακτηριστικών των μεταλλευτικών αποβλήτων, τα σχετικά κριτήρια για την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων των δοκιμών καθώς και η σχετική ευρωπαϊκή και ελληνική νομοθεσία συνοψίζονται στον πίνακα **4.7**.

Παράμετρος	Δοκιμές	Σχετικά Ευρωπαϊκά ή/ήλα πρότυπα	Αντικείμενο/Σκοπός	Κριτήρια-Νομοθεσία
Χημική-ορυκτολογική ανάλυση				
Χημική σύσταση	Διαλυτοποίηση με μίγματα οξέων (π.χ. θειικό νερό, HF) ή/και σύντηξη και ανάλυση με AAS, ICP-AES/MS	EN 13656 EN 13657 CEN/TR 15018 EN ISO 17294.02 EN 15309	Προσδιορισμός περιεκτικότητας σε κύρια στοιχεία και χημειοστοιχεία (βαρέα μέταλλα, τοξικά στοιχεία)	<ul style="list-style-type: none"> Σύγκριση της συγκέντρωσης των στοιχείων με φυσικά επίπεδα υποβάθρου (2009/359/ΕΚ) Σύγκριση με κριτήρια για τα επικίνδυνα αποβλήτα (ΚΥΑ 39624/2209/Ε103, ΚΥΑ 13588/725)
Ορυκτολογική ανάλυση	Περθλασιμετρία ακτίνων-X Οπτική/ Ηλεκτρονική μικροσκοπία	-	Προσδιορισμός κύριων και δευτερευόντων κρυσταλλικών ενόσεων, π.χ. θειούχα, αλκαλικά ορυκτά, πορτιτικές ενόσεις κ.λπ.	
Προσδιορισμός δυναμικού παραγωγής οξύτητας και ροθιού διαλυτοποίησης μετάλλων και θεικόν				
pH	pH πολφού	Soil and waste pH, Method 9045C, SW 846, U.S. EPA 1996	Χαρακτηρισμός του δείγματος ως προς την οξύτητα/ αλκαλικότητα	
Στατικές δοκιμές	Στατική δοκιμή ABA (Προσδιορισμός S, S(SO ₄), CO ₂ , δυναμικό εξουδετέρωσης, ΔΕ)	prEN 15875 Τροποποιημένη μέθοδος Sobek	Εκτίμηση του δυναμικού παραγωγής οξύτητας με προσδιορισμό του Κόσθρου δυναμικού εξουδετέρωσης (ΚΔΕ) και του λόγου Δυναμικού εξουδετέρωσης προς το δυναμικό παραγωγής οξύτητας (ΔΕ/ΔΟ)	<ul style="list-style-type: none"> Σύγκριση με κριτήρια για τα αδρανή αποβλήτα (S<1%, ΔΕ/ΔΟ>3) 2009/360/ΕΚ
	Στατική δοκιμή NAG (Net Acid Generation)	AMIRA 2002	Προσδιορισμός του pH και του καθαρού δυναμικού παραγωγής οξύτητας/ Ενδείκνεται για υλικά με $S_{\text{dissorp}} < 1\%$ και μικρή περιεκτικότητα σε Cu	

Πίνακας 4.7: Δοκιμές γεωχημικού χαρακτηρισμού των μεταλλευτικών αποβλήτων (Εργαστήριο Μεταλλουργίας ΕΜΠ, 2009)

Στο Εργαστήριο Μεταλλουργίας της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων - Μεταλλουργών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου πραγματοποιήθηκε σταθμική μέθοδος προσδιορισμού των περιεχομένων θεικών στα σύνθετα δείγματα, όπως επίσης και εκτίμηση του περιεχόμενου σε αυτά S. Η μέθοδος παρατίθεται αναλυτικά στο Παράρτημα II και τα αποτελέσματα αυτής απαιτούνται για τον υπολογισμό του λόγου δυναμικού εξουδετέρωσης προς το δυναμικό παραγωγής οξύτητας.

5. Αποτελέσματα

5.1 Αποτελέσματα Ορυκτολογίας – Συζήτηση

Περιοχή Καμάριζας (Άγιος Κωνσταντίνος)

Πίνακας 5.1: Ορυκτά που αναγνωρίστηκαν στο σωρό μεταλλευτικών αποβλήτων ΚΑ01.		
Σιδηροπυρίτης	Σμιθσονίτης	Γκαιτίτης
Αρσеноπυρίτης	Αιματίτης	Γαληνίτης
Χαλαζίας	Δολομίτης	Σκοροδίτης
Ασβεστίτης	Τετραεδρίτης	Μικτή Φάση Pb-Cu-As-S
Γύψος	Σφαλερίτης	Αλουμινίτης
Ανκερίτης	Γιαροσίτης	Ιλλίτης
Χαλκοπυρίτης	Σιδηρίτης	

Με βάση τα στοιχεία που προέκυψαν από τον ορυκτολογικό προσδιορισμό για το σωρό μεταλλευτικών αποβλήτων ΚΑ01 (Πίνακας 5.1) αναγνωρίστηκαν θειούχες φάσεις (σιδηροπυρίτης, αρσеноπυρίτης, χαλκοπυρίτης, σφαλερίτης, γαληνίτης), ανθρακικές φάσεις (ασβεστίτης, ανκερίτης, σμιθσονίτης, δολομίτης, σιδηρίτης), θειικά ορυκτά όπως η γύψος και ο γιαροσίτης, οξειδία (αιματίτης) και υδροξείδια (γκαιτίτης) του Fe, καθώς και θειοάλατα (υπολειμματικός τετραεδρίτης) και αρσενικά ορυκτά (σκοροδίτης). Ο χαλαζίας αποτελεί σύνδρομο ορυκτό της παραγενετικής ακολουθίας της μεταλλοφορίας τύπου manto. Επίσης προσδιορίστηκε ιλλίτης σαν προϊόν αποσάθρωσης ή υδροθερμικής εξαλλοίωσης των μαρμαρυγιών των σχιστόλιθων Καισαριανής και μέσω ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης προσδιορίστηκε ένυδρη αρσενική - χαλκούχος φάση του Pb (PbO - 46.42%, As₂O₃ - 13.76%, CuO - 13.77%, SO₄ - 4.22%), η οποία δεν ταυτοποιήθηκε καθώς οι αναλύσεις είναι ημι-ποσοτικές. Τέλος, μέσω περιθλασιμετρίας ακτίνων X προσδιορίστηκε αλουμινίτης, η παρουσία του οποίου όμως είναι αμφίβολη.

Πίνακας 5.2: Ορυκτά που αναγνωρίστηκαν στο σωρό μεταλλευτικών αποβλήτων ΚΑ02.		
Αρσеноπυρίτης	Κοπιαπίτης	Γύψος
Σιδηροπυρίτης	Σκοροδίτης	Χαλαζίας
Χαλκοπυρίτης	Γιαροσίτης	Ασβεστίτης
Σφαλερίτης	Κοβελλίνης	Μικτή Φάση Pb-As-Fe-S
Γκαιτίτης	Απατίτης	Μικτή Φάση Zn-Fe
Φθορίτης	Γαληνίτης	Μικτή Φάση Pb-As

Στο σωρό μεταλλευτικών αποβλήτων ΚΑ02 (Πίνακας 5.2) σαν θειούχες φάσεις απαντούν αρσеноπυρίτης, σιδηροπυρίτης, χαλκοπυρίτης, σφαλερίτης και γαληνίτης. Σαν σύνδρομα ορυκτά της παραγενετικής ακολουθίας αναγνωρίζονται χαλαζίας και φθορίτης. Θεϊκές φάσεις ενδεικτικές της όξινης οξειδωτικής κατάστασης στο συγκεκριμένο σωρό αποτελούν ο κοπιαπίτης και ο γιαροσίτης ενώ παρατηρείται και γύψος, η οποία δημιουργείται στα κενά μεταξύ των κρυστάλλων σιδηροπυρίτη και υπολειμματικού ασβεστίτη σαν προϊόν αντίδρασης των δύο ορυκτών. Η έντονη παρουσία του σκοροδίτη οφείλεται στην οξείδωση του αρσеноπυρίτη. Ο απατίτης ενδοαναπτύσσεται σε σιδηροπυρίτη και δίνει γένεση σε δευτερογενή φωσφορικά οξείδια (ίχνη). Επίσης, παρατηρούνται συχνά κρύσταλλοι σιδηροπυρίτη που έχουν οξειδωθεί προς γκαιτίτη καθώς και κοβελλίνης από την ανακατανομή των ιόντων Cu. Τέλος, αναγνωρίζονται κάποιες μικτές φάσεις όπως ένυδρη αρσενική - ανθρακική φάση του Pb μέσα σε γύψο (Μικτή φάση Pb - As), ανθρακική φάση των Zn - Fe (Μικτή φάση Zn - Fe, ακάθαρτη καλαμίνα) και αρσενική φάση του Pb (Μικτή φάση Pb - As - Fe - S).

Περιοχή Ελάφου

Στον πίνακα 5.3 παρατίθενται τα ορυκτά που αναγνωρίστηκαν στους υπό εξέταση μεταλλευτικούς σωρούς της συγκεκριμένης περιοχής.

Πίνακας 5.3: Ορυκτά που αναγνωρίστηκαν στους σωρούς μεταλλευτικών αποβλήτων περιοχής Ελάφου.

Αιματίτης	Μαρκασίτης	Χαλκοπυρίτης
Ανκερίτης	Γύψος	Κερουσίτης
Γκαιτίτης	Σιδηρίτης	Σιδηροπυρίτης
Ασβεσίτης	Σμιθσονίτης	Δολομίτης
Γαληνίτης	Αλουνίτης	Κοβελλίτης
Σφαλερίτης	Γιαροσίτης	

Στην περιοχή αυτή είναι χαρακτηριστική η παρουσία των κύριων ανθρακικών ορυκτών (ασβεσίτης, δολομίτης, ανκερίτης) καθώς και άλλων (σμιθσονίτης και κερουσίτης) που προκύπτουν από τις αντιδράσεις εξουδετέρωσης με υπάρχοντα θειούχα ορυκτά (σφαλερίτης και γαληνίτης αντίστοιχα). Η προέλευση του σιδηρίτη είναι υδροθερμική. Η ύπαρξη θεικών ορυκτών όξινης οξειδωτικής κατάστασης (αλουνίτης, γιαροσίτης) πιθανώς οφείλεται σε τοπικά χαμηλές τιμές pH, καθώς από τα αποτελέσματα των στατικών δοκιμών που παρατίθενται στη συνέχεια (**Κεφάλαιο 5.3**), οι σωροί της συγκεκριμένης περιοχής δεν έχουν δυνατότητα όξινης παραγωγής. Η οξείδωση των θειούχων ορυκτών όπως του σιδηροπυρίτη, του μαρκασίτη και του χαλκοπυρίτη θα δώσει γένεση σε οξείδια και υδροξείδια του Fe. Ο γκαιτίτης παρουσιάζεται σε αθροίσματα με οξείδια του Mn και με ζωνώδεις αντικαταστάσεις γύρω από θειούχα ορυκτά.

Περιοχή Αγ. Τριάδας

Στον **πίνακα 5.4** παρατίθενται τα ορυκτά που αναγνωρίστηκαν για τους υπό εξέταση μεταλλευτικούς σωρούς της συγκεκριμένης περιοχής.

Πίνακας 5.4: Ορυκτά που αναγνωρίστηκαν στους σωρούς μεταλλευτικών αποβλήτων της περιοχής Αγ. Τριάδας.

Γαληνίτης	Σμιθσονίτης
Γκαιτίτης	Αιματίτης
Δολομίτης	Ανγκλεσίτης
Ιλλίτης	Πλουμπογιαροσίτης
Ασβεστίτης	Κερουσσίτης

Από τα δείγματα που συλλέχθηκαν η μόνη θειούχος φάση που αναγνωρίζεται στους σωρούς μεταλλευτικών αποβλήτων της Αγ. Τριάδας είναι ο γαληνίτης. Η οξείδωση του θα δώσει γένεση σε ανγκλεσίτη σαν θειική φάση και σε κερουσσίτη λόγω εξουδετέρωσης σαν ανθρακική. Η παρουσία του σμιθσονίτη προϋποθέτει κάποια αρχική φάση πλούσια σε Zn (πιθανώς σφαλερίτη), ενώ ο αιματίτης και ο γκαιτίτης προϋποθέτουν σαν αρχικές φάσεις θειούχα ορυκτά που περιέχουν Fe. Επίσης, αναγνωρίζεται πλουμπογιαροσίτης, ο σχηματισμός του οποίου πιθανώς λαμβάνει χώρα τοπικά, όπου το K^+ του γιαροσίτη υποκαθίσταται από Pb.

Περιοχή Αγ. Βαρβάρας

Τέλος, στον **πίνακα 5.5** παρατίθενται τα ορυκτά που αναγνωρίστηκαν για τους υπό εξέταση σωρούς μεταλλευτικών αποβλήτων της συγκεκριμένης περιοχής.

Πίνακας 5.5: Ορυκτά που αναγνωρίστηκαν στους σωρούς μεταλλευτικών αποβλήτων περιοχής Αγ. Βαρβάρας.		
Κοπιαπίτης	Σιδηροπυρίτης	(Πλουμπο)Γιαροσίτης
Ασβεστίτης	Γύψος	Σμιθσονίτης
Αιματίτης	Δολομίτης	Σιδηρίτης
Γκαιτίτης	Χαλαζίας	Κερουσσίτης
Ανκερίτης	Φθορίτης	Μικτή Φάση Pb-Fe-P-S

Στην περιοχή της Αγ. Βαρβάρας επικρατούν συνθήκες προχωρημένης οξείδωσης. Αυτό φαίνεται από το πλήθος των οξειδίων - υδροξειδίων (αιματίτης,

γκαιτίτης), από την κρυσταλλικότητα (υπολειμματικός σιδηροπυρίτης), από τις φυσικοχημικές συνθήκες σχηματισμού κάποιων ορυκτών όπως ο κοπιαπίτης, ο γιαιοσίτης – πλουμπογιοαιοσίτης και κάποια θεική φάση Pb-Fe (Μικτή φάση Pb-Fe-P-S) καθώς και από τα αποτελέσματα των στατικών δοκιμών που παρατίθενται στη συνέχεια (**Κεφάλαιο 5.3**). Οι ελεύθερες θεικές ρίζες από την οξείδωση θα αντιδράσουν με το ασβέστιο των ανθρακικών ορυκτών για να σχηματίσουν γύψο. Σαν σύνδρομα ορυκτά παρατηρούνται χαλαζίας και φθορίτης ενώ ασβεσίτης, ανκερίτης και σιδηρίτης είναι τα κύρια ανθρακικά. Ο κερουσίτης και ο σμιθσονίτης σχηματίζονται λόγω αντιδράσεων εξουδετέρωσης με τα αρχικά θειούχα, τα οποία δεν αναγνωρίζονται στους συγκεκριμένους σωρούς.

Περιβαλλοντική σημασία παρουσίας των ορυκτών στα μεταλλευτικά απόβλητα

Γύψος

Η γύψος [CaSO₄·2H₂O] στα εξεταζόμενα δείγματα εμφανίζεται με την μορφή συμφύσεων με τον ασβεσίτη. Από την όξινη διάβρωση του ασβεσίτη (**Εικόνα 5.2δ, 5.2στ**) απελευθερώνεται Ca²⁺, ενώ η οξείδωση των θειούχων ορυκτών δημιουργεί διαλύματα με αυξημένες συγκεντρώσεις SO₄²⁻. Η συγκέντρωση του θεικού ασβεστίου στο διάλυμα φτάνει σε ένα επίπεδο κορεσμού κατά το οποίο αποτίθεται γύψος. Αυτό το επίπεδο δεν επηρεάζεται από το pH (**Lottermoser, 2003**). Η σταθερότητα όμως του ορυκτού επηρεάζεται από το pH καθώς το ορυκτό είναι σταθερό κάτω από μετρίως όξινες συνθήκες (pH 4 - 6.5), αλλά όχι και σε αναγωγικές (**Brookins, 1988**). Η παρουσία της γύψου στα μεταλλευτικά απόβλητα έχει διττή περιβαλλοντική σημασία. Θετικό γεγονός αποτελεί η ελάττωση της συγκέντρωσης των διαλυμένων θεικών ριζών κατά την απόθεση του ορυκτού. Από την άλλη μεριά, υδατοδιαλυτά ορυκτά όπως η γύψος μπορούν να απελευθερώσουν σημαντικές ποσότητες μετάλλων με τη διάλυση τους (**Dold, 2005; Plumlee and Nash, 1995**).

Γκαιτίτης - Αιματίτης

Η οξείδωση των θειούχων ορυκτών του Fe οδηγεί στο σχηματισμό γκαιτίτη [α-FeOOH] (**Blowes et al., 2003**). Από τις παρατηρήσεις των συμφύσεων προέκυψε ότι ο γκαιτίτης εμφανίζεται με δομές αντικατάστασης ή με ψευδομορφώσεις κατά σιδηροπυρίτη, μαρκασίτη ή χαλκοπυρίτη (**Εικόνα 5.1β,γ,δ,ε και 5.2ε,ζ**). Ο αιματίτης

[Fe₂O₃] και ο γκαιτίτης είναι οι πιο συχνές και σταθερές μορφές των οξειδίων και υδροξειδίων του Fe αντίστοιχα ενώ η διαλυτότητα και σταθερότητά τους εξαρτάται άμεσα από το μέγεθος των κόκκων και από την ελεύθερη επιφάνεια τους. Οι [Jambor and Blowes \(1994\)](#) επισημαίνουν το σημαντικό ρόλο που παίζουν ο γκαιτίτης και τα άλλα οξυδροξείδια Fe (κυρίως βέβαια σε περιβάλλοντα όξινης απορροής). Ο γκαιτίτης είναι ένα ατελώς κρυσταλλωμένο ορυκτό με μεγάλη ειδική επιφάνεια. Αυτά τα χαρακτηριστικά του προσδίδουν μια ασυνήθιστη ικανότητα να ενσωματώνει, απορροφά και να σταθεροποιεί στη δομή του ιόντα από τα διαλύματα. Τέτοια ιόντα μπορεί να είναι Cu, Ni, Zn, Pb, Cd ([Plumlee et al., 1999](#); [Webster et al., 1998](#)) όπως και Al, Cr, Ga, V, Mn, Co ([Cornell and Schwertmann, 1996](#)). Επίσης, τα διαλυμένα ιόντα του As προσροφώνται και συναποτίθενται στα οξυδροξείδια του Fe, καθιστώντας τα πολύ αποτελεσματικούς μηχανισμούς απομάκρυνσης του As ([Manceau, 1995](#); [Roddick-Lanzilotta et al., 2002](#)). Συμπερασματικά, η παρουσία αυτών των σχετικά δυσδιάλυτων ορυκτών ελαττώνει την κινητικότητα των μετάλλων που εισέρχονται στη δομή τους ([Plumlee and Nash, 1995](#)).

Σκοροδίτης

Κάτω από όξινες συνθήκες στο σύστημα Fe(III) - As(V), ο σκοροδίτης [FeAsO₄·2H₂O] είναι το πιο κοινό δευτερογενές ορυκτό του As, και συνήθως προέρχεται από την οξείδωση του αρσενοπυρίτη (**Εικόνα 5.2β**) ή του αρσενικούχου σιδηροπυρίτη, που προσδιορίστηκαν και τα δύο στα μεταλλευτικά απόβλητα που εξετάζονται. Ανήκει στην κατηγορία των καλά κρυσταλλωμένων αρσενικών ορυκτών του Fe και παρουσιάζει μεγάλο ενδιαφέρον λόγω του δυναμικού του να είναι ένας καλός φορέας για την ενσωμάτωση του As στη δομή του ([Drahota and Filippi, 2009](#)). Η κινητική της δημιουργίας του σκοροδίτη και ο μετασχηματισμός του έχουν άμεση σχέση με το pH, γεγονός που μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν δείκτης της σταθερότητας των μεταλλευτικών αποβλήτων όσον αφορά την απελευθέρωση του As που περιέχουν. Η διαλυτότητα του σκοροδίτη ελέγχεται από το pH. Είναι διαλυτός σε πολύ χαμηλό pH, δυσδιάλυτος σε pH περίπου 4 και η διαλυτότητά του αυξάνεται πάλι από pH 4 και πάνω ([Lottermoser, 2003](#)). Η διαλυτοποίηση του σκοροδίτη εκτός από As παράγει και υδροξείδια του Fe, με τα οποία το As έχει δυνατή χημική συνάφεια και με αυτό τον τρόπο η προσρόφηση μπορεί να επηρεάσει τις συγκεντρώσεις του As στο διάλυμα. Η διάλυση του ορυκτού εξαρτάται από το pH αλλά και τη θερμοκρασία. Έτσι, σε υψηλότερες θερμοκρασίες ευνοείται η διάλυση

του σκοροδίτη και κατά τη θερινή περίοδο αυτή ενδέχεται να είναι ακόμα μεγαλύτερη λόγω των μεγάλων ημερήσιων μεταβολών στη θερμοκρασία με συνεπαγόμενη μεγαλύτερη απελευθέρωση As (Harvey et al., 2006).

Σμιθσονίτης

Οφείλει την παρουσία του στην υψηλή αντιδραστικότητα των ανθρακικών ορυκτών με τα όξινα, οξειδωτικά, πλούσια σε Zn ρευστά που προέρχονται από την οξειδωτική διάλυση των θειούχων μεταλλευμάτων που περιέχουν σφαλερίτη (Εικόνα 5.2στ). Η αλλαγή του pH είναι ο κυρίαρχος παράγοντας για την απόθεση του σμιθσονίτη από τα κατεισδύοντα νερά στη ζώνη οξείδωσης. Σε νερά με μέσες τιμές pH μεταξύ 7 και 8, που διηθούνται στα περιβάλλοντα ανθρακικά πετρώματα, ο σμιθσονίτης αποτελεί το ελάχιστο διαλυτό ορυκτό μεταξύ των υπολοίπων της κατηγορίας (υδροζινκίτης, ημιμορφίτης) (Boni and Large, 2003). Αυτό ερμηνεύει το ότι είναι και το επικρατούν υπεργενετικό ορυκτό του Zn που παρατηρείται στα μεταλλευτικά απόβλητα. Υπάρχει ισχυρή γεωχημική συσχέτιση του Zn με το Cd (του οποίου πρωταρχική πηγή θεωρείται ο σφαλερίτης), γεγονός που δείχνει ότι το Cd σταθεροποιείται στη δομή του σμιθσονίτη (Skarpelis and Argyraki, 2009).

Γιαροσίτης

Ο γιαροσίτης $[KFe_3(OH)_6(SO_4)_2]$ είναι ένα τυπικό ορυκτό σε όξινα περιβάλλοντα, πλούσια σε θειικά ιόντα. Συνήθως εμφανίζεται με μορφή ερυθροκάστανων κηλίδων και επανθημάτων στα όξινα θειικά εδάφη, χαρακτηριστικά του συγκεκριμένου σημείου δειγματοληψίας (KA02). Ο γιαροσίτης είναι το πιο κοινό μέλος της οικογένειας των βασικών θειικών ορυκτών του Fe και προκύπτει από μερική αντικατάσταση ή ολική υποκατάσταση του K^+ από κάποιο άλλο μονοσθενές (Na, H_3O , NH_4 , Ag, Pb) ή κάποια δισθενή κατιόντα (Bigham, 1994). Ο σχηματισμός του ορυκτού σε οξειδωτικά περιβάλλοντα είναι ενδεικτικός διάλυσης των πυριτικών ορυκτών (π.χ. K-μαρμαρυγιών) που είναι και η πηγή του K (Jambor, 1994). Το χαμηλό pH (<3), οι υψηλές συγκεντρώσεις θειικών και η δραστηριότητα των βακτηρίων οδηγούν στο σχηματισμό του γιαροσίτη. Ο γιαροσίτης αποθηκεύει προσωρινά την οξύτητα, τα θειικά, τον Fe, το Al και διάφορα μέταλλα. Αυτά τα στοιχεία απελευθερώνονται εκ νέου μέσω διαλυτοποίησης σε ένα πολύ όξινο περιβάλλον (Lottermoser, 2003). Η δημιουργία του γιαροσίτη μπορεί να απομακρύνει το As από τα διαλύματα (Gault et al., 2005) με υποκατάσταση του θειικού μέλους.

Επίσης, μπορεί να ενσωματώσει διάφορα ανεπιθύμητα στοιχεία στο κρυσταλλικό του πλέγμα, όπως Cu, Zn και Pb με διαδικασίες προσρόφησης, υποκατάστασης και συγκαθίζησης (Levy et al., 1997).

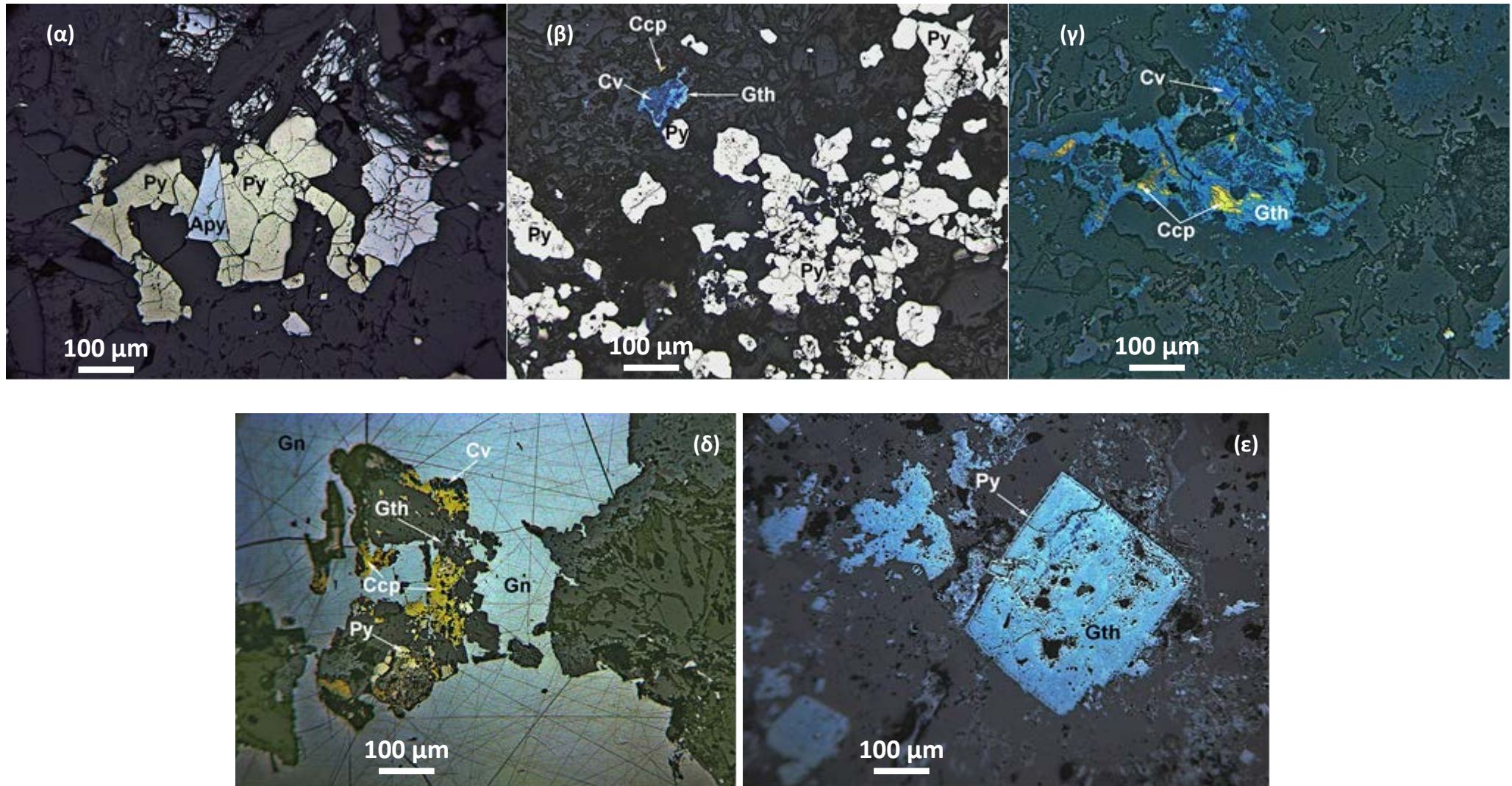
Κοβελλίνης

Στις εικόνες 5.1β,γ,δ και 5.2ε φαίνεται η εξαλλοίωση και αντικατάσταση του χαλκοπυρίτη από κοβελλίνη [CuS] και γκαιτίτη καθώς και η ψευδομόρφωση κατά χαλκοπυρίτη. Κατά τους Blowes et al. (2003) αυτό εξηγείται, καθώς οι ίδιοι υποστηρίζουν ότι ο περισσότερος κοβελλίνης στα μεταλλευτικά απόβλητα προκύπτει από την ανακατανομή του διαλυτοποιημένου Cu που τυπικά προκύπτει από τον χαλκοπυρίτη. Ο κοβελλίνης ανήκει στα θειούχα ορυκτά που δεν έχουν δυνατότητα για μεγάλη παραγωγή οξύτητας (Dold, 2005; Alpers et al., 1994). Αυτό συμβαίνει για δύο κυρίως λόγους: α) Δεν περιέχει σίδηρο στο κρυσταλλικό του πλέγμα και β) η κρυσταλλική του δομή έχει μεγάλη σταθερότητα που τον κατατάσσει στα ελάχιστα διαλυτά ορυκτά (Lottermoser, 2003). Μαζί με γιαροσίτη, γύψο και γκαιτίτη, ο κοβελλίνης γεμίζει τους διακοκκώδεις πόρους και τις θεμελιώδεις μάζες στα μεταλλευτικά απόβλητα (Lottermoser, 2003). Το ορυκτό αυτό έχει ρόλο αποθηκευτικού χώρου για τον Cu, τον οποίο θα απελευθερώσει κάτω από όξινες οξειδωτικές συνθήκες (Moncur et al., 2009).

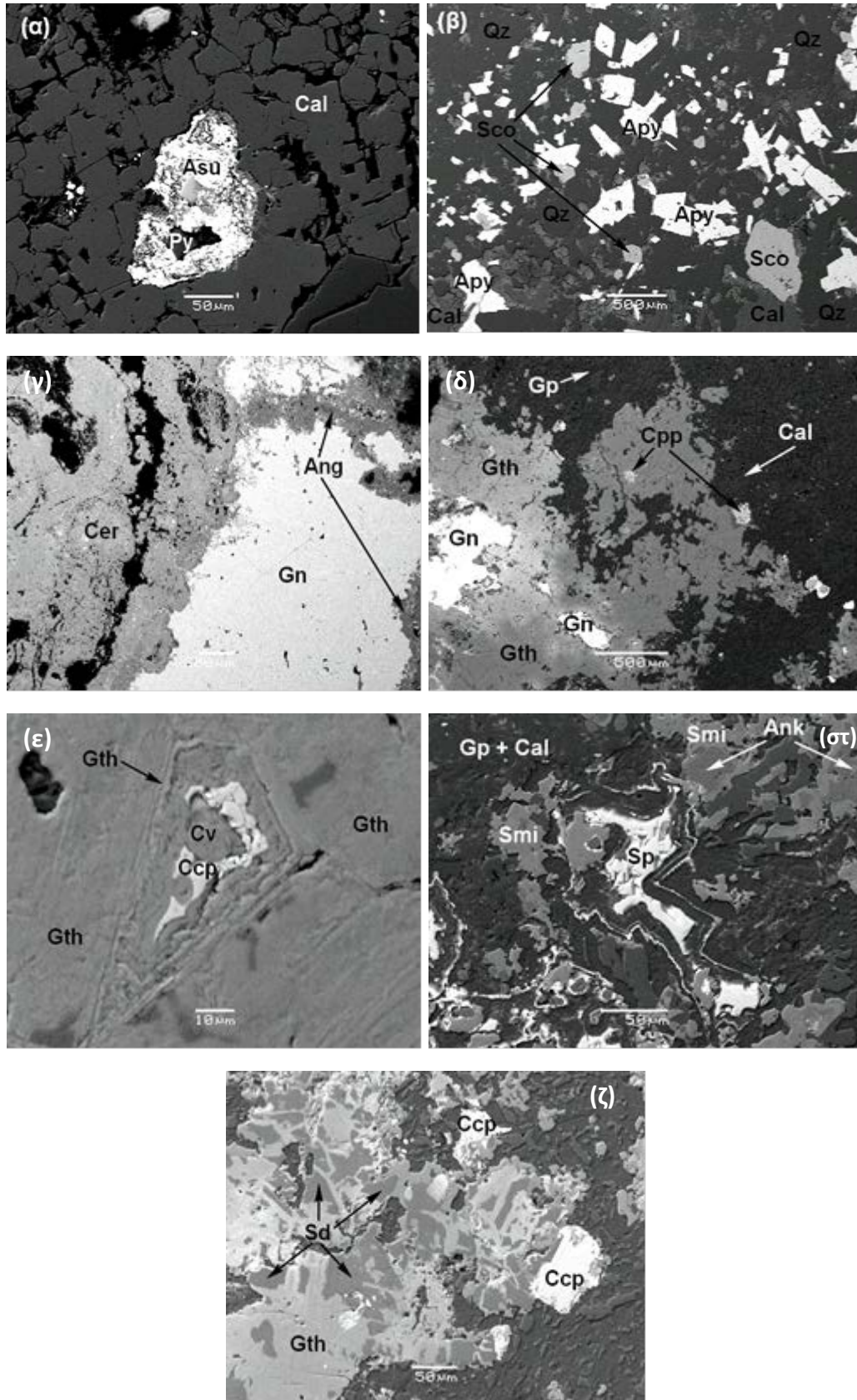
Κοπιαπίτης

Η ομάδα των ορυκτών του κοπιαπίτη [$XR_4^{3+}(SO_4)_6(OH)_2 \cdot 20 H_2O$](όπου X: Na, K, Ca, Cu, Fe^{2+} , Mn, Mg, Zn, Al, Fe^{3+} και R: κυρίως Fe^{3+} ή Al^{3+}) είναι από τις πιο κοινές ομάδες των θειικών ορυκτών του Fe. Γενικά, βρίσκεται στη ζώνη οξείδωσης των θειούχων κοιτασμάτων. Δημιουργεί κίτρινους έως πορτοκαλί κρυστάλλους σαν χαλαρά αθροίσματα και κρούστες στην επιφάνεια θειούχων ορυκτών και σε σωρούς τελμάτων και μεταλλευτικών αποβλήτων, ειδικά σε περιοχές που προστατεύονται από βροχοπτώσεις και παροδικές επιφανειακές απορροές (Jamieson et al., 2005). Επίσης, μπορεί να εμφανίζεται με την μορφή επανθημάτων σε θέσεις ανάπτυξης όξινης απορροής (Nordstrom and Alpers, 1999), γεγονός που ανταποκρίνεται στο συγκεκριμένο σημείο δειγματοληψίας (KA02). Είναι ένας γνωστός δείκτης μεγάλης οξύτητας και ο σχηματισμός του απομακρύνει αποτελεσματικά κάποια στοιχεία από την απορροή, που όμως η διήθηση μετεωρικού νερού δημιουργεί βίαια διάλυση και ακόλουθη απελευθέρωση αυτών των στοιχείων (Robinson, 2000). Καθώς είναι ένα

ευδιάλυτο ορυκτό (Alpers et al.,1994; Nordstrom and Alpers, 1999; Plumlee, 1999), είναι ικανός μόνο για προσωρινή κατακράτηση των ανεπιθύμητων στοιχείων, ενώ αποθηκεύει δυναμικό οξείδωσης και οξύτητας με τη μορφή Fe^{3+} (Nordstrom and Alpers, 1999).



Εικόνα 5.1: α) Συμφύσεις αρσеноπυρίτη (Apy) με σιδηροπυρίτη (Py) (Δείγμα KA1C, περιοχή Καμάριζας), β) Υπολειμματικός σιδηροπυρίτης (Py) και κοβελλίνης (Cv), γκαϊτίτης (Gth) από εξαλλοίωση χαλκοπυρίτη (Ccp) (Δείγμα KA02, περιοχή Καμάριζας), γ) Αντικατάσταση χαλκοπυρίτη (Ccp) από κοβελλίνη (Cv) και γκαϊτίτη (Gth) (Δείγμα KA02, περιοχή Καμάριζας), δ) Γαληνίτης (Gn) σε σύμφυση με αλλοτριόμορφο κρύσταλλο χαλκοπυρίτη (Ccp) εξαλλοιωμένο σε κοβελλίνη (Cv) και γκαϊτίτη (Gth) και κρυστάλλους σιδηροπυρίτη (Py) (Δείγμα EL01, περιοχή Ελάφου), ε) Ψευδομόρφωση γκαϊτίτη (Gth) κατά σιδηροπυρίτη (Py) (Δείγμα EL02, περιοχή Ελάφου). (Ανακλώμενο φως, N//).



Εικόνα 5.2: Εικόνες SEM με ακτινοβολία οπισθοσκεδάσεως. α) Μικτή φάση [πιθανώς αρσεντσομεμπίτης (Asu)] και σιδηροπυρίτης (Py) σε ασβεστίτη (Cal) (δείγμα KA1C, περιοχή Καμάριζας), β) Κρύσταλλοι αρσеноπυρίτης (Apy) και σκοροδίτη (Sco) σε χαλαζία (Qz) και ασβεστίτη (Cal) (δείγμα KA1E, περιοχή Καμάριζας), γ) Περιφερειακή ανάπτυξη δευτερογενούς ανγκλεσίτη (Ang) κατά την οξείδωση του γαληνίτη (Gn) και σχηματισμός κερουσίτη (Cer) λόγω αντίδρασης με ανθρακικά (δείγμα TA01, περιοχή Αγ.Τριάδας), δ) Υπολειμματικός

χαλκοπυρίτης (C_{pp}) από εξαλλοίωση προς γκαϊτίτη (G_{th}) (δείγμα EL01, περιοχή Ελάφου), ε) Ψευδομόρφωση κοβελλίτη (C_v) και γκαϊτίτη (G_{th}) κατά χαλκοπυρίτη (C_{pp}) (δείγμα EL01, περιοχή Ελάφου), στ) Δημιουργία σμιθσονίτη (S_{mi}) από οξείδωση του σφαλερίτη (S_p) και αντίδραση με ανθρακικά ορυκτά και συμφύσεις γύψου (G_p) - ασβεστίτη (C_{al}) (αριστερά) καθώς και ανκερίτης (A_{nk}) (δείγμα EL01, περιοχή Ελάφου), ζ) Αντικατάσταση χαλκοπυρίτη (C_{pp}) και σιδηρίτη (S_d) από γκαϊτίτη (G_{th}) (δείγμα EL01, περιοχή Ελάφου).

Αλουνίτης

Όταν όξινα θειικά διαλύματα που περιέχουν διαλυμένο Al αναμιγνύονται με νερά μεγαλύτερου pH, ή εξουδετερώνονται σε μεγαλύτερο pH από τα ανθρακικά ορυκτά, τότε αποτίθενται αδιάλυτα υδροξυθειικά ορυκτά, όπως ο αλουνίτης [KAl₃(SO₄)₂(OH)₆] (Bigam and Nordstorm, 2000). Ο αλουνίτης είναι ευρέως παρών στην υπεργενετική ζώνη ή στο οξειδωμένο τμήμα των πλούσιων σε θειούχα ορυκτά πετρωμάτων, υποδεικνύοντας πολύ όξινες συνθήκες (Estifanos, 2006). Ορυκτά όπως ο αλουνίτης μπορούν να φιλοξενήσουν στη δομή τους κάποια μέταλλα και να ελαττώσουν την κινητικότητά τους (Plumlee and Nash, 1995).

Κερουσσίτης

Σε μεταλλευτικά απόβλητα από κοιτάσματα πλούσια σε θειούχα ορυκτά του Pb, τυπικά σχηματίζεται ανγκλεσίτης. Όταν όμως στα φιλοξενούντα πετρώματα και στα σύνδρομα ορυκτά υπάρχουν άφθονα ανθρακικά ορυκτά, τότε δημιουργείται κερουσσίτης [PbCO₃] (Blowes et al., 2003). Όπως συμβαίνει και με τον ανγκλεσίτη, ο κερουσσίτης είναι ένα ελάχιστα διαλυτό ορυκτό (Lottermoser, 2003), ενδεικτικό ελαφρά όξινων συνθηκών (Krauskopf and Bird, 1995). Η δημιουργία μιας τέτοιας αδιάλυτης ασπίδας ξεκινά με την απόθεση του ανγκλεσίτη σε χαμηλές τιμές pH, ακολουθούμενη από αδιάλυτα ανθρακικά ορυκτά του Pb, όπως ο κερουσσίτης. Μετά την οξείδωση των θειούχων ορυκτών, η τιμή του pH τείνει να αλλάξει προς ουδέτερες και βασικές συνθήκες, λόγω της απουσίας του οξέος που συνδέεται με την οξείδωση (η συγκέντρωση των SO₄²⁻ μειώνεται και το pH αυξάνεται). Ο κερουσσίτης γίνεται πιο σταθερός από τον ανγκλεσίτη και ο πρώτος αντικαθιστά τον δεύτερο (Εικόνα 5.2γ). Η αντίδραση που περιγράφει την διαδικασία είναι η εξής: PbSO₄ + H₂CO₃ ↔ PbCO₃ + SO₄²⁻ + 2H⁺ (Reichert and Borg, 2008).

Ανκερίτης – Σιδηρίτης

Τα ανθρακικά ορυκτά παίζουν έναν εξαιρετικά σημαντικό ρόλο στις αντιδράσεις εξουδετέρωσης οξέων. Ορυκτά όπως ο ασβεστίτης, ο δολομίτης, ο ανκερίτης [Ca(Fe,Mg)(CO₃)₂] ή ο μαγνησίτης ουδετεροποιούν το οξύ που παράγεται από την οξείδωση των θειούχων ορυκτών. Ο σιδηρίτης (FeCO₃) είναι ένα κοινό σύνδρομο ορυκτό στο μετάλλευμα Λαυρίου. Η ικανότητα ουδετεροποίησης του

σιδηρίτη εξαρτάται από τις οξειδοαναγωγικές συνθήκες του περιβάλλοντος αποσάθρωσης. Κάτω από αναγωγικές συνθήκες, ο σιδηρίτης διαλύεται για να δώσει ιόντα δισανθρακικά και Fe^{2+} . Αντίθετα, σε ένα ανοιχτό σύστημα με άφθονο οξυγόνο, η διάλυση του σιδηρίτη δεν έχει κανένα ουδετεροποιητικό αποτέλεσμα (Lottermoser, 2003). Τα κατιόντα που απελευθερώνονται από την οξείδωση των θειούχων και τη διάλυση των ανθρακικών μπορούν να οδηγήσουν στο σχηματισμό δευτερογενών φάσεων υδροξειδίων που συσσωρεύονται στα στερεά απόβλητα (Εικόνα 5.2ζ). Αυτές οι φάσεις μπορούν ακολούθως να διαλυθούν καθώς παράγεται επιπρόσθετο οξύ μέσω των αντιδράσεων οξείδωσης των θειούχων ορυκτών. Η διάλυση αυτών των δευτερογενών φάσεων συμβάλει στην εξουδετέρωση των παραγόμενων οξέων (Blowes et al., 2003). Περιβαλλοντικά έχει διαπιστωθεί η απομάκρυνση του As μέσω διαδικασιών προσρόφησης στον σιδηρίτη (Guo et al., 2007).

Ανγκλεσίτης

Αποτέλεσμα της οξείδωσης του γαληνίτη είναι ο ανγκλεσίτης ($PbSO_4$) σε ισορροπία με διάλυμα Pb^{2+} και SO_4^{2-} σύμφωνα με την αντίδραση $PbS + 2O_2 \rightarrow Pb^{2+} + SO_4^{2-}$ (Dold, 2005). Ο σχηματισμός ορίων δευτερογενούς ανγκλεσίτη περιφερειακά του γαληνίτη κατά την οξείδωση (Εικόνα 5.2γ) επιβραδύνει την περαιτέρω αντικατάσταση του τελευταίου αλλά δεν τη σταματάει (Moncur et al., 2009; Lottermoser, 2003). Πρόκειται για ένα ελάχιστα διαλυτό ορυκτό και από τη στιγμή που σχηματίζεται θα ακινητοποιήσει αποτελεσματικά τα στοιχεία των αλκαλικών γαιών όπως επίσης και τον Pb. Το ορυκτό δρα σαν δεξαμενή για τα θειικά, το Ba, το Sr και τον Pb σε οξειδωμένα θειούχα μεταλλευτικά απόβλητα και η απόθεσή του ελέγχει την ποσότητα των στοιχείων αυτών σε διαλύματα όξινης απορροής (Lottermoser, 2003). Κατά τη διαδικασία της οξείδωσης, ο Pb διατηρείται ως ανγκλεσίτης ή κερουσίτης, ανάλογα με τις σχετικές ενεργότητες των θειικών ιόντων και των ανθρακικών ριζών στο μετεωρικό νερό (Skarpelis and Argyraki, 2009). Σε φυσικά οξυγονωμένα περιβάλλοντα θεωρείται ασθενώς διαλυτός σε συνθήκες $pH < 6$ (Blowes et al., 2003).

Πλουμπογιαροσίτης

Ο μολυβδούχος γιαροσίτης είναι μέλος της οικογένειας του γιαροσίτη $AFe_3(SO_4)_2(OH)_6$, η οποία ανήκει στην υπερομάδα ορυκτών του αλουνίτη. Ο πλουμπογιαροσίτης $[Pb_{0.5}Fe_3(SO_4)_2(OH)_6]$ εμφανίζεται σε εδάφη που φέρουν Pb, σε περιοχές οξείδωσης θειούχων ορυκτών Pb, και σε αποθέσεις ορυκτών όξινης

απορροής (Forray et al., 2010; Szymanski, 1985). Είναι σχετικά σταθερό ορυκτό κάτω από όξινες συνθήκες, αλλά όσο αυξάνεται το pH (πάνω από 4 – 5) (Hochella et al., 1999), ευνοείται η διαλυτότητά του, όπως και των άλλων θεικών ορυκτών του Pb (Roussel et al., 2000). Παρ' όλα αυτά με ελάττωση του περιεχομένου Pb σε σχεδόν ουδέτερες συνθήκες παραμένει σταθερός (Forray et al., 2010). Είναι σύνηθες, η κατάληψη του Α μέλους της ομάδας του γιαιοσίτη να γίνεται από αλκάλια όπως K^+ και Na^+ αλλά παρουσιάζονται διάφορες υποκαταστάσεις, οι οποίες αντανακλούν την ευελιξία της δομής του γιαιοσίτη όσον αφορά το μέγεθος του ιόντος και το φορτίο. Αυτό το χαρακτηριστικό κάνει αυτά τα ορυκτά που ομοιάζουν προς τον γιαιοσίτη (όπως ο πλουμπογιαιοσίτης) να είναι ιδιαίτερα κατάλληλα στο να παγιδεύουν ανεπιθύμητα, δυνητικά τοξικά για το περιβάλλον μεταλλικά στοιχεία, όπως Cr, Cd, As, Ga και Hg (Forray et al., 2010). Η επιφανειακή απόθεση του πλουμπογιαιοσίτη στην περιφέρεια κόκκων που φέρουν Pb δρα στην ελάττωση της διαλυτότητας του στοιχείου αυτού στα εδάφη που έχουν προσβληθεί από τα μεταλλευτικά απόβλητα (Davis et al., 1993).

5.2 Αποτελέσματα Χημισμού - Συζήτηση

Στον **πίνακα 5.6** δίνονται τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων των στοιχείων που προσδιορίζονται στην απόφαση του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου [2009/359/EK](#), καθώς και τα όρια συγκεντρώσεων που ορίζονται από τα Ολλανδικά πρότυπα για τα εδάφη. Στον **πίνακα 5.7** παρατίθενται τα αποτελέσματα λοιπών στοιχείων που ανιχνεύθηκαν για τα σύνθετα δείγματα της παρούσας έρευνας, τα οποία δεν προβλέπονται από την εν λόγω απόφαση.

Τα κυριότερα τοξικά χημικά στοιχεία που μπορούν να δημιουργήσουν προβλήματα σε ένα οικοσύστημα και στο γεωπεριβάλλον εν γένει, εξετάζονται βάσει των πιθανών πηγών προέλευσής τους και των συγκεντρώσεων τους, συγκριτικά με τα διεθνή περιβαλλοντικά όρια:

Αρσενικό (As)

Το As στο υλικό των σωρών των μεταλλευτικών αποβλήτων που εξετάστηκαν παρουσιάζει συγκεντρώσεις που κυμαίνονται μεταξύ 388 και 38790 ppm με το σύνθετο δείγμα KA1CWE της περιοχής Καμάριζας να εμφανίζει τις υψηλότερες συγκεντρώσεις.

Μια μικρή ποσότητα As είναι συχνά παρούσα στη δομή του σιδηροπυρίτη. Η οξείδωση των θειούχων ορυκτών παράγει τις υψηλότερες συγκεντρώσεις διαλυμένου As. Ο αρσеноπυρίτης θεωρείται η κύρια πηγή αρσενικού (αντίδραση οξείδωσης: $4\text{FeAsS} + 13\text{O}_2 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{FeSO}_4 + 4\text{H}_3\text{AsO}_4$) ενώ ο σχηματισμός του ελάχιστα διαλυτού σκοροδίτη ($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), περιορίζει την κινητικότητα του αρσενικού. Άλλα ορυκτά τα οποία παίζουν σημαντικό ρόλο στην καθήλωση του στοιχείου αυτού στα μεταλλευτικά απόβλητα είναι ο γκαιτίτης και ο γιαροσίτης. Στο επιφανειακό στρώμα του γιαροσίτη, το As(V) μπορεί να υποκαταστήσει το θειικό μέλος ([Kocourkova et al., 2011](#)).

Η υψηλή περιεκτικότητα του αρσενικού στους σωρούς των αποβλήτων της Λαυρεωτικής χερσονήσου οφείλεται στη συμμετοχή του στη μεταλλοφορία, κυρίως στον αρσеноπυρίτη, το σιδηροπυρίτη και τα συνοδά θειοάλατα καθώς και στα αρσενικά ορυκτά του gossan και των υπεργενετικών μεταλλοφόρων σωμάτων (**Κεφ. 3.3**). Συγκρίνοντας τις συγκεντρώσεις των δειγμάτων με τα Ολλανδικά πρότυπα για τα εδάφη (**Πίνακας 5.6**), παρατηρείται πολλαπλάσια περιεκτικότητα σε αυτό το στοιχείο για όλα τα δείγματα που εξετάστηκαν στην παρούσα μελέτη, σε

σχέση με την Ολλανδική τιμή παρέμβασης των 55 mg/kg. Τα στοιχεία αυτά είναι σύμφωνα με τη γεωχημική διασπορά του στοιχείου στα εδάφη, καθώς οι υψηλότερες συγκεντρώσεις As εντοπίζονται στην περιοχή της Καμάριζας όπως παρουσιάζεται και στον αντίστοιχο γεωχημικό χάρτη (Εικόνα 3.4).

Κάδμιο (Cd)

Το Cd στο υλικό των σωρών των μεταλλευτικών αποβλήτων παρουσιάζει συγκεντρώσεις που κυμαίνονται μεταξύ 51 και 301 ppm με το σύνθετο δείγμα ΚΑ1CWE της περιοχής Καμάριζας να εμφανίζει τις υψηλότερες συγκεντρώσεις.

Σχεδόν όλο το Cd στη θειούχο μεταλλοφορία εμφανίζεται ως υποκαταστάτης άλλων στοιχείων στα θειούχα ορυκτά. Εμφανίζεται κυρίως στον σφαλερίτη [το κοινό αποτέλεσμα της υγρής οξείδωσης του σφαλερίτη είναι ένα έκπλυμα πλούσιο σε Zn και θειικά άλατα με κυμαινόμενες ποσότητες Cd (Dold, 2005)], ενώ η μέση περιεκτικότητα του Cd στα θειούχα ορυκτά του Zn είναι 0.3%, με το σφαλερίτη να περιέχει το στοιχείο με ποσοστά 0.20 έως 0.58 % κ.β. (Skarpelis, 2007). Άλλα συνήθη θειούχα ορυκτά που μπορούν να περιέχουν το συγκεκριμένο στοιχείο σε μεγάλες ποσότητες είναι ο τετραεδρίτης - τενναντίτης (Fleischer et al., 1974). Η υψηλή περιεκτικότητα του καδμίου στους σωρούς των αποβλήτων της Λαυρεωτικής χερσονήσου οφείλεται στη συμμετοχή του στο σμιθσονίτη και το σφαλερίτη.

Συγκρίνοντας τις συγκεντρώσεις των δειγμάτων με τα Ολλανδικά πρότυπα για τα εδάφη (Πίνακας 5.6), παρατηρείται πολλαπλάσια περιεκτικότητα σε αυτό το στοιχείο για όλα τα δείγματα που εξετάστηκαν στα πλαίσια της παρούσας μελέτης, σε σχέση με την Ολλανδική τιμή παρέμβασης των 12 mg/kg. Και σε αυτή την περίπτωση τα στοιχεία είναι σύμφωνα με τη γεωχημική διασπορά που έχει παρατηρηθεί σε προηγούμενες μελέτες (Εικόνα 3.4).

Αντιμόνιο (Sb)

Το Sb στο υλικό των σωρών των μεταλλευτικών αποβλήτων παρουσιάζει συγκεντρώσεις που κυμαίνονται μεταξύ 83 και 1226 ppm με το σύνθετο δείγμα ΚΑ02 να εμφανίζει τις υψηλότερες συγκεντρώσεις.

Οι κύριοι κομιστές του στοιχείου είναι ο αρσеноπυρίτης και ο σιδηροπυρίτης, με τον τελευταίο να περιέχει πάνω από 100 ppm Sb, υποκαθιστώντας το θείο στα κρυσταλλικά πλέγματα. Επίσης εμφανίζεται σε μικρές έως ελάχιστες ποσότητες

στους γαληνίτη, σφαλερίτη και άλλα θειούχα ορυκτά με κυμαινόμενο ποσοστό 0.05 - 0.5% (Boyle and Jonasson, 1984).

Συγκρίνοντας τις τιμές συγκέντρωσης που δίνονται στον πίνακα 5.7 με τα Ολλανδικά πρότυπα για εδάφη (22 mg/kg) τα μεταλλευτικά απόβλητα κρίνεται ότι έχουν αρκετά υψηλή περιεκτικότητα σε Sb. Εξαιτίας των μεγάλων φορτίων των οξειδωτικών καταστάσεων (III) και (V) και την ακαριαία υδρόλυση αυτών στα ένυδρα διαλύματα, το στοιχείο δημιουργεί ευκίνητες ενώσεις και πολυμερή, κυρίως με το οξυγόνο και το θείο στις περισσότερες φυσικές διεργασίες (Boyle and Jonasson, 1984). Έτσι εξηγείται και η μεγάλη συγκέντρωση του στοιχείου στο σωρό KA02, λόγω του φαινομένου της όξινης απορροής που παρατηρείται. Η γεωχημική αποτύπωση της διασποράς (Εικόνα 3.4) σε αυτή την περίπτωση δεν είναι απόλυτα σύμφωνη με τα αποτελέσματα των μετρήσεων του πίνακα 5.7.

Χαλκός (Cu)

Ο Cu στο υλικό των σωρών των μεταλλευτικών αποβλήτων παρουσιάζει συγκεντρώσεις που κυμαίνονται μεταξύ 528 και 7440 ppm με το σύνθετο δείγμα KA1CWE να εμφανίζει τις υψηλότερες συγκεντρώσεις.

Ο Cu συναντάται με τις μορφές των χαλκοπυρίτη και υπεργενετικά του κοβελλίτη και πλήθος υπεργενετικών ορυκτών, καθώς και με την πιθανή συμμετοχή του σε ένυδρες θειικές φάσεις (π.χ. κοπιαπίτης), ενώ σημειώνεται και η μικρή συγκέντρωση του στοιχείου σε σφαλερίτες (Κεφ. 3.3) (Skarpelis, 2007). Η προσρόφηση του Cu σε οξυδροξείδια του Fe θεωρείται κοινή, αλλά η επαναπόθεση του με τη μορφή θειούχων ορυκτών πραγματοποιείται όπου οι συνθήκες είναι αναγωγικές (Blowes et al., 2003). Όπου ο Cu υπάρχει σε μεγάλη αφθονία, μεγάλες ποσότητες μπορούν να διαλυτοποιηθούν και να μεταφερθούν αν το pH είναι μικρότερο του 5 (Thornber, 1985). Επίσης, από όλα τα βασικά μέταλλα έχει την μεγαλύτερη τάση να προσροφάται σε οξείδια ή αργιλικά ορυκτά και μπορεί να δημιουργήσει διαλυτές και αδιάλυτες ενώσεις με το οργανικό υλικό του εδάφους (Farrah and Pickering, 1979; Amonette, 2004). Με αυτό τον τρόπο εξηγείται και η σύμφωνη με τα αποτελέσματα γεωχημική διασπορά του στοιχείου που παρουσιάζεται στα εδάφη της Λαυρεωτικής (Εικόνα 3.4). Όσον αφορά τα όρια συγκέντρωσης, σύμφωνα με τα Ολλανδικά πρότυπα (Πίνακας 5.6) αυτά κρίνονται πολύ υψηλότερα από τα επιτρεπτά (190 mg/kg).

Μόλυβδος (Pb)

Ο Pb στο υλικό των σωρών των μεταλλευτικών αποβλήτων παρουσιάζει συγκεντρώσεις που κυμαίνονται από 11790 έως >20000 ppm με τα σύνθετα δείγματα TA12 και EL123 να εμφανίζουν τις υψηλότερες συγκεντρώσεις.

Ο Pb, εκτός από τη θειούχο ένωση του γαληνίτη, συμμετέχει με πλήθος άλλων φάσεων. Δευτερογενή ορυκτά που φιλοξενούν τον Pb στα μεταλλευτικά απόβλητα είναι ο ανγκλεσίτης και ο κερουσίτης, καθώς επίσης ο πλουμπογιαροσίτης και κάποιες θεικές φάσεις, ενδεικτικές όξινων και οξειδωτικών συνθηκών. Η διαλυτότητα του Pb είναι περιορισμένη στα ορυκτά που αναγνωρίστηκαν στους εξεταζόμενους σωρούς αποβλήτων (**Κεφ. 5.1**). Αυτό ερμηνεύεται και από τη δυσκινησία του στοιχείου κατά την υπεργενετική αλλοίωση. Έτσι μάλλον ερμηνεύεται και η γεωχημική διασπορά που παρατηρείται στον ανώτερο ορίζοντα των εδαφών της Λαυρεωτικής και ο ακόλουθος εμπλουτισμός τους με εμφανίσεις πολύ ανώμαλων τιμών (**Εικόνα 3.4**). Σύμφωνα με τα Ολλανδικά πρότυπα (**Πίνακας 5.6**) οι τιμές του Pb για όλους τους σωρούς είναι πολύ υψηλότερες των τιμών παρέμβασης (530 mg/kg).

Ψευδάργυρος (Zn)

Ο Zn στο υλικό των σωρών των μεταλλευτικών αποβλήτων παρουσιάζει συγκεντρώσεις που κυμαίνονται μεταξύ 7257 και 44255 ppm με το σύνθετο δείγμα KA1CWE να εμφανίζει τις υψηλότερες συγκεντρώσεις.

Το στοιχείο εμφανίζεται με δύο μορφές. Αυτή του σφαλερίτη, ως κύριο συστατικό της πρωτογενούς μεταλλοφορίας και αυτή του σμιθσονίτη, ως φάση υπεργενετικής αλλοίωσης. Η μεγάλη κινητικότητα του στοιχείου εξηγεί και τον εμπλουτισμό του στα εδάφη της Λαυρεωτικής. Ενώ με τη δημιουργία του σμιθσονίτη ελαττώνεται η διαλυτότητα, δεν ισχύει το ίδιο και για το σφαλερίτη, με αποτέλεσμα την μεγάλη γεωχημική διασπορά του στοιχείου. Τα αποτελέσματα των αναλύσεων είναι σύμφωνα με αυτά της γεωχημικής χαρτογράφησης (**Εικόνα 3.4**). Σύμφωνα με τα Ολλανδικά πρότυπα (**Πίνακας 5.6**) οι τιμές του Zn για όλους τους σωρούς είναι πολύ υψηλότερες των τιμών παρέμβασης (720 mg/kg).

Ni, Co, Cr

Τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων δείχνουν ότι τα τρία αυτά στοιχεία συγκριτικά με τα Ολλανδικά πρότυπα (**Πίνακας 5.6**) δεν παρουσιάζουν επικίνδυνες συγκεντρώσεις. Από τους ορυκτολογικούς προσδιορισμούς δεν προκύπτει πρωτογενής ή δευτερογενής φάση που να περιέχει τα συγκεκριμένα στοιχεία. Η γεωχημική συνάφεια των Ni και Cr με τον Fe, οδηγεί στο συμπέρασμα ότι τα δύο αυτά στοιχεία μπορούν να υποκαθιστούν τον Fe στο πλέγμα των γκαιίτη και αιματίτη ([Manceau et al., 2000](#)) ή να ροφώνται στη δομή του γκαιίτη.

Hg, Mo, V

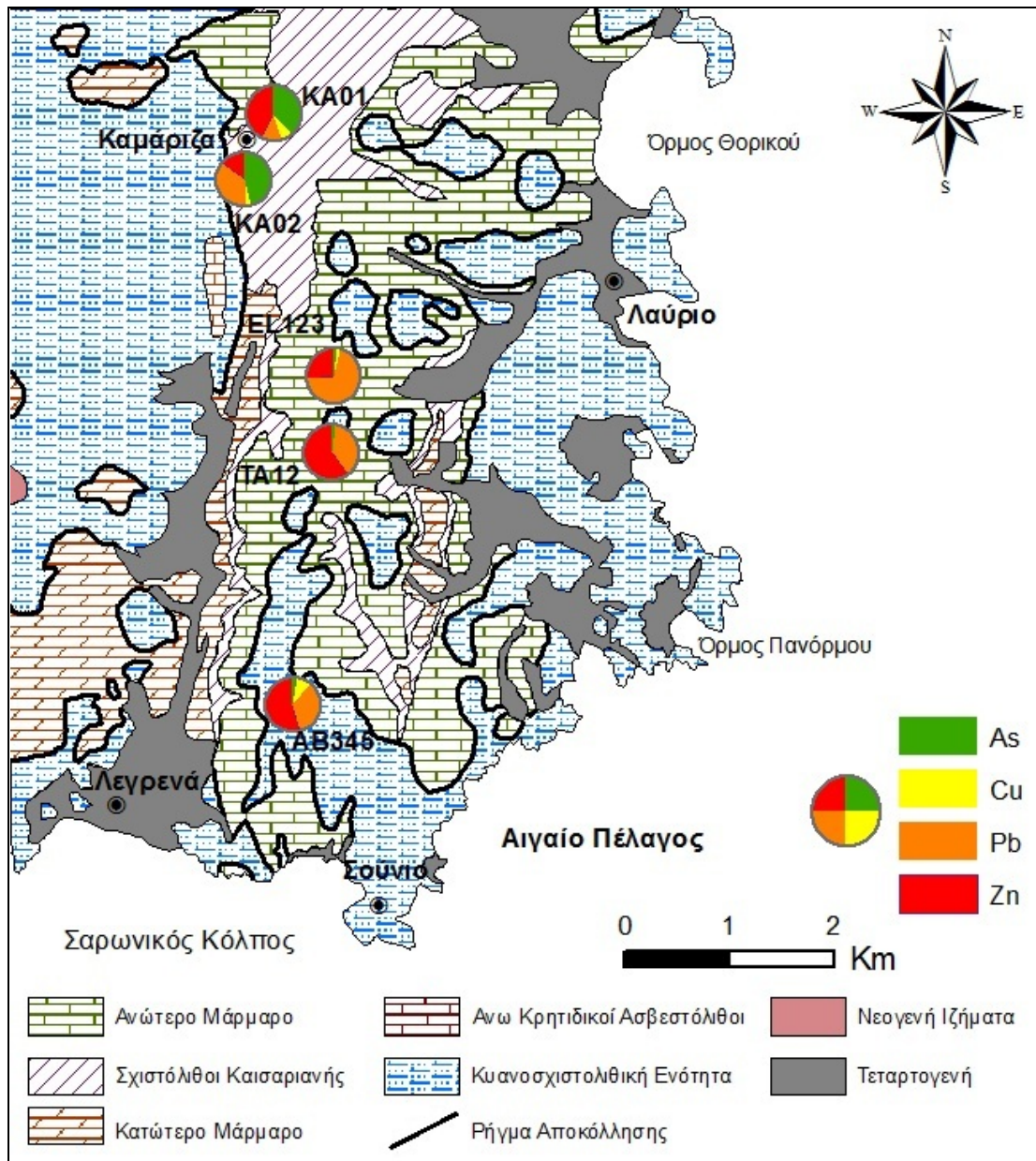
Και σε αυτή την περίπτωση τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων δείχνουν ότι τα τρία αυτά στοιχεία συγκριτικά με τα Ολλανδικά πρότυπα (**Πίνακας 5.6**) δεν παρουσιάζουν αξιόλογες συγκεντρώσεις. Δεν υπάρχουν διακριτές ορυκτολογικές φάσεις που να περιέχουν τα εν λόγω στοιχεία. Αυτό σημαίνει ότι οι μικρές συγκεντρώσεις που ανιχνεύθηκαν προκύπτουν λόγω φαινομένων προσρόφησης ή συγκαθίζησης. Το V μπορεί να έχει σαν πρωταρχική πηγή τους μεταπηλίτες που βρίσκονται στα μάρμαρα ή στους Σχιστόλιθους Καισαριανής ([Skarpelis and Argyraki, 2009](#)), ενώ μπορεί να συναποτίθεται με τον Fe στους λειμωνίτες ([Dill, 2010](#)). Ο Hg μπορεί να συνυπάρχει στη δομή του σφαλερίτη, του σιδηροπυρίτη, του γαληνίτη και του μαρκασίτη. Τέλος, το Mo βρίσκεται στα πλαίσια της φυσιολογικής σύστασης του ηπειρωτικού φλοιού ([Dill, 2010](#)), με πιθανότερες πηγές τα ορυκτά χαλκοπυρίτη, σιδηροπυρίτη και σφαλερίτη.

Πίνακας 5.6: Χημισμός αντιπροσωπευτικών δειγμάτων των διαφόρων σωρών αποβλήτων όπως ορίζονται από την απόφαση του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου 2009/359/ΕΚ, άρθρο 1, παρ. 1(γ). Ακολουθώς παρατίθενται και οι οριακές τιμές για εδάφη (mg/kg επί ξηρού δείγματος) σύμφωνα με τα Ολλανδικά πρότυπα (ESDAT, 2009).

Περιοχή - Δείγμα		As	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Mo	Ni	Pb	V	Zn
		ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
Ανάλυση στο σύνθετο δείγμα του σωρού ΚΑ01	Καμάριζα - ΚΑ1CWE	38790	301	21	16	7439	1,4	1	41	11790	18	44255
	Καμάριζα - ΒΚΑ1C	>10000	186	18	10	3760	1,0	4	23	9060	12	>10000
	Καμάριζα - ΒΚΑ1E	>10000	189	11	8	3090	3,7	2	14	>10000	6	>10000
Ανάλυση στις επιμέρους ενότητες του σωρού ΚΑ01	Καμάριζα - ΒΚΑ1W	>10000	219	23	17	2830	0,7	1	23	>10000	21	>10000
	Καμάριζα - ΚΑ02	24130	75	11	12	1818	2,2	1	10	18739	10	8024
	Έλαφος - ΕΛ123	388	51	36	96	544	0,5	4	135	>20000	14	7527
Αγ.Τριάδα - ΤΑ12		913	123	23	29	528	2,7	2	67	>20000	5	31601
Αγ.Βαρβάρα - ΑΒ345		1116	185	47	113	4730	0,6	2	72	18552	15	28634
Ολλανδικά πρότυπα για εδάφη	Βέλτιστη Συγκέντρωση (mg/kg)	29	0,8	9	100	36	0,3	3	35	85	42	140
	Τιμές Παρέμβασης (mg/kg)	55	12	240	380	190	10	200	210	530	250	720

Πίνακας 5.7: Πρόσθετα αναλυτικά δεδομένα μη προβλεπόμενα από την απόφαση του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου 2009/359/ΕΚ.

Περιοχή - Δείγμα	Bi	Ca	Fe	Mg	Mn	S	Sb
	ppm	%	%	%	ppm	%	ppm
Καμάριζα - ΚΑ1CWE (Σύνθετο δείγμα)	34	9,8	26,7	0,3	7917	3,4	646
Καμάριζα - ΒΚΑ1C	37	4,1	29,0	0,1	4310	1,1	588
Καμάριζα - ΒΚΑ1E	16	9,1	19,8	0,5	4030	6,7	631
Καμάριζα - ΒΚΑ1W	31	3,5	29,5	0,2	8090	7,0	544
Καμάριζα - ΚΑ02	54	13,0	19,3	0,2	436	16,7	1226
Έλαφος - ΕΛ123	8	14,7	19,0	1,1	5739	0,8	83
Αγ.Τριάδα - ΤΑ12	2	18,6	16,4	2,7	5844	0,7	112
Αγ.Βαρβάρα - ΑΒ345	18	11,9	18,1	0,5	3420	3,7	142



Εικόνα 5.3: Θεματική χαρτογραφία με χρήση λογισμικού GIS που δείχνει τις υψηλές περιεκτικότητες ορισμένων χημικών στοιχείων των σωρών μεταλλευτικών αποβλήτων (Προσαρμογή χάρτη από Skarpelis, 2007).

5.3 Αποτελέσματα στατικών δοκιμών - Συζήτηση

Για τα πέντε σύνθετα δείγματα των υπό εξέταση μεταλλευτικών αποβλήτων πραγματοποιήθηκαν οι ακόλουθες πρότυπες δοκιμές:

1. Στατική δοκιμή προσδιορισμού ισοζυγίου Οξέος – Βάσεως (Acid - Base Accounting, ABA)
2. Τροποποιημένη μέθοδος Προσδιορισμού Δυναμικού Εξουδετέρωσης (κατά Sobek)
3. Μέτρηση pH Πολφού (paste pH)

Η μέτρηση του ολικού S μέσω της συσκευής LECO Sulphur Analyzer καθώς και ο προσδιορισμός των περιεχόμενων θεικών (**Παράρτημα II**) αποτελούν πρώτο βήμα για τον υπολογισμό του δυναμικού παραγωγής οξύτητας. Επίσης, βοηθούν στον υπολογισμό του περιεχόμενου S ως συστατικού θειούχων ορυκτών, απαραίτητο κριτήριο για τον χαρακτηρισμό των αποβλήτων ως αδρανών ή μη (απόφαση Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου [2009/359/EK](#), άρθρο 1, παρ. 1(β)). Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον πίνακα **5.8** από τον οποίο και προκύπτει ότι τα σύνθετα δείγματα KA1CWE (Καμάριζα), KA02 (Καμάριζα) και AB345 (Αγ.Βαρβάρα) έχουν περιεκτικότητα S μεγαλύτερη του 1% στις θειούχες ενώσεις, ακόμα και δεκαπλάσια της οριακής αυτής τιμής.

Πίνακας 5.8: Υπολογισμός S στα θειικά και θειούχα ορυκτά		
Περιοχή – Δείγμα	S σε θειικά ορυκτά (%)	S σε θειούχα ορυκτά (%)
Καμάριζα – KA1CWE (Σύνθετο δείγμα)	0.32	3.09
Καμάριζα - BKA1E	1.07	5.62
Καμάριζα - BKA1C	0.59	0.47
Καμάριζα - BKA1W	1.33	5.64
Καμάριζα - KA02	5.96	10.78
Αγ.Τριάδα - TA12	0.28	0.50
Έλαφος - EL123	0.17	0.49
Αγ.Βαρβάρα - AB345	1.79	1.95

Αποτελέσματα Δοκιμής Acid Base Accounting

Το πρώτο στάδιο δοκιμής περιέλαβε την εκτέλεση προκαταρκτικής δοκιμής (fizz test) για τον προσδιορισμό της ποσότητας των ορυκτών που καταναλώνουν οξύτητα και κατ' επέκταση τον καθορισμό του κατάλληλου διαλύματος για τη συνέχεια της δοκιμής. Ο ρυθμός έκλυσης αερίων κατά την προκαταρκτική δοκιμή χαρακτηρίζεται από ελάχιστος έως ισχυρός, που σχετίζεται με ελάχιστη έως ισχυρή παρουσία ανθρακικών ορυκτών. Με βάση τον ρυθμό έκλυσης αερίων επιλέχθηκαν και χρησιμοποιήθηκαν από 40 έως 80 ml HCl 0.1 και 0.5 N, όχι απόλυτα κατ' αντιστοιχία, για την εκτέλεση της δοκιμής ABA. Αναλυτικά, το «fizz», η ποσότητα των αντιδραστηρίων όπως επίσης και τα αποτελέσματα της δοκιμής φαίνονται στον πίνακα 5.9.

Περιοχή – Δείγμα	FIZZ	V (ml) HCl	V (ml) NaOH	N HCl	N NaOH	m (gr)	pH
Καμάριζα - ΚΑ1CWE (Σύνθετο δείγμα)	Ισχυρό	80	66,15	0,5	0,5	2,078	6,99
Καμάριζα - ΒΚΑ1Ε	Ισχυρό	80	54,35	0,5	0,5	2,005	6,97
Καμάριζα - ΒΚΑ1C	Μέσο	40	30,15	0,5	0,5	2,001	6,97
Καμάριζα - ΒΚΑ1W	Μέσο	40	29,20	0,5	0,5	2,003	6,96
Καμάριζα - ΚΑ02	Ελάχιστο	40	23,35	0,1	0,1	2,034	7,00
Έλαφος – EL123	Ισχυρό	80	45,75	0,5	0,5	2,055	6,99
Αγ.Τριάδα – ΤΑ12	Ισχυρό	80	35,25	0,5	0,5	2,068	7,02
Αγ.Βαρβάρα - ΑΒ345	Μέσο	40	26,35	0,5	0,5	2,053	7,03

Περιοχή - Δείγμα	NP (kg CaCO ₃ /t)	TOTAL S (%)	AP (kg CaCO ₃ /t)	NNP (kg CaCO ₃ /t)	NPR
Καμάριζα - ΚΑ1CWE (Σύνθετο δείγμα)	166,63	3,42	106,80	59,83	1,56
Καμάριζα - ΒΚΑ1Ε	319,87	6,69	208,98	110,89	1,53
Καμάριζα - ΒΚΑ1C	123,06	1,06	33,16	89,90	3,71
Καμάριζα - ΒΚΑ1W	134,82	6,97	217,67	-82,85	0,62
Καμάριζα - ΚΑ02	40,93	16,74	523,13	-482,20	0,08
Έλαφος - EL123	416,67	0,78	24,38	392,29	17,09
Αγ.Τριάδα – ΤΑ12	540,98	0,66	20,63	520,36	26,23
Αγ.Βαρβάρα - ΑΒ345	166,22	3,74	116,88	49,35	1,42

NP: Neutralization Potential, ήτοι Δυναμικό Εξουδετέρωσης
 AP: Acid Generation Potential, ήτοι Δυναμικό Παραγωγής Οξύτητας
 NNP: Net Neutralization Potential, ήτοι Καθαρό Δυναμικό Εξουδετέρωσης
 NPR: Neutralization Potential Ratio, ήτοι Λόγος Δυναμικού Εξουδετέρωσης
 TOTAL S: Ολικό περιεχόμενο S (θειικών και θειούχων ορυκτών)

Με βάση τα αποτελέσματα των δοκιμών, ελέγχθηκε η συμμόρφωση των υλικών σύμφωνα με τον ορισμό για τα αδρανή απόβλητα όπως αυτός προβλέπεται στην απόφαση του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου [2009/359/EK](#), άρθρο 1, παράγραφος 1(β) (βλ. κεφ. 2). Όπως προκύπτει από τα αποτελέσματα του πίνακα **5.9** τρία εκ των σύνθετων δειγμάτων, και πιο συγκεκριμένα τα KA1CWE (Καμάριζα), KA 02 (Καμάριζα) και AB345 (Αγ.Βαρβάρα) δεν ικανοποιούν τις συνθήκες που προβλέπονται από την νομοθεσία για να χαρακτηριστούν τα απόβλητα ως αδρανή. Επιπλέον, στα ως άνω δείγματα η συγκέντρωση S βρέθηκε μεγαλύτερη από 1%, οπότε σύμφωνα με την απόφαση [2009/359/EK](#) αυτά τα δείγματα χαρακτηρίζονται ως μη αδρανή. Ο Λόγος Δυναμικού Εξουδετέρωσης (NPR) για τα τρία αυτά δείγματα δεν είναι μεγαλύτερος του 3. Όπως προκύπτει από συγκεκριμένα κριτήρια που θέτουν οι [Price et al. \(1997\)](#), το δείγμα KA02 και κατ' επέκταση ο σωρός μεταλλευτικών αποβλήτων που αντιπροσωπεύει χαρακτηρίζεται από δυνατή παραγωγή οξύτητας, ενώ τα δείγματα KA1CWE και AB345 από πιθανή παραγωγή οξύτητας εάν το Δυναμικό Εξουδετέρωσης είναι μη ικανοποιητικά ενεργό ή εξαντλείται με ταχύτερο ρυθμό από ότι οι θειούχες ενώσεις (**Πίνακας 5.10**).

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

Πίνακας 5.10: Έλεγχος κριτηρίων για το Λόγο Δυναμικού Εξουδετέρωσης (NPR) ([Price et al., 1997](#))

Αποτελέσματα τροποποιημένης μεθόδου Sobek

Η μέθοδος αυτή αποτελεί παραλλαγή της προηγούμενης, με τη διαφορά ότι δίνεται μεγάλη σημασία στον έλεγχο του pH ώστε να διατηρείται όξινος ο χαρακτήρας του εκάστοτε δείγματος καθώς και στη χώνευση του στερεού υλικού με το HCl για 24 ώρες. Λαμβάνεται υπόψη και πάλι το «fizz» σαν δείκτης της ποσότητας του HCl που πρέπει να προστεθεί. Με αυτόν τον τρόπο σε κάθε σύνθετο

δείγματα προστέθηκαν αρχικά από 3 έως 5 ml HCl 1 N. Τα αποτελέσματα της δοκιμής παρουσιάζονται στον πίνακα 5.11.

Πίνακας 5.11: Αποτελέσματα τροποποιημένης μεθόδου Sobek

Περιοχή - Δείγμα	FIZZ	V (ml) HCl	V (ml) NaOH	N HCl	N NaOH	m (gr)	Αρχικό pH	Επαν/κό pH	Τελικό pH
Καμάριζα - ΚΑ1CWE (Σύνθετο δείγμα)	Ισχυρό	6,25	2,2	1	0,5	2,003	5,84	2,33	8,31
Καμάριζα - ΒΚΑ1Ε	Ισχυρό	8,55	1,1	1	0,5	2,002	6,92	2,38	8,33
Καμάριζα - ΒΚΑ1C	Μέσο	5,25	3	1	0,5	2,005	4,16	2,42	8,34
Καμάριζα - ΒΚΑ1W	Μέσο	5,35	2,9	1	0,5	2,000	3,59	2,41	8,30
Καμάριζα - ΚΑ02	Ελάχιστο	3,2	4,2	1	0,5	2,003	2,53	2,38	8,34
Έλαφος - EL123	Ισχυρό	12,7	0,6	1	0,5	2,004	7,77	2,30	8,35
Αγ.Τριάδα - ΤΑ12	Ισχυρό	22,6	3,5	1	0,5	2,009	7,62	2,36	8,34
Αγ.Βαρβάρα - ΑΒ345	Μέσο	7,8	5,7	1	0,5	2,003	6,23	2,39	8,36

Συνέχεια πίνακα 5.11

Περιοχή - Σωρός	NP (kg CaCO ₃ /t)	TOTAL S (%)	S (θειούχα) (%)	AP (kg CaCO ₃ /t)	NNP (kg CaCO ₃ /t)	NPR
Καμάριζα - ΚΑ1CWE (Σύνθετο δείγμα)	128,56	3,42	3,09	96,56	31,99	1,33
Καμάριζα - ΒΚΑ1Ε	199,85	6,69	5,62	175,48	24,37	1,14
Καμάριζα - ΒΚΑ1C	93,53	1,06	0,47	14,64	78,90	6,39
Καμάριζα - ΒΚΑ1W	97,50	6,97	5,64	176,24	-78,74	0,55
Καμάριζα - ΚΑ02	27,45	16,74	10,78	336,88	-309,42	0,08
Έλαφος - EL123	309,37	0,78	0,49	15,31	294,05	20,20
Αγ.Τριάδα - ΤΑ12	518,91	0,66	0,5	15,63	503,29	33,21
Αγ.Βαρβάρα - ΑΒ345	123,55	3,74	1,95	60,94	62,61	2,03

Τα αποτελέσματα του πίνακα 5.11 δείχνουν παρόμοια - αν όχι ίδια - χαρακτηριστικά με αυτά της απλής δοκιμής Acid Base Accounting. Τα τρία σύνθετα δείγματα που δείχνουν μη συμμόρφωση προς το νομοθετικό πλαίσιο είναι και πάλι τα ΚΑ1CWE (Καμάριζα), ΚΑ 02 (Καμάριζα) και ΑΒ345 (Αγ.Βαρβάρα). Προκύπτει ότι ο λόγος NPR είναι μικρότερος του 3 για τα συγκεκριμένα δείγματα, κάτι το οποίο δε συμβαίνει για τα σύνθετα δείγματα ΤΑ 12 (Αγ.Τριάδα) και EL 123 (Ελαφος). Επιπλέον, στα ως άνω δείγματα η συγκέντρωση S βρέθηκε μεγαλύτερη από 1%, οπότε σύμφωνα με την απόφαση [2009/359/ΕΚ](#) αυτά τα δείγματα χαρακτηρίζονται ως

μη αδρανή. Σύμφωνα με τον έλεγχο κριτηρίων για το Λόγο Δυναμικού Εξουδετέρωσης (Price et al., 1997) (Πίνακας 5.10) το δείγμα KA02 και κατ' επέκταση ο σωρός μεταλλευτικών αποβλήτων που αντιπροσωπεύει χαρακτηρίζεται από δυνατή παραγωγή οξύτητας ενώ τα δείγματα KA1CWE και AB345 από πιθανή παραγωγή οξύτητας, εάν το Δυναμικό Εξουδετέρωσης είναι μη ικανοποιητικά ενεργό ή εξαντλείται με ταχύτερο ρυθμό από ότι οι θειούχες ενώσεις.

Αποτελέσματα μέτρησης pH Πολφού

Για την μέτρηση του pH του πολφού των σύνθετων δειγμάτων των σωρών των μεταλλευτικών αποβλήτων εφαρμόστηκε η μεθοδολογία που προτείνεται από την Αμερικανική Υπηρεσία Προστασίας του Περιβάλλοντος (USEPA, 2004) με αναλογία υγρού/στερεού 1:1 (5ml:5gr). Η μέτρηση του pH πραγματοποιήθηκε με χρήση της συσκευής JENWAY 3040 Ion Analyser. Στον ακόλουθο πίνακα (Πίνακας 5.12) δίνονται τα αποτελέσματα μέτρησης pH πολφού.

Πίνακας 5.12: Αποτελέσματα Μέτρησης pH Πολφού	
Περιοχή - Δείγμα	pH
Καμάριζα - KA1CWE (Σύνθετο δείγμα)	7,97
Καμάριζα - BKA1E	7,41
Καμάριζα - BKA1C	7,77
Καμάριζα - BKA1W	7,75
Καμάριζα - KA02	6,40
Αγ.Τριάδα - TA12	8,46
Έλαφος - EL123	8,24
Αγ.Βαρβάρα - AB345	7,94

Δεδομένου ότι η δοκιμή αυτή αποτελεί μια εύκολη και γρήγορη μέθοδο εκτίμησης της οξύτητας / αλκαλικότητας του εξεταζόμενου υλικού, χρησιμοποιείται μόνο για τη διάκριση των επιμέρους δειγμάτων και σε καμία περίπτωση δεν δείχνει την πραγματική συμπεριφορά των μεταλλευτικών αποβλήτων. Για παράδειγμα στο σωρό KA02, αν και είναι εμφανές πως δημιουργεί όξινη απορροή, το pH του πολφού είναι σχετικά υψηλό (6,40). Διακρίνεται λοιπόν με αυτό τον τρόπο το κάθε εξεταζόμενο υλικό από τα άλλα.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των πινάκων **5.9** και **5.11**, καθώς επίσης και σε συνδυασμό με τα κριτήρια που ορίζονται από τον πίνακα **5.13**, προκύπτει ότι το σύνθετο δείγμα ΚΑ 02 (Καμάριζα) μπορεί να θεωρηθεί με ασφάλεια ως υλικό με μεγάλη πιθανότητα παραγωγής οξύτητας, τα δείγματα ΚΑ1CWE (Καμάριζα) και ΑΒ345 (Αγ. Βαρβάρα) ως υλικά με μεσαία πιθανότητα παραγωγής οξύτητας, ενώ τα δείγματα ΤΑ 12 (Αγ. Τριάδα) και ΕΛ 123 (Ελαφος) ως υλικά με μεγάλη πιθανότητα παραγωγής αλκαλικότητας.

Αξίζει να σημειωθεί εδώ πως, αν και τα δείγματα ΒΚΑ1C, ΒΚΑ1W και ΒΚΑ1Ε βρίσκονται στον ίδιο σωρό (ΚΑ01), η διαφοροποίηση που έγινε βάσει χρωματικής αλλαγής μεταξύ τους έδειξε τις διαφορές που παρουσιάζουν στη συμπεριφορά τους. Έτσι, ενώ τα δείγματα ΒΚΑ1Ε και ΒΚΑ1W έχουν ποσοστά S 6.6% και 6.9% αντίστοιχα, το δείγμα ΒΚΑ1C έχει ποσοστό S 1%. Αυτό δείχνει ότι πιθανότατα έχει γίνει έκπλυση του S που υπήρχε μέσω των διεργασιών της οξείδωσης στην κεντρική ενότητα του σωρού ΚΑ01 (ΒΚΑ1C) με ταχύτερους ρυθμούς από ότι στη δυτική και ανατολική ενότητα (ΒΚΑ1W και ΒΚΑ1Ε αντίστοιχα). Αυτό μπορεί να οφείλεται στην παρουσία διάφορων παραγόντων (μεγαλύτερη διάχυση οξυγόνου λόγω του αδρόκοκκου χαρακτήρα των αποβλήτων, φτωχά κρυσταλλωμένοι σιδηροπυρίτες, παρουσία As στο σιδηροπυρίτη, αύξηση θερμοκρασίας λόγω μικρής θερμικής διάχυσης, μικροβιακή δραστηριότητα, διαφορική ξήρανση/ύγρυνση) που έκανε πιο επιδεκτικά στη διάλυση τα θειούχα ορυκτά στην ενότητα αυτή σε σχέση με τις άλλες δύο. Σε κάποια χρονική στιγμή που το pH αυξήθηκε πάνω από 3 λόγω μερικής εξουδετέρωσης από τα ανθρακικά ορυκτά που υπήρχαν, η υδρόλυση του Fe^{3+} έδωσε γένεση σε οξυδροξείδια ($Fe^{3+}_{(aq)} + 3H_2O_{(l)} \leftrightarrow Fe(OH)_{3(s)} + 3H^+_{(aq)}$) και ταυτόχρονη απομάκρυνση των θειικών ριζών λόγω της οξείδωσης των θειούχων ορυκτών ($FeS_{2(s)} + 14Fe^{3+}_{(aq)} + 8H_2O_{(l)} \rightarrow 15Fe^{2+}_{(aq)} + 2SO_4^{2-}_{(aq)} + 16H^+_{(aq)} + \text{ενέργεια}$). Επίσης, ενώ οι ενότητες ΒΚΑ1W και ΒΚΑ1Ε μακροσκοπικά φαίνονται ίδιες, η συμπεριφορά των αντίστοιχων σύνθετων δειγμάτων τους στις στατικές δοκιμές διαφέρει, με την πρώτη να παρουσιάζει πιθανή παραγωγή οξύτητας και τη δεύτερη πιο αλκαλική συμπεριφορά. Κάτι τέτοιο οδηγεί στο συμπέρασμα ότι πιθανότατα η απόθεση των τριών αυτών σωρών έγινε σε διαφορετικές φάσεις εκμετάλλευσης του κοιτάσματος στην περιοχή της Καμάριζας ή από διαφορετικές πηγές.

Πίνακας 5.13: Συμπεριφορά υλικών, ως προς την τάση παραγωγής οξύτητας, με βάση τις τιμές NNP και το λόγο NPR (Τριανταφυλλίδης, 2006).

Παράμετρος	Συμπεριφορά
-5 < NNP < +5 kg CaCO ₃ /t υλικού	Πιθανότητα παραγωγής οξύτητας στο μέλλον
NNP < -5 kg CaCO ₃ / t υλικού	Μεγάλη πιθανότητα παραγωγής οξύτητας
NNP > +5 kg CaCO ₃ / t υλικού	Πιθανότητα παραγωγής αλκαλικότητας
NNP > +80 kg CaCO ₃ / t υλικού	Μεγάλη πιθανότητα παραγωγής αλκαλικότητας
NPR < 1	Μεγάλη πιθανότητα παραγωγής οξύτητας
1 < NPR < 2.1	Μεσαία πιθανότητα παραγωγής οξύτητας
2.1 < NPR < 4.1	Χαμηλή πιθανότητα παραγωγής οξύτητας
NPR > 4.1	Μεγάλη πιθανότητα παραγωγής αλκαλικότητας

Στον πίνακα 5.14 δίνεται μια τελική συγκριτική αποτίμηση των αποτελεσμάτων των στατικών δοκιμών που χρησιμοποιήθηκαν με βάση τη νομοθεσία και εκτιμήσεις ερευνητών.

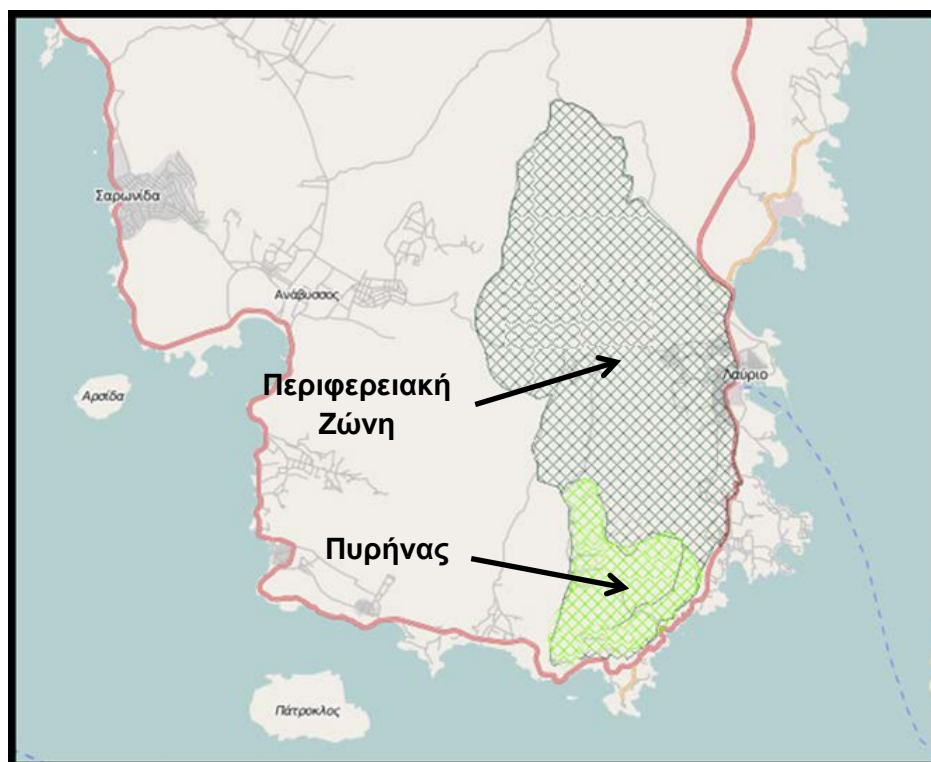
Πίνακας 5.14: Τελική συγκριτική αποτίμηση αποτελεσμάτων στατικών δοκιμών

Περιοχή - Σωρός	Συμπεριφορά υλικού (2009/359/ΕΚ)	Συμπεριφορά υλικού (Fries et al., 1997)	Συμπεριφορά υλικού (Τριανταφυλλίδης, 2006)
Καμάριζα - ΚΑ1CWE (Σύνθετο δείγμα)	Μη αδρανή	Πιθανή παραγωγή οξύτητας	Μεσαία πιθανότητα παραγωγής οξύτητας
Καμάριζα - ΒΚΑ1Ε	Μη αδρανή	Πιθανή παραγωγή οξύτητας	Μεσαία πιθανότητα παραγωγής οξύτητας
Καμάριζα - ΒΚΑ1C	Μη αδρανή	Ουδεμία παραγωγή οξύτητας	Μεγάλη πιθανότητα παραγωγής αλκαλικότητας
Καμάριζα - ΒΚΑ1W	Μη αδρανή	Δυνατή παραγωγή οξύτητας	Μεγάλη πιθανότητα παραγωγής οξύτητας
Καμάριζα - ΚΑ02	Μη αδρανή	Δυνατή παραγωγή οξύτητας	Μεγάλη πιθανότητα παραγωγής οξύτητας
Αγ.Τριάδα - ΤΑ12	Αδρανή	Ουδεμία παραγωγή οξύτητας	Μεγάλη πιθανότητα παραγωγής αλκαλικότητας
Έλαφος - ΕΛ123	Αδρανή	Ουδεμία παραγωγή οξύτητας	Μεγάλη πιθανότητα παραγωγής αλκαλικότητας
Αγ.Βαρβάρα - ΑΒ345	Μη αδρανή	Πιθανή παραγωγή οξύτητας	Μεσαία πιθανότητα παραγωγής οξύτητας

6. Προτάσεις για ανάδειξη του Εθνικού Δρυμού Σουνίου

6.1 Εισαγωγή - Νομοθετικό Πλαίσιο

Ο εθνικός δρυμός του Σουνίου ιδρύθηκε το 1974 και κατά το Π.Δ. 182/11-3-1974 (Φ.Ε.Κ. 80 Α/74). Ο πυρήνας του δρυμού καλύπτει έκταση εμβαδού 7.500 στρεμμάτων ενώ η περιφερειακή του ζώνη έκταση εμβαδού 27.500 στρεμμάτων. Οι οριογραμμές των δύο αυτών εκτάσεων καθώς και η γεωγραφική τους τοποθέτηση προβάλλονται χαρακτηριστικά στην εικόνα 6.1. Ο δρυμός ανήκει στις Ειδικά Προστατευόμενες Περιοχές σύμφωνα με τη σύμβαση της Βαρκελώνης (Φ.Ε.Κ. 235/Α/1978 και Φ.Ε.Κ. 104/Α/1986), όπου τα συμβαλλόμενα Κράτη Μέρη της Σύμβασης δεσμεύονται να λάβουν όλα τα κατάλληλα μέτρα για την προστασία των σημαντικών θαλάσσιων περιοχών για τη διατήρηση των φυσικών πόρων, των φυσικών τοπίων και των περιοχών της πολιτιστικής κληρονομιάς της Μεσογείου, ενώ θεωρείται και Προτεινόμενος Τόπος Κοινοτικής Σημασίας (pSCI). Τέλος, οι περιοχές της Λαυρεωτικής και του Σουνίου χαρακτηρίζονται ως αρχαιολογικοί χώροι, τοπία ιδιαίτερου φυσικού κάλλους και ιστορικοί τόποι (Φ.Ε.Κ. 767 Β/79 και Φ.Ε.Κ. 852 Β/80).



Εικόνα 6.1: Περιφερειακή ζώνη και πυρήνας Εθνικού Δρυμού Σουνίου (geodata.gov.gr)

Ο κανονισμός λειτουργίας του δρυμού ισχύει κατόπιν της ΚΥΑ 174086/5086/9-7-1985 (Φ.Ε.Κ. 458 Β/85) και τα μέτρα ανάπλασης - ανάδειξης - ανάπτυξης που προτείνονται έχουν ως γνώμονα το ισχύον νομοθετικό πλαίσιο. Ακολούθως αναφέρονται μόνο οι κανόνες που αφορούν τη συγκεκριμένη εργασία σύμφωνα με την προαναφερθείσα ΚΥΑ (174086/5086/9-7-1985):

1. Η είσοδος στον Εθνικό Δρυμό επιτρέπεται από τους δρόμους Λαυρίου-Αναβύσσου, Λεγραινών - Αγ. Κωνσταντίνου και Ανάληψης - Αγ. Βαρβάρας - Αγ. Κωνσταντίνου.

2. Λόγω των πολλών κινδύνων από τα πολλά πηγάδια μεταλλείων που υπάρχουν στην περιοχή οι επισκέπτες, για δική τους ασφάλεια δεν πρέπει να απομακρύνονται από τους καθορισμένους χώρους αναψυχής και από το μονοπάτι που οδηγεί στη θέση θέας.

3. Κατά την παραμονή στον δρυμό δεν επιτρέπεται:

1) Η στάθμευση σε χώρους άλλους από τους ειδικούς χώρους στάθμευσης αυτοκινήτων ή τις ειδικές διαπλατύνσεις των δρόμων.

2) Η καταστροφή ή απομάκρυνση τεχνικών έργων και υλικών του δρυμού.

3) Η ανασκαφή και απομάκρυνση εδάφους και ορυκτών.

4) Η κατασκήνωση με οποιαδήποτε μορφή (τροχόσπιτο, σκηνή κτλ.)

5) Η επίδειξη ή τοποθέτηση οποιονδήποτε σημάτων και πινακίδων

6) Η τοποθέτηση σκουπιδιών σε χώρους άλλους από τα δοχεία απορριμμάτων, οι διαφημίσεις, η αναγραφή συνθημάτων και η ρύπανση του χώρου γενικά.

7) Η πρόκληση ζημιών σε γεωλογικούς σχηματισμούς

4. Οι επισκέπτες πρέπει να σέβονται τους αρχαιολογικούς και θρησκευτικούς χώρους και να μην προκαλούν οποιαδήποτε φθορά σε αρχαιότητες και εκκλησίες.

Το **ΙΓΜΕ και η Enveco (2009)** υπέβαλαν αίτηση στην Unesco ώστε να ανακηρυχθεί η Λαυρεωτική Ευρωπαϊκό και Παγκόσμιο Γεωπάρκο. Σε αυτή την αίτηση προτείνουν:

Ερμηνευτικό Σχέδιο

- Δημιουργία Ιστοσελίδας
- Περιγραφικές Πινακίδες στις Γεωλογικές Τοποθεσίες
- Οπτικοακουστικό Υλικό
- Οργάνωση Μόνιμων Εκδρομών με Ξενάγηση
- Εφαρμογή Περιβαλλοντικών Εκπαιδευτικών Προγραμμάτων

- *Τοποθέτηση Επεξηγηματικών Πινακίδων Κατά Μήκος των Μονοπατιών και των Διαδρομών*
- *Παράγωγή Αναμνηστικών*
- *Έκδοση Περιοδικού του Γεωπάρκου*
- *Εφαρμογή Άλλων Περιβαλλοντικών Προγραμμάτων, Πληροφοριών και Εκπαιδευτικών Προγραμμάτων, Διαγωνισμοί Τέχνης, Σεμινάρια*

Σχέδια Υποδομών και Εγκαταστάσεων

- *Δημιουργία περιοχών parking για τους επισκέπτες*
- *Εργασίες πεδίου για την ασφάλεια των επισκεπτών*
- *Οργάνωση μονοπατιών και διαδρομών*
- *Δημιουργία χώρων εξυπηρέτησης (π.χ. παρατήρηση θέσεων, περίπτερα, ταράτσες, παγκάκια)*

Μελλοντικές εγκαταστάσεις

- 1) *Κέντρο Κύριας Πληροφόρησης*
- 2) *Κέντρο Πληροφοριών και Εκπαίδευσης*
- 3) *Ερμηνευτικές Παρουσιάσεις In Situ*
- 4) *Μαγαζιά Μουσείων*

6.2 Προτεινόμενα μέτρα και εφαρμογές

Περιοχή Καμάριζας

Το δομημένο τμήμα της εξεταζόμενης περιοχής, ο Αγ. Κωνσταντίνος, χρήζει εφαρμόσιμων μέτρων και προτάσεων για την περιβαλλοντική αποκατάσταση και την οικιστική ανάπτυξη και ανάπτυξη. Η λειτουργία της περιοχής ως το μεγαλύτερο κέντρο εκμετάλλευσης των μεταλλείων από την αρχαιότητα μέχρι το 1978 άφησε τα απομεινάρια της με εγκαταλελειμμένα οικήματα, σωρούς μεταλλευτικών αποβλήτων, αναξιοποίητους χώρους και κυρίως σημαντικά ποσοστά ρύπανσης (φυσικής ή τεχνητής) από βαρέα μέταλλα. Ως εκ τούτου, προτείνονται τα εξής:

Μουσείο Καμάριζας και Περιμετρικός Χώρος

Περιμετρικά του μουσείου παρατηρούνται ετοιμόρροπα κτίσματα, τα οποία στη σύγχρονη μεταλλευτική ιστορία του Λαυρίου αποτελούσαν χώρους εργασίας, προσδίδοντας στο χώρο μια εικόνα εγκατάλειψης και απαξίωσης. Η ανακατασκευή - αναπαλαίωση αυτών των κτηρίων θεωρείται υψίστης σημασίας για τον περιμετρικό χώρο ενός σύγχρονου μουσείου. Τα τέσσερα στο σύνολο κτίσματα (**Εικόνα 6.2**) θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν ως αίθουσες διαδραστικής εκπαίδευσης ή πληροφόρησης, ξενώνες για ερευνητές, μαθητές και τουρίστες, παραρτήματα άλλων μουσείων (π.χ. Αρχαιολογικό, Λαϊκής Τέχνης) ενώ η δημιουργία μουσειακού περιπτέρου για την πώληση αναμνηστικών, χαρτών, ορυκτών κτλ. είναι επίσης εφικτή.



Εικόνα 6.2: Κτίσματα περιμετρικά του μουσείου της Καμάριζας

Αριστερά του μουσείου παρατηρούνται τα ερείπια ενός άλλου κτηρίου (**Εικόνα 6.3**), μετά την απομάκρυνση των οποίων, ο συγκεκριμένος χώρος θα

μπορούσε κάλλιστα να χρησιμοποιηθεί ως ένας υπαίθριος χώρος στάθμευσης για τους επισκέπτες του μουσείου. Επίσης, η αισθητική όχληση που προκαλείται πλησίον του μουσείου από ιδιώτες (**Εικόνα 6.4**) πρέπει να λάβει τέλος, καθώς οι ίδιοι έστω και με προτροπή οφείλουν να σεβαστούν έναν τέτοιο - ιστορικού, γεωλογικού και μεταλλευτικού ενδιαφέροντος - χώρο.



Εικόνα 6.3: Κτίσμα δίπλα στο μουσείο - Προτεινόμενος χώρος για parking



Εικόνα 6.4: Αισθητική αλλοίωση του χώρου από ιδιώτη

Στην πίσω μεριά του μουσείου υπάρχει το φρέαρ του Σερπιέρι, ένα μεταλλευτικό φρέαρ βάθους 165m, που έχει κηρυχθεί από το υπουργείο Πολιτισμού και Τουρισμού ως ιστορικό διατηρητέο μνημείο. Στο στόμιο του φρέατος σώζεται ο

χαλύβδινος πύργος (η γάβρια) με τους δύο ανελκυστήρες, η οποία υψώνεται σαν πύργος (Εικόνα 6.5). Η φωταγωγή του μνημείου αυτού μπορεί να αποτελέσει δέλεαρ για τους κάθε είδους επισκέπτες της περιοχής, καθώς βρίσκεται σε ψηλό τοπογραφικά σημείο και φαίνεται από μεγάλη απόσταση. Μια τέτοια κίνηση θα μπορούσε να γίνει μετά από συνεννόηση με την υπηρεσιακή μονάδα της Εφορείας Νεότερων Μνημείων Αττικής, η οποία και είναι υπεύθυνη για την συντήρησή του.



Εικόνα 6.5: Το φρέαρ του Σερπιέρι πίσω και μέσα στο χώρο του μουσείου

Οι σωροί αποβλήτων, που κείνται δίπλα στο μεταλλευτικό συγκρότημα της Καμάριζας και πλησίον του δρόμου, αναμφισβήτητα αποτελούν αναπόσπαστο κομμάτι της μεταλλευτικής δραστηριότητας αλλά θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν για διάφορες πλινθοκατασκευές, όπως: 1) πεζοδρόμηση και φωταγωγή του μεταλλευτικού συγκροτήματος εκεί που υπάρχουν οι γέφυρες μεταφοράς, 2) πεζοδρόμηση και φωταγωγή από τον κεντρικό δρόμο της Καμάριζας προς το μουσείο, αφού οι υφιστάμενοι δρόμοι είναι αρκετά στενοί και κάθε άλλο παρά ελκυστικοί, 3) τοιχοποιία ετοιμόρροπων κτισμάτων 4) τοιχοποιία γενικότερα, όχι φυσικά για οικιστική χρήση. Εξάισιο παράδειγμα αποτελεί ο χώρος γύρω από το άγαλμα προς τιμήν των μεταλλωρύχων στην είσοδο της κοινότητας (Εικόνα 6.6).



Εικόνα 6.6: Το μνημείο των μεταλλωρύχων στην είσοδο της κοινότητας της Καμάριζας

Εμπλουτισμός του μουσείου της Καμάριζας σε εκθέματα. Ο αριθμός των διαφορετικών ορυκτών ειδών που έχουν βρεθεί στο Λαύριο είναι πάνω από 430 (υπογενή και υπεργενετικά), ενώ το μουσείο αυτή τη στιγμή κοσμεύεται κυρίως από δωρεές συλλεκτών ιδιωτών. Επίσης, το ωράριο λειτουργίας είναι εξαιρετικά περιορισμένο με τρεις ώρες λειτουργίας, τρεις ημέρες την εβδομάδα (Εικόνα 6.7). Είναι θέμα κοινοτικής πολιτικής να δραστηριοποιήσει τους ίδιους τους κατοίκους να το λειτουργούν εθελοντικά, επειδή έχει τη δυνατότητα να αποτελέσει μια καλή εισοδηματική πηγή.



Εικόνα 6.7: Ωράριο λειτουργίας του μουσείου

Ενημέρωση εκπαιδευτικών φορέων για τη λειτουργία και δράση του μουσείου με θεματικές ημερίδες, workshops, προβολές. Ενημέρωση των επίσημων ιστοσελίδων του Λαυρίου και της Καμάριζας με τις παροχές, με φωτογραφίες, με διαφημίσεις καθώς και με τηλέφωνα επικοινωνίας ανθρώπων που έχουν άμεση σχέση με το αντικείμενο.

Κατασκευή επεξηγηματικών πινακίδων στα ελληνικά, αγγλικά και γαλλικά με την ιστορία του κάθε κτηρίου και τη χρήση του στη σύγχρονη μεταλλευτική ιστορία του Λαυρίου. Προτείνεται επίσης η απομάκρυνση αισθητικά ενοχλητικών διαφημιστικών πινακίδων από δημόσιους κεντρικούς χώρους που ιδιοποιούνται οι περίοικοι.

Αθλητικό Κέντρο και Περιμετρικός Χώρος

Στο συγκεκριμένο χώρο αυτή τη στιγμή υφίστανται δύο μεγάλα γήπεδα μπάσκετ με σχεδόν καμία υλικοτεχνική υποδομή και ο χώρος μπορεί να χαρακτηριστεί ως ερειπωμένος με εμφανή τα σημάδια της εγκατάλειψης (Εικ 6.8). Προτείνονται δύο λύσεις στη συγκεκριμένη περίπτωση: 1) δενδροφύτευση και καλλωπισμός του χώρου γύρω από τα γήπεδα, ίσως και με τη δημιουργία κάποιου πάρκου με παγκάκια και 2) κατάργηση του ενός γηπέδου, εφαρμογή χλοοτάπητα και κατασκευή μικρών ποδοσφαιρικών γηπέδων. Με αυτόν τον τρόπο υπάρχει μια μερική αποδέσμευση από το τσιμέντο, αισθητική αναβάθμιση της περιοχής και προσέλκυση νεολαίας.



Εικόνα 6.8: Αθλητικό Κέντρο Καμάριζας

Στην περιοχή που έγινε η λήψη των δειγμάτων του σωρού ΚΑ01 (Καμάριζα), και πιο συγκεκριμένα στον δρόμο που περνάει από το πόδι της απόθεσης του σωρού μεταλλευτικών αποβλήτων ΚΑ01 (**Εικόνα 6.9**), είναι επιβεβλημένη η δημιουργία ποδηλατόδρομου, επειδή το ανώμαλο και κακοτράχαλο έδαφος όπως επίσης και οι ογκόλιθοι των μεταλλευτικών αποβλήτων είναι δυνητικά επικίνδυνοι παράγοντες τραυματισμών. Η σήμανση για την κυκλοφορία των ποδηλάτων υπάρχει αλλά χρειάζονται πιο σύγχρονες και καλαίσθητες λύσεις σε τέτοια σημεία.



Εικόνα 6.9: Σήμανση για ποδηλάτες σε έναν πολύ επικίνδυνο δρόμο

Ο δρόμος προς Μαρκάτι διατρέχει την κορυφή της απόθεσης του σωρού μεταλλευτικών αποβλήτων ΚΑ01 (**Εικ 6.10**). Το λεπτόκοκκο υλικό του καθώς και οι χημικές αναλύσεις και οι δοκιμές παραγωγής οξύτητας που πραγματοποιήθηκαν στα πλαίσια της παρούσης εργασίας, αποδεικνύουν ότι είναι αναγκαία η περιβαλλοντική αποκατάσταση του συγκεκριμένου δρόμου.



Εικόνα 6.10: Δρόμος από λεπτόκοκκο υλικό μεταλλευτικών αποβλήτων

Περιφερειακή Ζώνη Εθνικού Δρυμού - Χάος

Εκτός της γεωλογικής της ιδιομορφίας η περιοχή του Χάους προσφέρει πολλές δυνατότητες ανάδειξης. Η έκταση, η τοποθεσία και το γεγονός ότι δεν έχει μεγάλη δασική κάλυψη (Εικόνα 6.11) καθιστά την περιοχή αυτή θέλγητρο για πλήθος εφαρμογών:

Η περιοχή δεν σηματοδοτείται με αποτέλεσμα ούτε να δίνεται βάση στο γεωλογικό φαινόμενο που παρατηρείται αλλά και ούτε να σημαίνεται έστω η ονομασία της. Η τοποθέτηση πινακίδων λοιπόν αποτελεί πρώτιστο στόχο στην ανάδειξη του συγκεκριμένου τοπίου. Πιο συγκεκριμένα προτείνεται να τοποθετηθούν επεξηγηματικές πινακίδες που θα εξιστορούν το σχηματισμό του καρστικού εγκοίλου του Χάους καθώς και σήμανση που θα καθοδηγεί τον επισκέπτη για τις δραστηριότητες στις οποίες μπορεί να λάβει μέρος.

Αξιοποίηση του ποδοσφαιρικού γηπέδου της Καμάριζας. Πρόκειται για έναν χώρο αρκετά μεγάλο όπου αυτή τη χρονική περίοδο δεν δείχνει να φιλοξενεί κάποιου είδους δραστηριότητα. Έτσι, προτείνεται δημιουργία εγκαταστάσεων που κυρίως έχουν σαν σκοπό την αισθητική ανάδειξη, την τουριστική ανάπτυξη και κυρίως την περιβαλλοντική ανάπλαση του τοπίου.

Η μεριά στη οποία βρίσκεται το έγκοιλο είναι μια ανοιχτή περιοχή με περιορισμένη δασική κάλυψη. Περιβαλλοντικά, η περιοχή θα μπορούσε να φιλοξενήσει εγκαταστάσεις Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας. Ένα φωτοβολταϊκό

πάρκο σε ένα τέτοιο μέρος θα μπορούσε όχι μόνο να καλύψει τις ανάγκες της ευρύτερης περιοχής αλλά θα μπορούσε να συντελέσει και στην ενέργεια που χρειάζεται για την ανάδειξη των γεωλογικών μνημείων (π.χ. φωταγωγήση Χάους και μεταλλευτικών φρεάτων, λειτουργία μουσείου Καμάριζας και διαδραστικών εφαρμογών, ανάδειξη του μεταλλευτικού συγκροτήματος της Καμάριζας). Η εκμετάλλευση των ΑΠΕ αποτελεί θεμελιώδες ζήτημα για την αειφόρο ανάπτυξη.

Ενώ όπως προαναφέρθηκε, η περιοχή έχει μεγάλο υπαίθριο χώρο, η κατασκευή ενός χώρου parking δεν έχει πραγματοποιηθεί. Η περιοχή απέχει 50 - 60 km από το αστικό κέντρο της Αθήνας και ο επισκέπτης υποχρεωτικά χρησιμοποιεί σαν μέσο το αυτοκίνητο. Προτείνεται λοιπόν η κατασκευή ενός τέτοιου οργανωμένου χώρου με σεβασμό πάντα προς το περιβάλλον.

Ενδιαφέρον πρέπει να δοθεί στην συγκρότηση περιπτέρων όπου θα παρουσιάζονται καινοτόμες ιδέες όπως πράσινα σπίτια, νέες τεχνολογίες, χρησιμοποίηση των ΑΠΕ, όπου θα λαμβάνουν χώρα δραστηριότητες όπως birdwatching, διαγωνισμοί τέχνης, θέαση μνημείων και όπου θα πωλούνται χάρτες, φωτογραφίες, σουβενίρ, ορυκτά της περιοχής της Λαυρεωτικής και τέλος, όπου θα διοργανώνουν περιπάτους αναψυχής με ταυτόχρονη ξενάγηση στα σημεία ενδιαφέροντος (αρχαιολογικούς χώρους, μεταλλευτικές στοές και φρέατα).

Τελευταίο αλλά πολύ σημαντικό έρχεται το κομμάτι της εκπαίδευσης. Προτείνεται δημιουργία εκπαιδευτικών κατασκηνώσεων που θα φιλοξενεί φοιτητές, καθηγητές και ερευνητές ξένων αλλά και εγχώριων πανεπιστημίων. Πολλές είναι οι σχολές του εξωτερικού που διοργανώνουν εβδομαδιαία camps με συγκεκριμένο θεματικό περιεχόμενο. Ένα τέτοιο μέρος όπως είναι η ευρύτερη περιοχή της Λαυρεωτικής αποτελεί από μόνο του ένα εξαιρετικό εργαστήριο για αρκετές εκπαιδευτικές θεματικές ενότητες. Γεωλόγοι, μηχανικοί, αρχαιολόγοι, δασοπόνοι, γεωπόνοι είναι μόνο μερικές από τις ειδικότητες που θα μπορούσαν να διευρύνουν τις γνώσεις τους πρακτικά στην ύπαιθρο.



Εικόνα 6.11: Κοντινή (αριστερά) και δορυφορική (δεξιά) άποψη του Χάους

Δρόμος Καμάριζας – Σουνίου και Πυρήνας Εθνικού Δρυμού

Θεωρείται επιτακτική ανάγκη η αποκατάσταση του οδικού δικτύου που συνδέει την Καμάριζα με το Σούνιο. Ο δρόμος είναι ρωγματομένος και με πολλές λακκούβες καθ' όλη την διαδρομή, με αποτέλεσμα να θεωρείται επικίνδυνος για τους οδηγούς και για τους ποδηλάτες. Η δημιουργία ενός ποδηλατόδρομου είναι επίσης ένα μέτρο που πρέπει να εξεταστεί, καθώς η ιδεολογία της περιβαλλοντικής συμπεριφοράς εντός του δρυμού συνάδει με δραστηριότητες φυσικής άσκησης, όπως περπάτημα, τρέξιμο και ποδήλατο.

Στην περιοχή παρατηρούνται αναρίθμητα μεταλλευτικά φρέατα, που αν και αποτελούν ένα σημαντικό κομμάτι της μεταλλευτικής δραστηριότητας, δεν παύουν να είναι επικίνδυνα για ανθρώπους και για ζώα. Το βάθος τους καθώς και η ελλιπής τους περίφραξη είναι σίγουρα ένα ζήτημα που χρήζει επίλυσης..

Το **IGME (2009)** επιμελήθηκε κάποιων γεωδιαδρομών με σκοπό την ανάδειξη γεωτόπων - γεωπάρκων. Αυτές καλύπτουν ένα αρκετά μεγάλο μέρος της Λαυρεωτικής. Το αποτέλεσμα δεν κρίνεται ικανοποιητικό καθώς η φτωχή σήμανση τους ούτε αναδεικνύει τους χώρους που πρέπει ούτε όμως και πληροφορεί σωστά. Προτείνεται πεζοδρόμηση αυτών με επαρκή σήμανση, με φωτισμό και παράλληλα σύνταξη αναλυτικών χαρτών που να χορηγούνται στους επισκέπτες για μια πλήρη ενημερωτική εκπαιδευτική εκδρομή.

Κατά μήκος της διαδρομής παρατηρούνται διάφορα υπαίθρια ανοίγματα στον δρόμο. Θα μπορούσαν να τοποθετηθούν προτομές σημαντικών προσώπων της Λαυρεωτικής, ομοιώματα αρχαιολογικών ευρημάτων, ομοιώματα μεταλλευτικών μηχανημάτων κτλ. που θα προσέλκυαν το ενδιαφέρον του επισκέπτη.

7. Συζήτηση - Συμπεράσματα

Ο χαρακτηρισμός των μεταλλευτικών αποβλήτων που εξετάστηκαν για να διαπιστωθεί, αν ανήκουν στην κατηγορία των αδρανών ή όχι, γίνεται βάσει των αποφάσεων [2009/359/EK](#) και [2009/360/EK](#) του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου σχετικά με τη διαχείριση των αποβλήτων της εξορυκτικής βιομηχανίας. Ακολούθως παρατίθενται σε σειρά τα κριτήρια που ορίζει η Ευρωπαϊκή Ένωση σύμφωνα με το άρθρο 1 της απόφασης [2009/359/EK](#) για τα αδρανή απόβλητα και η αντίστοιχη τεκμηριωμένη αιτιολόγηση περί ικανοποίησης αυτών ή μη:

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.

Είναι προφανές ότι σημαντικό μέρος των μεταλλευτικών αποβλήτων έχει υποστεί σημαντική οξειδωση. Η ύπαρξη οξειδίων, υδροξειδίων, δευτερογενών φάσεων (ανθρακικά-θειικά-αρσενικικά) καθώς και άλλων υπεργενετικών ορυκτών που αναγνωρίστηκαν στα απόβλητα που εξετάζονται (**Κεφ. 5.1**) καταδεικνύει τις διαχρονικές μεταβολές που έχουν λάβει μέρος λόγω της αποσάθρωσης και της συνεχούς διάλυσης. Παρ' όλα αυτά, η ύπαρξη θειούχων ορυκτών, όπως σιδηροπυρίτη, αρσενοπυρίτη, χαλκοπυρίτη και ίσως σε μικρότερη ποσότητα μαρκασίτη που θεωρούνται ορυκτά όξινης παραγωγής ([Dold, 2005](#); [Blowes et al., 2003](#); [Lottermoser, 2003](#)), με δυσμενείς επιπτώσεις για το περιβάλλον, δεν αφήνουν περιθώρια όσον αφορά τη μελλοντική διάλυση αυτών που θεωρείται δεδομένη. Επίσης, η παρουσία, έστω και τοπικά, ορυκτών της ομάδας των αλουνίτη - γιαροσίτη, του κοπιαπίτη και ένυδρων αρσενικικών φάσεων ενισχύει την άποψη της περαιτέρω οξειδωτικής διεργασίας. Ως εκ τούτου το συγκεκριμένο κριτήριο δεν ικανοποιείται.

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 prEN15875, είναι μεγαλύτερος του 3.

Από τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται αναλυτικά στο κεφάλαιο **5**, προκύπτει ότι η περιεκτικότητα των αποβλήτων σε θείο με την μορφή θειούχων ενώσεων ξεπερνάει την μέγιστη τιμή του 0,1% για όλα τα δείγματα που αφορούν τη

συγκεκριμένη εργασία. Η ίδια περιεκτικότητα αλλά με μέγιστη τιμή 1% ικανοποιείται για τα δείγματα TA12 (Αγ.Τριάδα) και EL123 (Ελαφος) αλλά όχι για τα δείγματα KA1CWE (Καμάριζα), KA 02 (Καμάριζα) και AB 345 (Αγ.Βαρβάρα). Το ίδιο ισχύει αντίστοιχα και για το λόγο δυναμικού εξουδετέρωσης που προσδιορίζεται με τη στατική δοκιμή prEN15875. Συμπερασματικά, τα δείγματα TA12 και EL123 ικανοποιούν το συγκεκριμένο κριτήριο ενώ τα KA1CWE, KA 02 και AB 345 όχι.

γ) Τα απόβλητα δεν ενέχουν κίνδυνο αυτανάφλεξης και δεν καίγονται.

Δεν τίθεται ζήτημα αυτανάφλεξης ή καύσης των συγκεκριμένων αποβλήτων, καθώς δεν περιέχονται στη συνολική τους έκταση ορυκτά που θα μπορούσαν να συνεισφέρουν σε τέτοια φαινόμενα έντονα εξώθερμων αντιδράσεων (π.χ. πυρροτίτης). Επίσης, η δυναμική τέτοιων φαινομένων ενισχύεται από την παρουσία υγρασίας (Bouffard and Senior, 2011; Roseblum et al., 2001; Navarra et al., 2010), γεγονός που όμως δεν παρατηρείται σε κανέναν από τους εξεταζόμενους μεταλλευτικούς σωρούς αποβλήτων, εκτός ίσως από τον KA02 (Καμάριζα). Κατόπιν αυτών, το κριτήριο ικανοποιείται.

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.

Το λεπτομερές κλάσμα των δειγμάτων κατόπιν της κονιοποίησης και της ομογενοποίησης των δειγμάτων αναλύθηκε ως προς τη χημική του σύσταση μέσω της τεχνικής ICP – AES/MS. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων δείχνουν ότι τα στοιχεία As, Cd, Cu, Pb και Zn υπερβαίνουν τις οριακές τιμές όπως αυτές ορίζονται από τα Ολλανδικά πρότυπα για τα εδάφη, δεδομένου ότι δεν υπάρχουν ακόμη εθνικά πρότυπα. Αντίθετα, τα στοιχεία Co, Cr, Hg, Mo, Ni και V, ενώ ξεπερνούν την επιθυμητή περιεκτικότητα, σε καμία περίπτωση δεν θεωρείται ότι έχουν ανώμαλες τιμές που να αποτελούν άμεσο κίνδυνο για το περιβάλλον. Συνεπώς, το κριτήριο εν

μέρει ικανοποιείται και εν μέρει όχι. Η συμμετοχή στη μεταλλοφορία θεωρείται σημαντικός παράγοντας για την αυξημένη περιεκτικότητα σε απαγορευτικά επίπεδα κάποιων τοξικών στοιχείων. Από την άλλη, η συνεχής διάλυση και οξείδωση επηρέασε τη γεωχημική συμπεριφορά των στοιχείων. Έτσι παρατηρούνται αυξημένες συγκεντρώσεις στοιχείων, όπως του Sb, λόγω φαινομένων προσρόφησης και συγκαθίζησης. Ύψιστης περιβαλλοντικής σημασίας θεωρούνται τα ορυκτά γκαιίτης, αιματίτης, σκοροδίτης, ανγκλεσίτης, κερουσσίτης που αιχμαλωτίζουν στη δομή τους κάποια βαρέα μέταλλα ενώ άλλα λειτουργούν σαν προσωρινοί αποθηκευτικοί χώροι για αυτά τα στοιχεία. Τέτοια ορυκτά είναι αυτά της οικογένειας των αλουμίτη - γιαιοσίτη, η γύψος και ο κοπιαπίτης.

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.

Η εξόρυξη τόσο του μεταλλεύματος όσο και των στείρων υλικών γινόταν με χειρωνακτικό τρόπο, τόσο στην αρχαία περίοδο, όσο και στην αρχή της νεότερης περιόδου εκμετάλλευσης του υπεδάφους της Λαυρεωτικής. Όσον αφορά την επεξεργασία, εκτός ίσως από τον πρόχειρο εμπλουτισμό που γινόταν μέσα στις ίδιες τις στοές, τα μεταλλευτικά απόβλητα που εξετάζονται δεν έχουν κάποια σχέση με απόβλητα επεξεργασίας λόγω επίπλευσης ή τήξης των μεταλλευμάτων. Συνεπώς, σύμφωνα με τις προαναφερθείσες παραμέτρους το κριτήριο ικανοποιείται.

Συμπερασματικά, οι υπό εξέταση σωροί δεν εμπίπτουν στην κατηγορία των αδρανών καθώς τουλάχιστον ένα από τα παραπάνω κριτήρια δεν ικανοποιείται κατά περίπτωση. Η ταξινόμηση των μεταλλευτικών αποβλήτων που εξετάστηκαν γίνεται σύμφωνα με τον Ευρωπαϊκό Κατάλογο Αποβλήτων ([KYA 13588/725/2006](#)). Η γενική κατηγορία στην οποία αυτά ανήκουν είναι η **01** όπου προσδιορίζεται η πηγή που παράγει το απόβλητο και φέρει τον τίτλο «**Απόβλητα που προκύπτουν, από εξερεύνηση, εξόρυξη, εργασίες λατομείου, φυσική και χημική επεξεργασία ορυκτών**» και ο πλήρης προσδιορισμός της κατηγορίας γίνεται με τον εξαψήφιο κωδικό **01 01 01** και φέρει τον τίτλο «**απόβλητα από την εκσκαφή ορυκτών που περιέχουν μέταλλα**». Αξίζει να σημειωθεί ότι λαμβάνοντας υπόψη την προέλευση των μεταλλευτικών αποβλήτων (φύση κοιτασμάτων και περιβαλλόντων πετρωμάτων, τύποι μεταλλοφορίας, διαδικασία παραγωγής), αυτά είναι απίθανο να εμφανίζουν

ιδιότητες όπως H1: εκρηκτικό, H2: οξειδωτικό, H3 A και B: εύφλεκτο, H9: μολυσματικό.

Οι ορυκτολογικές και οι χημικές αναλύσεις καθώς και οι πρότυπες στατικές δοκιμές που χρησιμοποιήθηκαν έδωσαν σημαντικές πληροφορίες ως προς τον χαρακτήρα των αποβλήτων. Ορυκτολογικά, σε κάθε σωρό μεταλλευτικών αποβλήτων φαίνεται η διαδικασία της οξείδωσης και της αποσάθρωσης μέσα από τα ορυκτά που αναγνωρίστηκαν. Από τα αρχικά μεταλλικά ορυκτά μέχρι τα υπεργενετικά ορυκτά. Κάποια από αυτά είναι φορείς τοξικών μετάλλων, άλλα είναι ευδιάλυτα, άλλα δυσδιάλυτα, άλλα έχουν την τάση να παράγουν οξύτητα και άλλα να την καταναλώνουν. Οι δύο κατηγορίες ορυκτών που δημιουργούνται σε τέτοια είδη αποβλήτων είναι αυτά που παράγουν οξύτητα (acid generating) και αυτά που καταναλώνουν οξύτητα (acid consuming) (Plumlee, 1999):

Στην πρώτη περίπτωση, η ποσότητα του οξέος που παράγεται είναι μια σύνθετη διαδικασία των θειούχων ορυκτών που υπάρχουν σε ένα μεταλλοφόρο σώμα, η οποία εξαρτάται από την αντοχή τους στην οξείδωση, από τον περιεχόμενο Fe, από την παραγωγή οξειδωμένων ή αναγόμενων μετάλλων, από το αν άλλα στοιχεία όπως το As είναι κύρια συστατικά των θειούχων, από το αν το οξυγόνο ή ο Fe^{3+} είναι ο οξειδωτικός παράγοντας και από το αν ένυδρα μεταλλικά οξείδια ή άλλα ορυκτά αποτίθενται σαν αποτέλεσμα της οξειδωτικής διαδικασίας. Τα θειούχα ορυκτά του σιδήρου (π.χ. σιδηροπυρίτης, FeS_2), θειούχα με λόγο μέταλλο/θειό < 1 , παράγουν οξύ όταν αντιδρούν με το οξυγόνο και το νερό. Άλλα θειούχα ορυκτά με λόγους μέταλλο/θειό $= 1$, όπως ο σφαλερίτης (ZnS), ο γαληνίτης (PbS) και ο χαλκοπυρίτης ($CuFeS_2$) τείνουν να μην παράγουν οξύ, όταν το οξυγόνο είναι ο οξειδωτικός παράγοντας. Παρ' όλα αυτά, ο Fe^{3+} είναι ένας πολύ επιθετικός οξειδωτικός παράγοντας, ο οποίος, όταν αντιδρά με θειούχα, παράγει αξιοσημείωτα υψηλότερες ποσότητες οξέος από αυτές που παράγονται μόνο από την οξειδωτική δράση του οξυγόνου. Επίσης, η εν λόγω οξείδωση επιτυγχάνεται πιο βίαια από αυτή του οξυγόνου. Έτσι, λόγω του ρόλου τους στην παραγωγή Fe^{3+} , η ποσότητα των θειούχων ορυκτών του Fe που παρουσιάζονται στα μεταλλευτικά απόβλητα παίζουν έναν κρίσιμο ρόλο στο αν θα παραχθεί οξύτητα κατά την οξείδωσή τους. Εν γένει, τα πλούσια σε θειούχα ορυκτολογικά αθροίσματα με μεγάλα ποσοστά συμμετοχής θειούχων ορυκτών του Fe ή θειούχων που έχουν σαν συστατικό τον Fe (όπως ο

χαλκοπυρίτης ή ο πλούσιος σε Fe σφαλερίτης) θα αποδώσουν σημαντικά πιο όξινα νερά από τα αθροίσματα με γαληνίτη και σφαλερίτη χωρίς θειούχα ορυκτά του Fe. Η απόθεση των ένυδρων οξειδίων κατά την οξειδωτική διαδικασία μπορεί επίσης να οδηγήσει στην παραγωγή οξέος. Στην ουσία κάποια μη θειούχα ορυκτά, όπως ο σιδηρίτης (FeCO_3) και ο αλουνίτης [$\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$], μπορούν επίσης να παράγουν οξύ κατά την αποσάθρωση, αν αποτεθούν ένυδρα οξείδια του Fe ή του Al.

Στη δεύτερη περίπτωση, υπάρχει μια ποικιλία ανθρακικών και αργιλοπυριτικών ορυκτών που βρίσκονται σε εγγύτητα με τα ορυκτά της πρώτης περίπτωσης, τα οποία καταναλώνουν το παραγόμενο οξύ από την οξείδωση των θειούχων. Όμως, όπως τα θειούχα, η ευκολία και η ταχύτητα με την οποία αυτά τα ορυκτά αντιδρούν με το οξύ διαφέρει αισθητά. Αν δημιουργούνται ένυδρα ορυκτά του Fe σαν αποτέλεσμα της διάλυσης των αντίστοιχων ανθρακικών τους (σιδηρίτης), τότε προκύπτει μια καθαρή παραγωγή οξέος. Έτσι, τα πρότυπα που απλά αθροίζουν την ποσότητα των ανθρακικών στα ορυκτά μπορούν να υποεκτιμήσουν το δυναμικό όξινης παραγωγής του σιδηρίτη που υπάρχει στα μεταλλευτικά απόβλητα. Μια ποικιλία ανθρακικών ορυκτών που είναι αποτελεσματικοί αναστολείς της οξύτητας είναι αυτά του Zn και του Cu. Οξείδια του Fe, όπως ο αιματίτης, μπορούν θεωρητικά να αντιδράσουν με τα οξέα. Αντίθετα, ο φθορίτης, ένα κοινό σύνδρομο ορυκτό δεν θεωρείται σαν ένας αποτελεσματικός καταναλωτής οξύτητας.

Οι χημικές αναλύσεις απέδωσαν μια καινούρια ταυτότητα στα μεταλλευτικά απόβλητα που εξετάζονται. Οι συγκεντρώσεις κάποιων τοξικών στοιχείων είναι ανησυχητικά υψηλές, γεγονός που τα καθιστά δυνητικά επικίνδυνους ρυπαντές για το περιβάλλον και την υγεία του ανθρώπου.

Τέλος, όσον αφορά τις στατικές δοκιμές που χρησιμοποιήθηκαν, αυτές έκαναν έναν αρχικό διαχωρισμό στα απόβλητα που θεωρούνται ή όχι περιβαλλοντικής σημασίας. Έτσι, δημιουργήθηκαν τρεις κατηγορίες στα απόβλητα που αφορούν τη συγκεκριμένη μελέτη: α) αυτά που χαρακτηρίζονται από μεγάλη πιθανότητα παραγωγής οξύτητας [KA02 (Καμάριζα)] και αποτελούν δυνατή απειλή για το περιβάλλον, β) αυτά που χαρακτηρίζονται από μεσαία πιθανότητα παραγωγής οξύτητας [KA1CWE (Καμάριζα) και AB345 (Αγ.Βαρβάρα)] και αποτελούν πιθανή απειλή για το περιβάλλον και γ) αυτά που χαρακτηρίζονται από μεγάλη πιθανότητα

παραγωγής αλκαλικότητας [TA12 (Αγ.Τριάδα) και EL123 (Ελαφος)] και θεωρούνται ασφαλή ως προς αυτή την παράμετρο.

Σαν πρώτο στάδιο, η καταγραφή και περιβαλλοντική αξιολόγηση τέτοιων σωρών μεταλλευτικών αποβλήτων έδωσε χρήσιμες πληροφορίες για την ορυκτολογία τους, το χημισμό τους και την περιβαλλοντική τους συμπεριφορά. Για την ολοκλήρωση της περιβαλλοντικής μελέτης σύμφωνα με την Ευρωπαϊκή νομοθεσία προτείνονται τα εξής:

α) ολοκληρωμένη δειγματοληπτική διαδικασία σε βάθος των σωρών και εφαρμογή πρότυπων κινητικών δοκιμών σε στήλες, σε κυψέλες υγρασίας, σε λυσίμετρα ([BREF MTWR, 2009](#)) για τον προσδιορισμό του ρυθμού οξείδωσης/εξουδετέρωσης και ποιότητας των στραγγισμάτων (οξύτητα/αλκαλικότητα, διαλυτοποίηση περιεχόμενων μετάλλων, θεικών κ.α) ως εξής:

α1) Αξιολόγηση των αποτελεσμάτων σε συνδυασμό με αυτά των στατικών δοκιμών και της χημικής - ορυκτολογικής σύστασης του εξεταζόμενου υλικού για την εκτίμηση του δυναμικού παραγωγής οξύτητας.

α2) Ενδεικτική σύγκριση της χημικής σύστασης των στραγγισμάτων με τα απαιτούμενα όρια ποιότητας νερών. Η χημική σύσταση των στραγγισμάτων στις κινητικές δοκιμές μπορεί να διαφοροποιείται σε σύγκριση με αυτή στο χώρο απόθεσης του υλικού λόγω διαφορών σε παραμέτρους, όπως το μέγεθος κόκκων του υλικού, το λόγο υγρού / στερεού, τη θερμοκρασία.

β) Έλεγχος γεωτεχνικής συμπεριφοράς των αποβλήτων ως προς συγκεκριμένες παραμέτρους: κοκκομετρία, πλαστικότητα, πυκνότητα και περιεκτικότητα σε νερό, βαθμός συμπίεσης, διατμητική αντοχή και γωνία τριβής, διαπερατότητα και λόγος κενών, συμπίεστότητα και στερεοποίηση (απόφαση του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου [2009/360/EK](#)).

γ) Έλεγχος σταθερότητας των σωρών με τη βοήθεια αξιολόγησης παραγόντων, όπως:

- Τοπογραφία και τοποθεσία σωρού
- Γεωμετρία σωρού και πάχος φορτίου
- Επιφανειακή απορροή, ρυθμός διάβρωσης
- Σεισμικές τάσεις και δυναμικό ολίσθησης

8. Βιβλιογραφία

Alpers C.N., Blowes D.W., Nordstrom D.K. and Jambor J.L. (1994) Secondary Minerals and Acid Mine - water Chemistry. In: Jambor J.L. and Blowes D.W., Short Course Handbook on Environmental Geochemistry of Sulfide Mine-Wastes, Mineralogical Association of Canada, 22, 247-270.

Altherr R., Kreuzer H., Wende I., Leuz H., Wagner G.A., Keller J., Harre W. and Hohndorf A. (1982) A late Oligocene/early Miocene High Temperature Belt in the Attic-Cycladic Crystalline Complex (SE Pelagonian, Greece), *Geologisches Jahrbuch*, E23, 97-164.

Amonette A. (2004) Health and Environmental Effects of Trace Elements in Metal-Mining Wastes, CSP2, Fact Sheets, www.csp2.orgreports.html.

Andriessen P.A.M., Banga G. and Hebeda E.H. (1987) Isotopic Age Study of Pre-Alpine Rocks in the Basal Units on Naxos, Sikinos and Ios, Greek Cyclades, *Geologie en Mijnbouw*, 66, 3–14.

Bigham J.M. (1994) Mineralogy of Ochre Deposits Formed by Sulfide Oxidation. In: Jambor J.L. and Blowes D.W., Short Course Handbook on Environmental Geochemistry of Sulfide Mine-Wastes, Mineralogical Association of Canada, 22, 103-132.

Bigham J.M. and Nordstrom D.K. (2000) Iron and Aluminum Hydroxysulfates from Acid Sulfate Waters, 351-403. In: *Sulfate Minerals – Crystallography, Geochemistry, and Environmental Significance*, Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 40. Mineralogical Society of America, Geochemical Society, Washington, D.C.

Blowes D.W., Ptacek C.J., Jambor J.L. and Weisener C.G. (2003) The Geochemistry of Acid Mine Drainage, *Treatise on Geochemistry*, 9, 149-204.

Boni M. and Large D. (2003) Nonsulfide Zinc Mineralization in Europe: An Overview, *Economic Geology*, 98, 715-729.

Bonsall, T.A., Spry, P.G., Voudouris, P., St. Seymour, K., Tombros, S., and Melfos, V. (2007) Fluid Inclusion and Stable Isotope Characteristics of Carbonate Replacement Pb-Zn-Ag Deposits in the Lavrion District, Greece. In: Andrews, C.J., et al., eds., *Mineral exploration and research: Digging deeper*, Irish Association for Economic Geology, 283-286.

Bouffard S.C. and Senior G.D. (2011) A new method for testing the self-heating character of sulphide concentrates, *Minerals Engineering*, 24, 1517-1519.

Boyle R.W. and Jonasson I.R. (1984) The Geochemistry of Antimony and its Use as an Indicator Element in Geochemical Prospecting, *Journal of Geochemical Exploration*, 20, 223-302.

BREF MTWR (2009) Reference Document on Best Available Techniques for Management of Tailings and Waste Rock in Mining Activities, European Commission, 511.

Bröcker M. and Franz L., (2006) Dating Metamorphism and Tectonic Juxtaposition on Andros Island (Cyclades, Greece): Results of a Rb-Sr Study, *Geological Magazine*, 143, 609-620.

Brookins D.G. (1988) Eh-pH Diagrams for Geochemistry, Springer - Verlag, 176 p.

Cornell R.M. and Schwertmann U. (1996) The Iron Oxides, John Wiley & Sons, 604 p.

Davis A., Drexler J.W., Ruby M.V. and Nicholson A. (1993) Micromineralogy of Mine Wastes in Relation to Lead Bioavailability, Butte, Montana, *Environmental Science and Technology*, 27, 1415-1425.

Δημητριάδης Α., Βέργου Α., Τσόμπος Π. και Στεφούλη Μ. (2004) Η Χρησιμοποίηση των Αποτελεσμάτων της Ρύπανσης της Λαυρεωτικής Χερσονήσου στο Σχεδιασμό Χρήσεων Γης, Πρακτικά της Ι΄ Επιστημονικής Συνάντησης ΝΑ Αττικής, Εταιρεία Μελετών Νοτιοανατολικής Αττικής, Καλύβια Θορικού Αττικής, 149-177.

Dill H.G. (2010) The “Chessboard” Classification Scheme of Mineral Deposits: Mineralogy and Geology from Aluminum to Zirconium, *Earth-Science Reviews* 100, 1–420.

Dold B. (2005) Basic Concepts in Environmental Geochemistry of Sulfide Mine-waste. In: *Memorias de XIX Curso International de Postgrado en Metalogenia. International UNESCO & SEG Short course in Metalogenesis.*, Quito, Ecuador, 113-151.

Drahota P. and Filippi M. (2009) Secondary Arsenic Minerals in the Environment: A Review, *Environment International*, 35, 1243-1255.

Dubois R. et Bignot G. (1979) Presence d'un “Hardground” Nummulitique au Sommet de la Serie Crétacée d'Almyropotamos (Eubée Méridionale, Grèce). Consequences. *Comptes Rendus de l' Académie des Sciences de Paris*, 289 D, 993–995.

Dürr S., Altherr R., Keller J., Okrusch M. and Seidel E. (1978) The Median Aegean Crystalline Belt: Stratigraphy, Structure, Metamorphism, Magmatism. In: Cloos, H.D., Roeder, Schmidt, K. (Eds.), *Alps, Apennines, Hellenides*. Schweizerbart, Stuttgart, 455–476.

Εργαστήριο Μεταλλουργίας (2009) Θεσμικό Πλαίσιο για τον Χαρακτηρισμό των Αποβλήτων, Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων - Μεταλλουργών, ΕΜΠ, Παράρτημα ΙV της μελέτης “Μελέτη περιβαλλοντικών επιπτώσεων μεταλλευτικών-μεταλλουργικών εγκαταστάσεων της εταιρείας Ελληνικός Χρυσός στη Χαλκιδική” από Enveco A.E..

ESDAT Environmental Database Management Software (2009) Soil Remediation Circular, 57 p.

Estifanos S. (2006) Spectral Indicators for Assessing Pollution in the Epithermal Gold Mining Area of Rodalquilar, SE Spain, International Institute for Geo-information Science and Earth Observation, MSc Thesis, 101 p.

ΕΥΓΕΠ Εθνική Υποδομή Γεωχωρικών Πληροφοριών, Δημόσια Ανοικτά Δεδομένα, geodata.gov.gr

Farrah H. and Pickering W.F. (1979) pH Effects in the Adsorption of Heavy Metal Ions by Clays, Chem. Geol., 25, 317-326.

Fleischer M., Sarofim A.F., Fassett D.W., Hammond P., Shacklette H.T., Nisbet I.C.T. and Epstein S. (1974) Environmental Impact of Cadmium: A Review by the Panel on Hazardous Trace Substances, Environmental Health Perspectives, 253 -323.

Forray F.L., Smith A.M.L., Drouet C., Navrotsky A., Wright K., Hudson-Edwards K.A. and Dubbin W.E. (2010) Synthesis, characterization and thermochemistry of a Pb-jarosite, Geochimica et Cosmochimica Acta, 74, 215-224.

Gault A.G., Cooke D.R., Townsend A.T., Charnock J.M. and Polya D.A. (2005) Mechanisms of Arsenic Attenuation in Acid Mine Drainage from Mount Bischoff, Western Tasmania, Science of the Total Environment, 345, 219–228.

Guo H., Stüben D. and Berner Z. (2007) Removal of Arsenic from Aqueous Solution by Natural Siderite and Hematite, Applied Geochemistry, 22, 1039-1051.

Harvey M.C., Schreiber M.E., Rimstidt J.D. and Griffith M.M. (2006) Scorodite Dissolution Kinetics: Implications for Arsenic Release, Environmental Science and Technology, 40 (21), 6709-6714.

Henjes - Kunst F. and Kreuzer H. (1982) Isotopic Dating of the Pre-Alpidic Rocks from the Island of Ios (Cyclades Greece), *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 80, 245–253.

Hochella M.F., Moore J.N., Golla U. and Putnis A. (1999) A TEM study of samples from acid mine drainage systems: metal–mineral association with implications for transport, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63, 3395–3406.

ICRCL (1987) Guidance on the assessment and redevelopment of contaminated land. Interdepartmental Committee on the Redevelopment of Contaminated Land, Guidance Note 59/83 (2nd Edition), Department of the Environment, London, U.K..

IGME and Enveco S.A. (2009) Lavreotiki Geopark: Application Dossier for Nomination as a European and Unesco Global Geopark, 30 p.

IGME (2009) Λαύριο και Ευρύτερη Περιοχή, Έργο: Ανάδειξη Γεωτόπων - Γεωπάρκων, Συμβολή στην Αειφόρο Ανάπτυξη.

Jambor J.L. (1994) Mineralogy of Sulfide - rich Tailings and their Oxidation Products. In: Jambor J.L. and Blowes D.W., *Short Course Handbook on Environmental Geochemistry of Sulfide Mine-Wastes*, Mineralogical Association of Canada, 22, 59-102.

Jambor J.L. and Blowes D.W. (1994) The Environmental Geochemistry of Sulfide Mine Wastes, *Mineralogical Association of Canada, Short Course Series*, 22, 438 p.

Jamieson H.E., Robinson C., Alpers C.N., McCleskey R.B., Nordstrom D.K., Peterson R.C. (2005) Major and Trace Element Composition of Copiapite-Group Minerals and Coexisting Water from the Richmond Mine, Iron Mountain, California, *Chemical Geology*, 215, 387– 405.

Kania T. (1998) Laboratory Methods for Acid-Base Accounting: An Update. In Brady K.B.C., Smith M.W., and Schueck J.H., eds., Coal Mine Drainage Prediction and Pollution Prevention in Pennsylvania: Harrisburg, Pa., Pennsylvania Department of Environmental Protection, 6.1 - 6.9.

Kocourkova E., Sracek O., Houzar S., Cempirek J., Losos Z., Filip H. and Hreslova P. (2011) Geochemical and mineralogical control on the mobility of arsenic in a waste rock pile at Dlouhá Ves, Czech Republic, Journal of Geochemical Exploration, 110 (2), 61-73.

Κονοφάγος Κ. (1980) Το Αρχαίο Λαύριο και η Ελληνική Τεχνική Παραγωγής του Αργύρου, Εκδοτική Ελλάδος, Αθήνα, 458 σ.

Krauskopf K.B. and Bird D.K. (1995) Introduction to Geochemistry, McGraw-Hill, New York, USA, 645 p.

Lapakko K.A. (2002) Metal Mine Rock and Waste Characterization Tools: An Overview, Mining, Minerals and Sustainable Development, 67, 1 - 30.

Lawrence R.W. and Wang Y. (1996) Determination of Neutralization Potential for Acid Rock Drainage Prediction, A Report of Laboratory Investigations prepared for Environment Canada and Hudson Bay Mining and Smelting, MEND Project 1.16.3, Mining and Mineral Process Engineering, University of British Columbia, 38 p.

Lengke M.F., Davis A. and Bucknam C. (2010) Improving Management of Potentially Acid Generating Waste Rock, Mine Water Environ, 29, 29 - 44.

Levy D.B., Custis K.H., Casey W.H. and Rock P.A. (1997) A Comparison of Metal Attenuation in Mine Residue and Overburden Material from an Abandoned Copper Mine, Applied Geochemistry, 12, 203-211.

Liati A., Skarpelis N. and 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, *Geological Magazine* 146 (5), 732–742.

Liati A., Skarpelis N. and Fanning C.M. (2012) Late Permian–Early Triassic Igneous Activity in the Attic Cycladic Belt (Attica): New Geochronological Data and Geodynamic Implications, *Tectonophysics*, doi: 10.1016 / j. tecto. 2012.05.009.

Lottermoser B. (2003) Mine Wastes-Characterization, Treatment and Environmental Impacts, Springer-Verlag, 304 p.

Manceau A. (1995) The Mechanism of Anion Adsorption on Iron Oxides: Evidence for the Bonding of Arsenate Tetrahedral on Free $\text{Fe}(\text{O},\text{OH})_6$ Edges, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59, 3647–3653.

Manceau A., Schlegel M.L., Musso M., Sole V.A., Gauthier C., Petit P.E. and Trolard F. (2000) Crystal Chemistry of Trace Elements in Natural and Synthetic Goethite, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64, 21, 3643–3661.

Marinos G.P. and Petrascheck W.E. (1956) Lavrion, Institute for Geology and Subsurface Research. *Geol.*, 4, 1, 247 p.

Moncur M.C., Jambor J.L., Ptacek C.J. and Blowes D.W. (2009) Mine Drainage from the Weathering of Sulfide Minerals and Magnetite, *Applied Geochemistry*, 24, 2362–2373.

Navarra A., Graham J.T., Somot S., Ryan D.H. and Finch J.A. (2010) Mössbauer quantification of pyrrhotite in relation to self-heating, *Minerals Engineering*, 23, 652–658.

Nordstrom D.K. and Alpers C.N. (1999) Geochemistry of Acid Mine Waters, *Reviews in Economic Geology, The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits, Part A: Processes, Techniques and Health Issues*, 6A, 133–160.

Okrusch M. and Bröcker M. (1990) Eclogite Facies Rocks in the Cycladic Blueschist Belt, Greece: A Review, *European Journal of Mineralogy*, 2, 451–478.

Paradis S. and Simandl G.H. (2010) Carbonate-hosted, Nonsulphide Zn–Pb (supergene) Mineral Deposit Profile B09, British Columbia Geological Survey, Geological Fieldwork 2010, Paper 2011-1, 189-193.

Plumlee G.S. (1999) The Environmental Geology of Mineral Deposits, *Reviews in Economic Geology, The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits, Part A: Processes, Techniques and Health Issues*, 6A, 71-116.

Plumlee G.S. and Nash J.T. (1995) Geoenvironmental Models of Mineral Deposits-Fundamentals and Applications, 1-9. In: Preliminary Compilation of Descriptive Geoenvironmental Mineral Deposit Models, U.S. Geological Survey Open-File Report 95-831.

Plumlee G.S., Smith K.S., Montour M.R., Ficklin W.H. and Mosier E.L. (1999) Geologic Controls on the Composition of Natural Waters and Mine Waters Draining Diverse Mineral Deposits. In Plumlee G.S., and Filipek L.H., eds., *The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits Part B: Case Studies and Research Topics*, *Reviews in Economic Geology*, 6B, 373-409.

Price, W.A., Morin, K. and Hutt, N. (1997), Guidelines for the Prediction of Acid Rock Drainage and Metal Leaching for Mines in British Columbia: Part II - Recommended Procedures for Static and Kinetic Testing, *Proc. 4th International Conference on Acid Rock Drainage, Vancouver, BC*, 15-30.

Reichert J. and Borg G. (2008) Numerical Simulation and A Geochemical Model of Supergene Carbonate-hosted Non-sulphide Zinc Deposits, *Ore Geology Reviews*, 33, 134–151.

Ring U., Layer P.W. and Reischmann T. (2001) Miocene High-Pressure Metamorphism in The Cyclades and Crete, Aegean Sea, Greece: Evidence for Large-Scale Magnitude Displacement on the Cretan Detachment, *Geology*, 29, 395–398.

Ring U. and Reischmann T. (2002) The Weak and Superfast Cretan Detachment, Greece: Exhumation at Subduction Rates in Extruding Wedges, *Journal of the Geological Society of London*, 159, 225–228.

Robinson C. (2000) The Role of Jarosite and Copiapite in the Chemical Evolution of Acid Drainage Waters, Richmond Mine, Iron Mountain, California, Queen's University, Canada, MSc Thesis, 204 p.

Roddick-Lanzilotta A.J., McQuillan A.J. and Craw D. (2002) Infrared Spectroscopic Characterisation of Arsenate (V) Ion Adsorption from Mine Waters, Macreas Mine, New Zealand, *Applied Geochemistry*, 17, 445–454.

Roseblum F., Nessel J. and Spira P. (2001) Evaluation and control of self-heating in sulphide concentrates, *CIM Bulletin*, 94 (1056), 92-99.

Roussel C., Néel C. and Bril H. (2000) Minerals Controlling Arsenic and Lead Solubility in an Abandoned Gold Mine Tailings, *Science of the Total Environment*, 263, 1-3, 209-219.

Skarpelis N. (2004) Geology and Origin of Supergene Iron and Zinc Ores at Lavrion, Attica (Greece), 10th Congress of the Geological Society of Greece, Volume of Extended Abstracts, 590-591.

Skarpelis N. (2007) The Lavrion Deposit (SE Attica, Greece): Geology, Mineralogy and Minor Elements Chemistry, *N. Jb. Miner. Abh.*, 183/3, 227-249.

Skarpelis N., Tsikouras B. and Pe-Piper G. (2008) The Miocene Igneous Rocks in the Basal Unit of Lavrion (SE Attica, Greece): Petrology and Geodynamic Implications, *Geological Magazine* 145 (1), 1–15.

Skarpelis N. and Argyraki A. (2009) Geology and Origin of Supergene Ore at the Lavrion Pb-Zn-Ag Deposit, Attica, Greece, *Resource Geology*, 59, 1, 1-14.

Sobek A.A., Schuller W.A., Freeman J.R. and Smith R.M. (1978) Field and laboratory methods applicable to overburdens and mine soils, United States Environmental Protection Agency, EPA-600/2-78-054, 204 p.

Szymanski J.T. (1985) The Crystal Structure of Plumbojarosite $Pb[Fe_3(SO_4)_2(OH)_6]_2$, *Canadian Mineralogist*, 23, 659-668.

Thornber M.R. (1985) Supergene Alteration of Sulphides: VII. Distribution of Elements During the Gossan-Forming Process, *Chemical Geology*, 53, 279-301.

Τριανταφυλλίδης Σ. (2006) Εκτίμηση της Περιβαλλοντικής Ρύπανσης από Μεταλλευτική Δραστηριότητα και Προτάσεις Αποκατάστασης του Περιβάλλοντος στους Νομούς Έβρου και Ροδόπης, Διδακτορική Διατριβή, Πανεπιστήμιο Αθηνών, Τμήμα Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος, Τομέας Οικονομικής Γεωλογίας και Γεωχημείας, 308 σ.

U.S.EPA (1994) Acid Mine Drainage Prediction, Technical Document, EPA 530-R-94-036, 48 p.

U.S.EPA (2004) Soil and Waste pH, Method 9045D, 5 p.

Webster J.G., Swedlund P.J., Webster K.S. (1998) Trace Metal Adsorption onto an Acid Mine Drainage Iron (III) Oxy Hydroxy Sulfate. *Environmental Science and Technology*, 32 (10), 1361–1368.

Wendel W. and Rieck B. (1999) Lavrion: Die Komplette Mineralliste, *Lapis*, 24, 7-8, 61-67.

Wentworth C.K. (1922) A Scale of Grade and Class Terms For Clastic Sediments: *Journal of Geology*, 30, 377-392.

White W.W., Lapakko K.A. and Cox R.L. (1999) Static-Test Methods Most Commonly Used to Predict Acid Mine Drainage: Practical Guidelines for Use and Interpretation, Reviews in Economic Geology, The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits, Part A: Processes, Techniques and Health Issues, 6A, 325 - 338.

Whitney D.L. and Evans B.W. (2010) Abbreviations for Names of Rock-Forming Minerals, American Mineralogist, 95, 185-187.

Νομοθεσία

Επίσημη Εφημερίδα της Ευρωπαϊκής Ένωσης, Απόφαση 2009/359/ΕΚ [κοινοποιηθείσα υπό τον αριθμό E(2009) 3012].

Επίσημη Εφημερίδα της Ευρωπαϊκής Ένωσης, Απόφαση 2009/360/ΕΚ [κοινοποιηθείσα υπό τον αριθμό E(2009) 3013].

Εφημερίδα της Κυβερνήσεως της Ελληνικής Δημοκρατίας Φ.Ε.Κ. 80 Α/74.

Εφημερίδα της Κυβερνήσεως της Ελληνικής Δημοκρατίας Φ.Ε.Κ 104 Α/1986.

Εφημερίδα της Κυβερνήσεως της Ελληνικής Δημοκρατίας Φ.Ε.Κ 235 Α/1978.

Εφημερίδα της Κυβερνήσεως της Ελληνικής Δημοκρατίας Φ.Ε.Κ. 458 Β/85.

Εφημερίδα της Κυβερνήσεως της Ελληνικής Δημοκρατίας Φ.Ε.Κ. 767 Β/79.

Εφημερίδα της Κυβερνήσεως της Ελληνικής Δημοκρατίας Φ.Ε.Κ. 852 Β/80.

Εφημερίδα της Κυβερνήσεως της Ελληνικής Δημοκρατίας, Αρ.Φύλλου 383, Απόφαση 13588/725, 28 Μαρτίου 2006.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι. Νομοθετικές Ρυθμίσεις

Ευρωπαϊκός Κατάλογος Αποβλήτων (Κ.Υ.Α. 13588/725/2006)

Τα απόβλητα από εξερεύνηση, εξόρυξη, εργασίες λατομείου και φυσική και χημική επεξεργασία ορυκτών περιλαμβάνονται στο κεφάλαιο 01 του ΕΚΑ. Ειδικότερα για τα απόβλητα από την εξόρυξη και επεξεργασία θειούχων μεταλλευμάτων διακρίνονται οι παρακάτω κατηγορίες:

01 01 απόβλητα από την εκσκαφή ορυκτών

01 01 01 απόβλητα από την εκσκαφή ορυκτών που περιέχουν μέταλλα

01 01 02 απόβλητα από την εκσκαφή ορυκτών που δεν περιέχουν μέταλλα

01 03 απόβλητα από τη φυσική και χημική επεξεργασία ορυκτών που περιέχουν μέταλλα

01 03 04* οξεοπαραγωγά υπολείμματα από την επεξεργασία θειούχου μεταλλεύματος

01 03 05* άλλα υπολείμματα που περιέχουν επικίνδυνες ουσίες

01 03 06 υπολείμματα εκτός εκείνων που περιλαμβάνονται στα σημεία 01 03 04 και 0103 05

01 03 07* άλλα υπολείμματα που περιέχουν επικίνδυνες ουσίες από τη φυσική και χημική επεξεργασία ορυκτών που περιέχουν μέταλλα

01 03 08 απόβλητα σκόνης και πούδρας εκτός εκείνων που περιλαμβάνονται στο σημείο 01 03 07

Σύμφωνα με το άρθρο 2 της ΚΥΑ [13588/725/2006](#), όσα απόβλητα από τον Ευρωπαϊκό Κατάλογο Αποβλήτων επισημαίνονται με αστερίσκο και έχουν κοκκώδη μορφή χαρακτηρίζονται ως επικίνδυνα όταν:

α) είτε εκδηλώνουν μία ή περισσότερες από τις ιδιότητες του Παραρτήματος ΙΙ της παραπάνω απόφασης (**Πίνακας Ι.1 και Ι.2**),

β) είτε υπερβαίνουν τις οριακές τιμές για τα μη επικίνδυνα απόβλητα της απόφασης του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου 2003/33/ΕΚ, όταν υποβάλλονται στις δοκιμές που προβλέπονται στην ίδια απόφαση (από την οποία όμως εξαιρούνται τα μεταλλευτικά απόβλητα, άρθρο 5).

H	Περιγραφή
H1	« Εκρηκτικό »: ουσίες και παρασκευάσματα που μπορούν να εκραγούν όταν έλθουν σε επαφή με φλόγα ή που είναι περισσότερο ευαίσθητες στις κρούσεις και τις τριβές από το δινιτροβενζόλιο.
H2	« Οξειδωτικό »: ουσίες και παρασκευάσματα τα οποία, όταν έλθουν σε επαφή με άλλες ουσίες, ιδίως εύφλεκτες ουσίες, παρουσιάζουν ισχυρή εξώθερμο αντίδραση.
H3- A	« Πολύ εύφλεκτο »: ουσίες και παρασκευάσματα: <ul style="list-style-type: none"> - Σε υγρή κατάσταση, των οποίων το σημείο ανάφλεξης είναι κατώτερο των 21°C (συμπεριλαμβανομένων των εξατμητικά εύφλεκτων υγρών) ή - που μπορούν να θερμανθούν και τελικά να αναφλεγούν στον αέρα υπό κανονική θερμοκρασία χωρίς τη βοήθεια ενέργειας ή - σε στερεά κατάσταση, που μπορούν να αναφλεγούν εύκολα με σύντομη επένεργεια μιας πηγής ανάφλεξης και τα οποία εξακολουθούν να καίγονται ή να καταναλώνονται μετά την απομάκρυνση της πηγής ανάφλεξης ή - σε αέρια κατάσταση, που είναι εύφλεκτα στον αέρα υπό κανονική πίεση ή - τα οποία, όταν έλθουν σε επαφή με το νερό ή με υγρό αέρα, δημιουργούν ευκόλως εύφλεκτα αέρια σε επικίνδυνες ποσότητες.
H3- B	« Εύφλεκτο »: υγρές ουσίες και παρασκευάσματα των οποίων το σημείο ανάφλεξης είναι τουλάχιστον 21°C και δεν υπερβαίνει τους 55°C.
H4	« Ερεθιστικό »: μη διαβρωτικές ουσίες και παρασκευάσματα, οι οποίες σε άμεση, παρατεταμένη ή επανειλημμένη επαφή με το δέρμα ή τους βλεννογόνους, μπορούν να προκαλέσουν φλεγμονή.
H5	« Επιβλαβές »: ουσίες και παρασκευάσματα των οποίων η εισπνοή, κατάποση ή εισχώρηση στο δέρμα είναι δυνατόν να συνεπάγεται περιορισμένους κινδύνους
H6	« Τοξικό »: ουσίες και παρασκευάσματα των οποίων η εισπνοή, κατάποση ή εισχώρηση στο δέρμα είναι δυνατόν να συνεπάγεται σοβαρούς κινδύνους, παροδικού ή χρόνιου χαρακτήρα ή ακόμη και το θάνατο (συμπεριλαμβανομένων των πολύ τοξικών ουσιών και παρασκευασμάτων).
H7	« Καρκινογόνο »: ουσίες ή παρασκευάσματα, οι οποίες με εισπνοή, κατάποση ή εισχώρηση στο δέρμα μπορούν να προκαλέσουν καρκίνο ή να αυξήσουν την συχνότητα του.
H8	« Διαβρωτικό »: ουσίες και παρασκευάσματα οι οποίες, σε επαφή με ζωντανούς ιστούς, μπορούν να ασκήσουν καταστρεπτική επίδραση σ' αυτούς.
H9	« Μολυσματικό »: ύλες που περιέχουν ανθεκτικούς μικροοργανισμούς ή τις τοξίνες τους, οι οποίοι είναι γνωστό ή υπάρχουν σοβαροί λόγοι να πιστεύεται ότι προκαλούν ασθένειες στον άνθρωπο ή σε άλλους ζώντες οργανισμούς
H10	« Τερατογόνο »: ουσίες ή παρασκευάσματα, οι οποίες, με εισπνοή, κατάποση ή εισχώρηση στο δέρμα μπορούν να δημιουργήσουν μη κληρονομικές συγγενείς δυσμορφίες ή να αυξήσουν τη συχνότητα τους.
H11	« Μεταλλαξογόνο »: ουσίες ή παρασκευάσματα οι οποίες, με εισπνοή, κατάποση ή εισχώρηση στο δέρμα, μπορούν να προκαλέσουν κληρονομικά γενετικά ελαττώματα ή να αυξήσουν τη συχνότητά τους.
H12	Ουσίες ή παρασκευάσματα τα οποία, όταν έλθουν σε επαφή με το νερό, τον αέρα ή με ένα οξύ, εκλύουν τοξικό ή πολύ τοξικό αέριο.
H13	Ουσίες ή παρασκευάσματα τα οποία, μετά από διάθεση, μπορούν να δημιουργήσουν, με οποιοδήποτε μέσο, μια άλλη ουσία, π.χ. ένα προϊόν έκλυσης, το οποίο έχει ένα από τα χαρακτηριστικά που αναφέρθηκαν προηγουμένως.
H14	« Οικοτοξικό »: ουσίες και παρασκευάσματα που παρουσιάζουν ή είναι δυνατόν να παρουσιάσουν άμεσο μελλοντικό κίνδυνο για έναν ή περισσότερους τομείς του περιβάλλοντος.

Πίνακας Ι. 1: Ιδιότητες επικίνδυνων αποβλήτων (ΚΥΑ 13588/725/2006, Παράρτημα ΙΙ) (Εργαστήριο Μεταλλουργίας ΕΜΠ, 2009)

Για τις ιδιότητες H3 έως H8, H10 και H11 ορίζονται συγκεκριμένα κριτήρια, προκειμένου τα απόβλητα να χαρακτηριστούν επικίνδυνα, όπως δίνονται στον Πίνακα I.2. Για τις ιδιότητες H1, H2, H9 και H12 έως H14, δεν προβλέπονται προδιαγραφές προς το παρόν.

H	Περιγραφή	Κριτήριο
H3B	Σημείο ανάφλεξης	$\leq 55^{\circ}\text{C}$
H4	Περιέχει μία ή περισσότερες ερεθιστικές ουσίες που ταξινομούνται ως R41 σε ολική συγκέντρωση	$\geq 10\%$
	Περιέχει μία ή περισσότερες ερεθιστικές ουσίες που ταξινομούνται ως R36, R37, R38 σε ολική συγκέντρωση	$\geq 20\%$
H5	Περιέχει μία ή περισσότερες ουσίες που ταξινομούνται ως επιβλαβείς σε ολική συγκέντρωση	$\geq 25\%$
H6	Περιέχει μία ή περισσότερες ουσίες που ταξινομούνται ως πολύ τοξικές σε ολική συγκέντρωση	$\geq 0,1\%$
	Περιέχει μία ή περισσότερες ουσίες που ταξινομούνται ως τοξικές σε ολική συγκέντρωση	$\geq 3\%$
H7	Περιέχει μια ουσία γνωστή ως καρκινογόνο κατηγορίας 1 ή 2 σε συγκέντρωση	$\geq 0,1\%$
	Περιέχει μία ουσία γνωστή ως καρκινογόνο κατηγορίας 3 σε συγκέντρωση	$\geq 1\%$
H8	Περιέχει μία ή περισσότερες διαβρωτικές ουσίες που ταξινομούνται ως R35 σε ολική συγκέντρωση	$\geq 1\%$
	Περιέχει μία ή περισσότερες διαβρωτικές ουσίες που ταξινομούνται ως R34 σε ολική συγκέντρωση	$\geq 5\%$
H10	Περιέχει μία ουσία τοξική για την αναπαραγωγή κατηγορίας 1 ή 2 ταξινομημένη ως R60, R61 σε συγκέντρωση	$\geq 0,5\%$
	Περιέχει μία ουσία τοξική για την αναπαραγωγή κατηγορίας 3 που ταξινομείται ως R62, R63 σε συγκέντρωση	$\geq 5\%$
H11	Περιέχει μεταλλαξιογόνο ουσία κατηγορίας 1 ή 2 ταξινομημένη ως R46 σε συγκέντρωση	$\geq 0,1\%$
	Περιέχει μεταλλαξιογόνο ουσία κατηγορίας 3 ταξινομημένη ως R40 σε συγκέντρωση	$\geq 1\%$

Πίνακας I. 2: Κριτήρια για τα επικίνδυνα απόβλητα (ΚΥΑ 13588/725/2006, Παράρτημα ΙΙ)
 (Εργαστήριο Μεταλλουργίας ΕΜΠ, 2009).

Σημειώσεις

1. Στην οδηγία 92/32/ΕΟΚ του Ευρωπαϊκού Συμβουλίου που τροποποιεί για έβδομη φορά την οδηγία 67/548, εισάγεται ο όρος «τοξικό για την αναπαραγωγή». Ο όρος «τερατογόνο» αντικαθίσταται από ισοδύναμο όρο «τοξικό για την αναπαραγωγή». Ο όρος αυτός θεωρείται ότι ευθυγραμμίζεται με την ιδιότητα H 10.

2. Η ταξινόμηση, καθώς και οι αριθμοί R αναφέρονται στην οδηγία 67/548/ΕΟΚ περί προσεγγίσεως των νομοθετικών, κανονιστικών και διοικητικών διατάξεων που αφορούν την ταξινόμηση, συσκευασία και επισήμανση των επικινδύνων ουσιών και στις επακόλουθες τροποποιήσεις της. Τα όρια συγκέντρωσης αναφέρονται σε εκείνα που προβλέπονται στην οδηγία 88/379/ΕΟΚ για την προσέγγιση των νομοθετικών, κανονιστικών και διοικητικών διατάξεων που αφορούν την ταξινόμηση, συσκευασία

και επισήμανση των επικινδύνων παρασκευασμάτων και στις επακόλουθες τροποποιήσεις της.

Τεχνικές Προδιαγραφές για τον Χαρακτηρισμό των Αποβλήτων (Απόφαση του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου 2009/360/ΕΚ)

1. Γενικές πληροφορίες

Επανεξέταση και κατανόηση του γενικού υποβάθρου και των στόχων της εξορυκτικής εκμετάλλευσης.

Συλλογή γενικής φύσεως πληροφοριών σχετικά με:

- τις δραστηριότητες αναζήτησης, εξόρυξης, ή επεξεργασίας,
- το είδος και την περιγραφή της εφαρμοζόμενης μεθόδου εξόρυξης και επεξεργασίας,
- το είδος του επιδιωκόμενου προϊόντος.

2. Γεωλογικό υπόβαθρο του προς εκμετάλλευση κοιτάσματος

Ταυτοποίηση των μονάδων αποβλήτων που θα προκύψουν από την εξόρυξη και την επεξεργασία, μέσω παροχής πληροφοριών σχετικά με:

- τη φύση των περιβαλλόντων πετρωμάτων, τη χημεία και ορυκτολογία τους, συμπεριλαμβανομένων των υδροθερμικών αλλοιώσεων των μεταλλοφόρων πετρωμάτων και των στειρών,
- τη φύση των κοιτασμάτων, συμπεριλαμβανομένων των κοιτασμάτων με φλεβική ή διάσπαρτη μεταλλοφορία,
- την τυπολογία της μεταλλοφορίας, τη χημεία και ορυκτολογία της, συμπεριλαμβανομένων των φυσικών ιδιοτήτων όπως η πυκνότητα, το πορώδες, η κατανομή του μεγέθους των σωματιδίων, η περιεκτικότητα σε νερό, που καλύπτουν αξιοποιημένα ορυκτά, σύνδρομα άγονα ορυκτά, νεοσχηματισμένα ορυκτά από υδροθερμικές διεργασίες,
- το μέγεθος και τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του κοιτάσματος,
- την αποσάθρωση και την υπεργενετική εξαλλοίωση από χημική και ορυκτολογική άποψη.

3. Τα απόβλητα και ο προβλεπόμενος χειρισμός τους

Περιγραφή του είδους όλων των αποβλήτων που προκύπτουν σε κάθε διαδικασία αναζήτησης, εξόρυξης και επεξεργασίας, συμπεριλαμβανομένων των υπερκείμενων, των στείρων εξόρυξης και των απορριμμάτων κατεργασίας, μέσω παροχής πληροφοριών σχετικά με τα ακόλουθα στοιχεία:

- προέλευση των αποβλήτων στον τόπο εξόρυξης και διεργασία σχηματισμού των αποβλήτων, όπως αναζήτηση, εξόρυξη, λειοτριβήση, εμπλουτισμός,
- ποσότητα των αποβλήτων,
- περιγραφή του συστήματος μεταφοράς αποβλήτων,
- περιγραφή των χημικών ουσιών που χρησιμοποιούνται κατά την επεξεργασία,
- ταξινόμηση των αποβλήτων σύμφωνα με την απόφαση 2000/532/ΕΚ, συμπεριλαμβανομένων των επικίνδυνων ιδιοτήτων τους,
- είδος της προβλεπόμενης εγκατάστασης αποβλήτων, τελική μορφή έκθεσης των αποβλήτων και μέθοδος απόθεσης των αποβλήτων στην εγκατάσταση.

4. Γεωτεχνική συμπεριφορά των αποβλήτων

Προσδιορισμός των κατάλληλων παραμέτρων για την εκτίμηση των εγγενών φυσικών χαρακτηριστικών των αποβλήτων, λαμβάνοντας υπόψη το είδος της εγκατάστασης αποβλήτων. Σχετικές παράμετροι προς εξέταση είναι: κοκκομετρία, πλαστικότητα, πυκνότητα και περιεκτικότητα σε νερό, βαθμός συμπίεσης, διατμητική αντοχή και γωνία τριβής, διαπερατότητα και λόγος κενών, συμπιεστότητα και στερεοποίηση.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙ. Μέθοδοι Ανάλυσης

Στατικές Δοκιμές

Θεμελιώδη Ευρήματα και Συμπεράσματα (Lawrence and Wang, 1996)

- Η πρότυπη μέθοδος Sobek (Acid Base Accounting) παρέχει τιμές NP, οι οποίες είναι σημαντικά υψηλότερες από αυτές των μεθόδων Modified Sobek NP ή Carbonate NP.
- Οι τιμές NP που εξάγονται από την Modified μέθοδο είναι ονομαστικά υψηλότερες από αυτές της μεθόδου Carbonate NP.
- Η μέθοδος Larakko δίνει παρόμοιες τιμές NP με την μέθοδο Carbonate NP, αλλά δεν προτείνεται καθώς είναι αρκετά χρονοβόρα.
- Εσφαλμένη ερμηνεία ή χρήση του fizz test, το οποίο χρησιμοποιείται για να προσδιορίσει την ποσότητα του οξέος στην μέθοδο Sobek, μπορεί να οδηγήσει σε σημαντικές διακυμάνσεις των τιμών NP. Όσο περισσότερο οξύ προστίθεται, τόσο μεγαλύτερες είναι οι τιμές NP που προκύπτουν.
- Οι υψηλότερες τιμές NP που εξάγονται από την μέθοδο Sobek σε σχέση με τις μεθόδους Modified και Carbonate NP είναι υπερεκτιμημένες, λόγω της αυξημένης διάλυσης των πυριτικών ορυκτών από την αυξημένη οξύτητα.
- Η μέθοδος Modified θεωρείται ότι παρέχει πρακτικές τιμές NP, λαμβάνοντας υπόψη μόνο τα πιο αντιδραστικά πυριτικά ορυκτά, επιπροσθέτως των ανθρακικών.
- Υπάρχει περίπτωση να υπάρχουν μεγάλες διακυμάνσεις μεταξύ των μεθόδων, κυρίως όσον αφορά το NetNP και το λόγο NP:AP. Έτσι, μπορεί να γίνει ταξινόμηση του αποβλήτου ως “ασφαλές” ή ως “απαιτούνται περισσότερες δοκιμές ή απαιτείται έλεγχος ARD (Acid Rock Drainage)”.
- Η μέθοδος Modified θεωρείται ως η πιο αξιόπιστη στατική δοκιμή για την παροχή πρακτικών τιμών NP. Παρ’ όλα αυτά, προτείνεται να γίνονται συμπληρωματικές αναλύσεις και δοκιμές.
- Οι στατικές μέθοδοι, με ή χωρίς πρόσθετες αναλύσεις και δοκιμές, πρέπει να χρησιμοποιούνται ως προκαταρκτικές μέθοδοι ταξινόμησης. Σε πολλές εφαρμογές, οι κινητικές μέθοδοι απαιτούνται για να καθορισθούν ο ρυθμός και η έκταση της έκπλυσης του δυναμικού εξουδετέρωσης για ένα μεγάλο εύρος συνθηκών που θα πρέπει να ληφθούν υπόψη στις εγκαταστάσεις διάθεσης αποβλήτων.

1. Standard Acid Base Accounting (Sobek Procedure)

Η στατική δοκιμή προσδιορισμού ισοζυγίου Οξέος – Βάσεως (ABA) είχε σχεδιαστεί αρχικά για να εκτιμήσει την ικανότητα των μεταλλευτικών αποβλήτων του άνθρακα στην παραγωγή οξύτητας. Τώρα χρησιμοποιείται και για τα μεταλλευτικά απόβλητα των μετάλλων. Η δοκιμή μετράει την ισορροπία ανάμεσα στο δυναμικό παραγωγής οξύτητας (AP) και στο δυναμικό εξουδετέρωσης (NP) κάθε δείγματος μεταλλευτικού αποβλήτου. Το AP καθορίζεται από τη χημική ανάλυση του S και αντιπροσωπεύει το θείο που περιέχεται στα θειούχα ορυκτά του Fe που παράγουν οξύτητα. Η τιμή AP υπολογίζεται βάσει της παραδοχής ότι θα παραχθούν δύο μόρια οξέος για κάθε μόριο θείου. Επειδή ένα μόριο ανθρακικού ασβεστίου θα εξουδετερώσει τα δύο μόρια οξέος, το ποσοστό του S που εξάγεται από τη χημική ανάλυση πολλαπλασιάζεται με 31.25¹, ώστε να ληφθούν τιμές AP σε μονάδες τόννων ανθρακικού ασβεστίου προς χιλιάδες τόννων μεταλλευτικών αποβλήτων (White et al., 1999). Το συνολικό περιεχόμενο θείο θα υπερεκτιμήσει το πραγματικό AP των δειγμάτων στα οποία περιέχονται θειικά ορυκτά που δεν παράγουν οξύτητα (π.χ. βαρίτης ή γύψος). Από την άλλη μεριά, η μέτρηση θειούχων-θείου θα υποεκτιμήσει το πραγματικό AP λόγω της παρουσίας θεικών ορυκτών που παράγουν οξύτητα (π.χ. μελαντερίτης ή γιαροσίτης) (Lapakko, 2002). Το NP καθορίζεται υποβάλλοντας το δείγμα του μεταλλευτικού αποβλήτου σε κάποιας μορφής όξινη χώνευση και αντιπροσωπεύει το ποσοστό των ανθρακικών ορυκτών που εξουδετερώνουν το οξύ. Η τιμή NP επίσης αναφέρεται σε μονάδες τόννων ανθρακικού ασβεστίου προς χιλιάδες τόννων μεταλλευτικών αποβλήτων. Οι τιμές AP και NP μπορούν να εκφραστούν με τις ισοδύναμες και πιο σύντομες μονάδες των kg CaCO₃ ανά τόννο μεταλλευτικού αποβλήτου (White et al., 1999).

Η κατανόηση της σχετικής επιρροής των δύο αυτών παραμέτρων μπορεί να οδηγήσει στην εκτίμηση του καθαρού δυναμικού όξινης παραγωγής (NAPP) ή του καθαρού δυναμικού εξουδετέρωσης (NNP). Είναι σημαντικό να είναι εφικτή η πρόβλεψη ή όχι της ικανότητας μιας γεωλογικής μονάδας να παράγει οξύτητα και

¹ Ένας λόγος 1:1 μορίων S προς CaCO₃ (32 g/mole και 100 g/mole, αντίστοιχα) είναι ίσος με ένα λόγο βάρους 1:3.125. Πολλαπλασιάζοντας το κ.β. ποσοστό του S στο δείγμα με 3.125 μετατρέπει το θείο σε κ.β. ποσοστό ανθρακικού ασβεστίου που απαιτείται για να εξουδετερώσει το παραγόμενο οξύ. Πολλαπλασιάζοντας με 31.25 λαμβάνεται η απαιτούμενη ποσότητα CaCO₃ σε μέρη ανα χιλιάδες (White et al., 1999).

είναι ένας αποφασιστικός παράγοντας για περαιτέρω στρατηγικές επεξεργασίας του υλικού. Ανάλογα με την πολυπλοκότητα του ορυκτολογικού αθροίσματος, προκύπτει μεγάλο ζήτημα κατανόησης όλων των διαδράσεων και διαδικασιών που λαμβάνουν μέρος καθώς και του προσδιορισμού ισοζυγίου οξέος – βάσης (Dold, 2005). Το NNP, που είναι η διαφορά ανάμεσα στις τιμές NP και AP ($NP - AP = NNP$), είναι μια από τις μετρήσεις που χρησιμοποιούνται στην ταξινόμηση ενός δείγματος μεταλλευτικού αποβλήτου σαν “πιθανής όξινης παραγωγής” ή “μη όξινης παραγωγής”. Αν το NP είναι μεγαλύτερο από το AP, το NNP είναι θετικό, ενώ αντίστροφα, αν το NP είναι μικρότερο από το AP, τότε το NNP είναι αρνητικό. Το ερώτημα του κατά πόσο θετικό ή αρνητικό πρέπει να είναι το NNP σε ένα δείγμα για να χαρακτηριστεί ασφαλώς ως μη όξινης παραγωγής (ή αντιστρόφως, ως όξινης παραγωγής), είναι ένα θέμα αμφισβήτησης. Οι ταξινομήσεις ABA για τα δείγματα μεταλλευτικών αποβλήτων στηρίζονται και στο NNP αλλά και στο λόγο NP/AP (π.χ. αν $NP > AP$, τότε $NP/AP > 1$ και αντιστρόφως, αν $NP < AP$, τότε $NP/AP < 1$). Τρεις κατηγορίες συνιστούν την ταξινόμηση ABA (“υψηλό”, “αβέβαιο” και “χαμηλό” δυναμικό παραγωγής οξύτητας) (White et al., 1999). Ενδεικτικές τιμές ταξινόμησης δίνονται από τον Τριανταφυλλίδη (2006) στον πίνακα Π.1.

Πίνακας Π. 1: Συμπεριφορά υλικών, ως προς την τάση παραγωγής οξύτητας, με βάση τις τιμές NNP και το λόγο NPR (Τριανταφυλλίδης, 2006).

Παράμετρος	Συμπεριφορά
$-5 < NNP < +5$ kg CaCO ₃ /t υλικού	Πιθανότητα παραγωγής οξύτητας στο μέλλον
$NNP < -5$ kg CaCO ₃ / t υλικού	Μεγάλη πιθανότητα παραγωγής οξύτητας
$NNP > +5$ kg CaCO ₃ / t υλικού	Πιθανότητα παραγωγής αλκαλικότητας
$NNP > +80$ kg CaCO ₃ / t υλικού	Μεγάλη πιθανότητα παραγωγής αλκαλικότητας
$NPR < 1$	Μεγάλη πιθανότητα παραγωγής οξύτητας
$1 < NPR < 2.1$	Μεσαία πιθανότητα παραγωγής οξύτητας
$2.1 < NPR < 4.1$	Χαμηλή πιθανότητα παραγωγής οξύτητας
$NPR > 4.1$	Μεγάλη πιθανότητα παραγωγής αλκαλικότητας

Μεθοδολογία εκτέλεσης δοκιμής Acid – Base Accounting (Sobek et al., 1978)

1. Τοποθέτηση περίπου 0.5 g δείγματος (λιγότερο από 60 mesh) σε ύαλο ωρολογίου.
2. Προσθήκη μίας ή δύο σταγόνων διαλύματος 1:3 HCl στο δείγμα. Η παρουσία CaCO₃ επισημαίνεται από την εμφάνιση φυσαλλίδων ή από το ακουστικό “fizz”.
3. Βαθμονόμηση του “fizz” του βήματος 2, όπως υποδεικνύεται στον πίνακα **II.2**.
4. Ζύγιση 2 g δείγματος (λιγότερο από 60 mesh) σε ένα ποτήρι ζέσεως 250 ml.
5. Προσεκτική προσθήκη HCl, όπως υποδεικνύεται στον πίνακα **II.2**, στο ποτήρι ζέσεως που περιέχει το δείγμα.
6. Θέρμανση μέχρι βρασμού, ανακινώντας το ποτήρι ζέσεως κάθε 5 λεπτά, μέχρι ολοκλήρωσης της αντίδρασης. Παρατήρηση: Η αντίδραση ολοκληρώνεται όταν δεν είναι ορατή καμία εξέλιξη αέριας φάσης και οι κόκκοι διευθετούνται ίσα στον πυθμένα του ποτηριού ζέσεως.
7. Προσθήκη απιονισμένου νερού μέχρι κατάληψης όγκου 125 ml.
8. Θέρμανση των συστατικών του ποτηριού ζέσεως για 1 λεπτό και ψύξη σε θερμοκρασία ελαφρώς μεγαλύτερη των συνθηκών δωματίου.
9. Τιτλοδότηση με χρήση 0.1 N NaOH ή 0.5 N NaOH (αντίστοιχα προς την κανονικότητα του οξέος που χρησιμοποιήθηκε στο βήμα 5), μέχρι τη τελική τιμή pH 7.0 χρησιμοποιώντας ηλεκτρονικό pHμετρο.
10. Σε περίπτωση που χρειαστούν λιγότερα από 3 ml NaOH μέχρι σταθεροποίησης στην τιμή pH 7.0, είναι πιθανό η ποσότητα του HCl που προστέθηκε να μην ήταν επαρκής για να ουδετεροποιήσει όλες τις βάσεις που είναι παρούσες στο δείγμα των 2 g. Θα πρέπει να τρέξει ένα διπλό δείγμα χρησιμοποιώντας τον επόμενο υψηλότερο όγκο ή συγκέντρωση οξέος όπως υποδεικνύεται στον πίνακα **II.2**.
11. Τρέξιμο ενός τυφλού δείγματος για κάθε όγκο ή κανονικότητα οξέος χρησιμοποιώντας τα βήματα 5, 7, 8 και 9.

Πίνακας II. 2: Όγκος (ml) και κανονικότητα (N) του HCl που χρησιμοποιείται ανάλογα με το “fizz” (Sobek et al., 1978).

FIZZ RATING	HCl (ml)	HCl (Normality)
Μηδενικό	20	0.1
Ελάχιστο	40	0.1
Μέσο	40	0.5
Ισχυρό	80	0.5

Το δυναμικό εξουδετέρωσης υπολογίζεται ως ο όγκος του HCl που εξουδετερώθηκε από το δείγμα και μετατρέπεται σε μονάδες kg CaCO₃ / τυλικού, σύμφωνα με την παρακάτω σχέση:

$$NP \text{ (kg CaCO}_3\text{/t)} = (V_1 - V_2) \times N_1 \times 50/W$$

Όπου:

V₁ ο όγκος του HCl που προστέθηκε (ml),

V₂ ο όγκος του NaOH που καταναλώθηκε (ml),

N₁ η κανονικότητα των διαλυμάτων HCl και NaOH που χρησιμοποιήθηκαν,

W το βάρος του δείγματος.

2. Τροποποιημένη Acid Base Accounting (Modified Sobek Procedure)

Αυτή η δοκιμή είχε αρχικά αναπτυχθεί για να μειωθεί η τάση υπερεκτίμησης των τιμών NP που λαμβάνονται από την πρότυπη μέθοδο Sobek. Αυτό επιτυγχάνεται μέσω της χώνευσης με υδροχλωρικό οξύ για 24 ώρες σε χαμηλότερες θερμοκρασίες (25-35°C) και μέσω της ελεγχόμενης προσθήκης οξέος, έτσι ώστε το pH του πολφού μετά τη χώνευση να βρίσκεται σε ένα συγκεκριμένο εύρος (1.5 ως 2.0). Επιπροσθέτως, το τελικό σημείο της οπισθοτιτλοδότησης είναι το 8.3, το σύνηθες τελικό σημείο για τιτλοδοτήσεις οξύτητας, ανταποκρινόμενο στο στοιχειομετρικό ισοδύναμο σημείο για ανθρακικά/δισανθρακικά σε φυσικά νερά, όπου το ανθρακικό οξύ είναι το πιο κυρίαρχο ασθενές οξύ (Lawrence and Wang, 1996; White et al., 1999).

Οι White et al. (1999) υποστηρίζουν πως ενώ η Standard και η Modified μέθοδοι είναι παρόμοιες σε μάζα δείγματος, συγκέντρωση και όγκο οξέος που χρησιμοποιούνται, η τελευταία βασίζει το AP στα περιεχόμενα θείου παρά στο συνολικό θείο. Αυτό απαιτεί επιπρόσθετα βήματα κατά τη διάρκεια της ανάλυσης για την εξακρίβωση των κύριων μορφών του θείου στο εκάστοτε δείγμα. Αυτή η εξακρίβωση μπορεί να πραγματοποιηθεί μέσω Φασματοφωτομετρίας Ανάφλεξης - Υπερύθρων (Combustion - Infrared Spectrophotometry) με χρήση συσκευής LECO. Βασίζοντας το AP στο περιεχόμενο θείο-θειούχα προϋποθέτει ότι το θείο σαν θειικά δεν είναι όξινης παραγωγής.

Πίνακας Π. 3: Σύνοψη Στατικών Δοκιμών (τροποποιημένη κατά U.S.EPA, 1994)	
Acid Base Accounting	Modified Acid Base Accounting
Καθορισμός Όξινης Παραγωγής	
Δυναμικό Όξινης Παραγωγής = 31.25 x Συνολικό S	Δυναμικό Όξινης Παραγωγής = 31.25 x S Θειούχων
Καθορισμός Δυναμικού Εξουδετέρωσης	
- 60 mesh (0.24mm) δείγμα	- 60 mesh (0.24mm) δείγμα
Προσθήκη HCl όπως υποδεικνύεται από τη δοκιμή "fizz", θέρμανση για 1 λεπτό και μετά ψύξη.	Προσθήκη HCl όπως υποδεικνύεται από τη δοκιμή "fizz", ανακίνηση για 22 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου.
-	Μετά από 22 ώρες απαιτείται pH 2.0 έως 2.5
Τελικό σημείο τιτλοδότησης pH 7.0	Τελικό σημείο τιτλοδότησης pH 8.3
Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα
Εύκολες και σύντομες μέθοδοι, δεν χρειάζεται ειδικός εξοπλισμός, εύκολη ερμηνεία, ανάλυση πολλών δειγμάτων.	Δεν σχετίζονται με τις κινητικές μεθόδους, προϋποθέτουν παράλληλη όξινη/αλκαλική απελευθέρωση, αν οι τιμές AP και NP είναι κοντά τότε ερμηνεύονται δύσκολα.

Μεθοδολογία εκτέλεσης δοκιμής Modified ABA (Lawrence and Wang, 1996)

1. Ζύγιση περίπου 2 g κονιοποιημένου δείγματος μέσα σε ποτήρι ζέσεως 250 ml και προσθήκη περίπου 90 ml απιονισμένου νερού.
2. Στην αρχή της δοκιμής (χρόνος = 0), προσθήκη όγκου πιστοποιημένου ή πρότυπου HCl 1.0 N ακολούθως προς το Fizz Rating ως εξής:

Πίνακας Π. 4: Όγκος 1.0 N HCl που χρησιμοποιείται ανάλογα με το “fizz” στην αρχή της δοκιμής και μετά από 2 ώρες (Lawrence and Wang, 1996).

FIZZ RATING	Όγκος 1.0 N HCl	
	Χρόνος = 0 h	Χρόνος = 2 h
Μηδενικό	1.0	1.0
Ελάχιστο	2.0	1.0
Μέσο	2.0	2.0
Ισχυρό	3.0	2.0

3. Τοποθέτηση του ποτηριού ζέσεως σε δονούμενη τράπεζα για 2 ώρες. Προσθήκη της δεύτερης ποσότητας οξέος όπως υποδεικνύεται στον παραπάνω πίνακα (Πίνακας Π.4).
4. Μετά από περίπου 22 ώρες, έλεγχος του pH του πολφού. Αν είναι μεγαλύτερο από 2.5, προσθήκη επαρκούς ποσότητας 1.0 N HCl, με στόχο την εξισορρόπηση του pH ανάμεσα στις τιμές 2.0 έως 2.5. Καταγραφή της πρόσθετης ποσότητας οξέος που χρησιμοποιήθηκε. Αν το pH είναι μικρότερο από 2.0, προστέθηκε πολύ οξύ στα βήματα 2 και 3. Επανάληψη της δοκιμής με προσθήκη μικρότερου όγκου HCl.
5. Μετά από 24 ώρες, τερματισμός της δοκιμής και προσθήκη απιονισμένου νερού στο ποτήρι ζέσεως μέχρι κατάληψης όγκου περίπου 125 ml. Μέτρηση και καταγραφή του pH.
6. Τιτλοδότηση των περιεχόμενων του ποτηριού ζέσεως μέχρι την τιμή pH 8.3 χρησιμοποιώντας πιστοποιημένο ή πρότυπο διάλυμα 0.5 N ή 0.1 N NaOH.
7. Υπολογισμός του NP του δείγματος ως ακολούθως:

$$NP \text{ (kgCaCO}_3\text{/t)} = [(V_{\text{HCl}} \times N_{\text{HCl}}) - (V_{\text{NaOH}} \times N_{\text{NaOH}})] \times 50/W$$

3. Paste pH (pH Πολφού)

Η δοκιμή αυτή αποτελεί μια εύκολη και γρήγορη μέθοδο εκτίμησης της οξύτητας/αλκαλικότητας του εξεταζόμενου υλικού και εφαρμόζεται συμπληρωματικά με άλλες στατικές δοκιμές για την ακριβέστερη ταξινόμηση των εξεταζόμενων υλικών (Τριανταφυλλίδης, 2006).

Η μέτρηση της δοκιμής γίνεται με σκοπό να καθοριστεί βραχυπρόθεσμα το δυναμικό όξινης παραγωγής ή εξουδετέρωσης από τη διάλυση των ευδιάλυτων θεικών ορυκτών (π.χ. μελαντερίτης, γιαροσίτης, αλουνίτης). Οι αντιδράσεις οξείδωσης των θειούχων εξαρτώνται από το χρόνο· ως εκ τούτου, μόνο τα στιγμιαία αποτελέσματα της μεθόδου παρέχουν μικρή ένδειξη της προδιάθεσης ενός δείγματος να παράγει οξύτητα εξαιτίας της οξείδωσης των θειούχων (Lengke et al., 2010).

Η συγκεκριμένη δοκιμή μπορεί να υποδείξει τον αριθμό των ελεύθερων ιόντων H^+ στο δείγμα. Στην πραγματικότητα το pH του πολφού ενός μη αποσαθρωμένου, με υψηλό περιεχόμενο σε θείο, δείγματος είναι πιθανό να είναι κοντά σε αυτό του απιονισμένου νερού, ενώ ένα αποσαθρωμένο δείγμα, με σχετικά χαμηλό ποσοστό θείου, αλλά το οποίο περιέχει μια μικρή ποσότητα υπολειμματικών προϊόντων της αποσάθρωσης, μπορεί να έχει ένα αξιοσημείωτα χαμηλό pH πολφού (Kania, 1998).

Η μεθοδολογία της δοκιμής, σύμφωνα με την U.S.EPA (2004), περιλαμβάνει την προσθήκη απιονισμένου νερού σε δείγματα αποβλήτων, σε αναλογία στερεού προς υγρό 1:1 ή αν το απόβλητο υλικό είναι υγροσκοπικό σε αντίστοιχη αναλογία 1:2. Ακολουθεί ανάδευση σε κινούμενη τράπεζα για χρονικό διάστημα 5 λεπτών, στη συνέχεια αφήνεται ο πολτός σε ηρεμία για 15 λεπτά και μετράται το pH του υπερκείμενου υγρού.

Εκτίμηση S σαν SO_4^{2-} - Σταθμική μέθοδος (Εργαστήριο Μεταλλουργίας, ΕΜΠ)

1. Αρχή της μεθόδου

Με την μέθοδο εκτιμώνται όλες οι μορφές θείου που περιέχονται στο δείγμα εκτός από το S^0 και το S_2^- .

Τα θειικά άλατα διαλυτοποιούνται με την επίδραση περίσσειας ανθρακικών, το δείγμα διηθείται και το διήθημα οξινίζεται με HCl. Τα θειικά καταβυθίζονται με διάλυμα $BaCl_2$. Από το βάρος του σχηματιζόμενου $BaSO_4$ υπολογίζεται η περιεκτικότητα του δείγματος σε θειικά.

2. Πειραματική Διαδικασία

2.1 Κατεργασία στερεού - Διαλυτοποίηση

2g (\pm 0.1 mg) δείγματος φέρονται σε ποτήρι ζέσεως των 400 ml. Προστίθενται 100 ml διαλύματος $NaCO_3$, το ποτήρι σκεπάζεται με ύαλο ωρολογίου και φέρεται σε ήπιο βρασμό για 30 - 45 λεπτά. Κατόπιν, το δείγμα διηθείται από λευκό ηθμό (MN 640d 125mm) και γίνονται εκπλύσεις με ζεστό νερό μέχρι όγκου 200ml στο διήθημα. Η τελευταία έκπλυση γίνεται με θερμό διάλυμα $NaCO_3$ 10 g/L. Ο ηθμός απορρίπτεται.

2.2 Καταβύθιση

Το διήθημα εξουδετερώνεται και στη συνέχεια οξινίζεται με 30 ml HCl (3x10 ml). Τα πρώτα 10 ml προστίθενται με πολύ αργό ρυθμό, καθώς η αντίδραση είναι ισχυρά εξώθερμη.

Το οξινισμένο και διαυγές δείγμα φέρεται σε βρασμό και στο ζέον διάλυμα προστίθεται στάγδην περίσσεια διαλύματος $BaCl_2$. Το δείγμα φέρεται πάλι σε σύντομο βρασμό και αφήνεται το ίζημα σε χώνευση μέχρι την επομένη.

Την επομένη το υπερκείμενο υγρό και στη συνέχεια το ίζημα διηθούνται από μπλε ηθμό και γίνονται εκπλύσεις με ζεστό νερό μέχρι απουσίας χλωριούχων στα υγρά των εκπλύσεων (Δοκιμή με $AgNO_3$). Το διήθημα απορρίπτεται.

Ο ηθμός και το ίζημα μεταφέρονται σε προζυγισμένο χωνευτήριο, ο ηθμός καίγεται προσεκτικά, το δε ίζημα πυρώνεται για 45 λεπτά στους 900°C. Το

χωνευτήριο με το ίζημα ψύχεται σε ξηραντήριο, ζυγίζεται και υπολογίζεται το βάρος του BaSO_4 από τη διαφορά.

3. Υπολογισμός

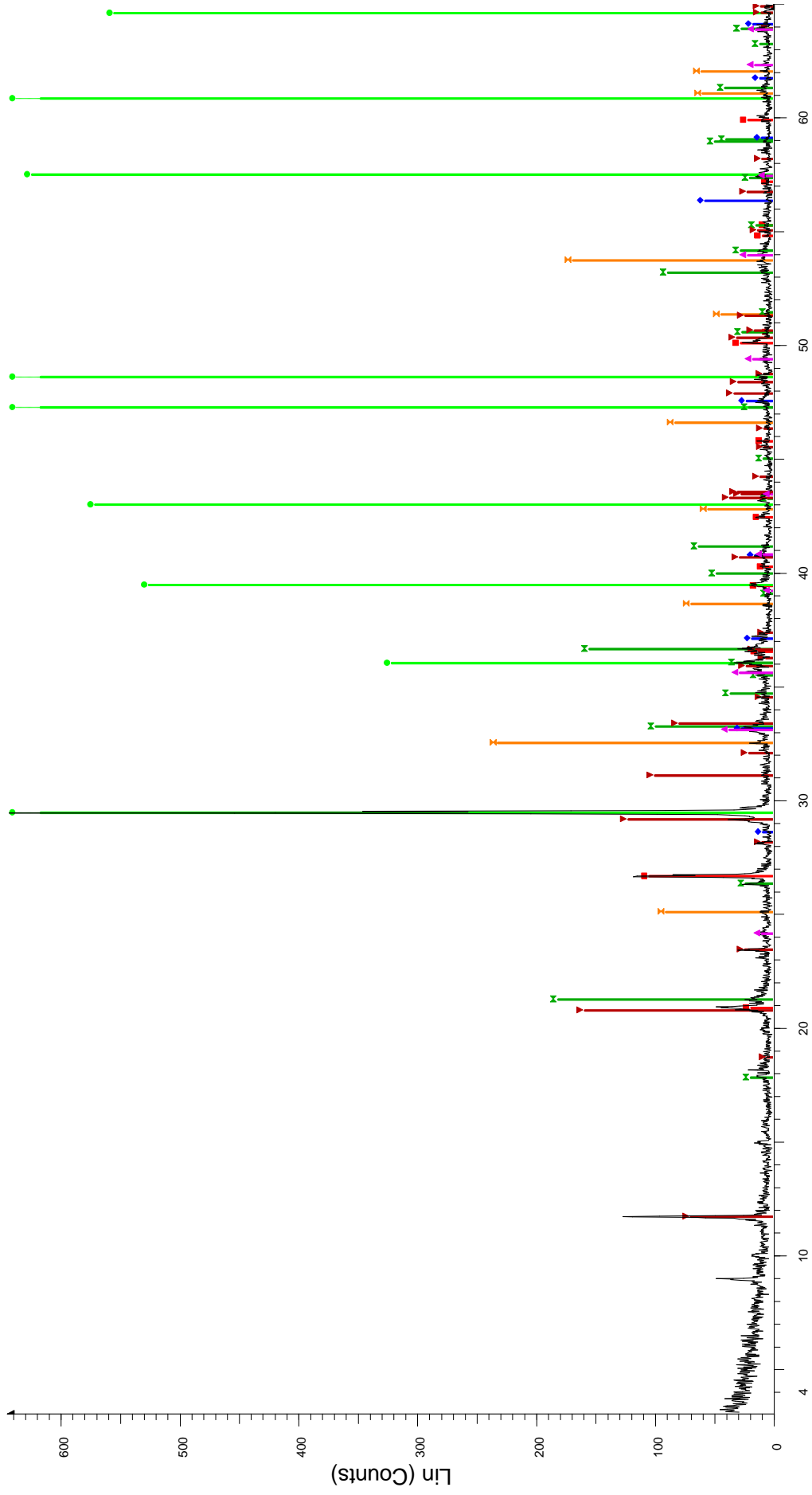
$$\text{SO}_4^{-2} \% = [\text{Βάρος BaSO}_4 \text{ (g)} \times 41.15] / \text{Βάρος δείγματος (g)}$$

Το αποτέλεσμα που προκύπτει διαιρείται με το 3 για την εκτίμηση του S στα SO_4^{-2} .

Αντιπροσωπευτικά Ακτινοδιαγράμματα XRD

Πίνακας Π. 5: Ακτινοδιαγράμματα αντιπροσωπευτικών δειγμάτων μεταλλευτικών αποβλήτων Λαυρεωτικής.
Δείγματα μεταλλευτικών αποβλήτων περιοχής Καμάριζας
KA1C
KA02
Δείγματα μεταλλευτικών αποβλήτων περιοχής Αγ. Τριάδας
TA02
Δείγματα μεταλλευτικών αποβλήτων περιοχής Ελάφου
EL01
EL02
Δείγματα μεταλλευτικών αποβλήτων περιοχής Αγ. Βαρβάρας
AB03

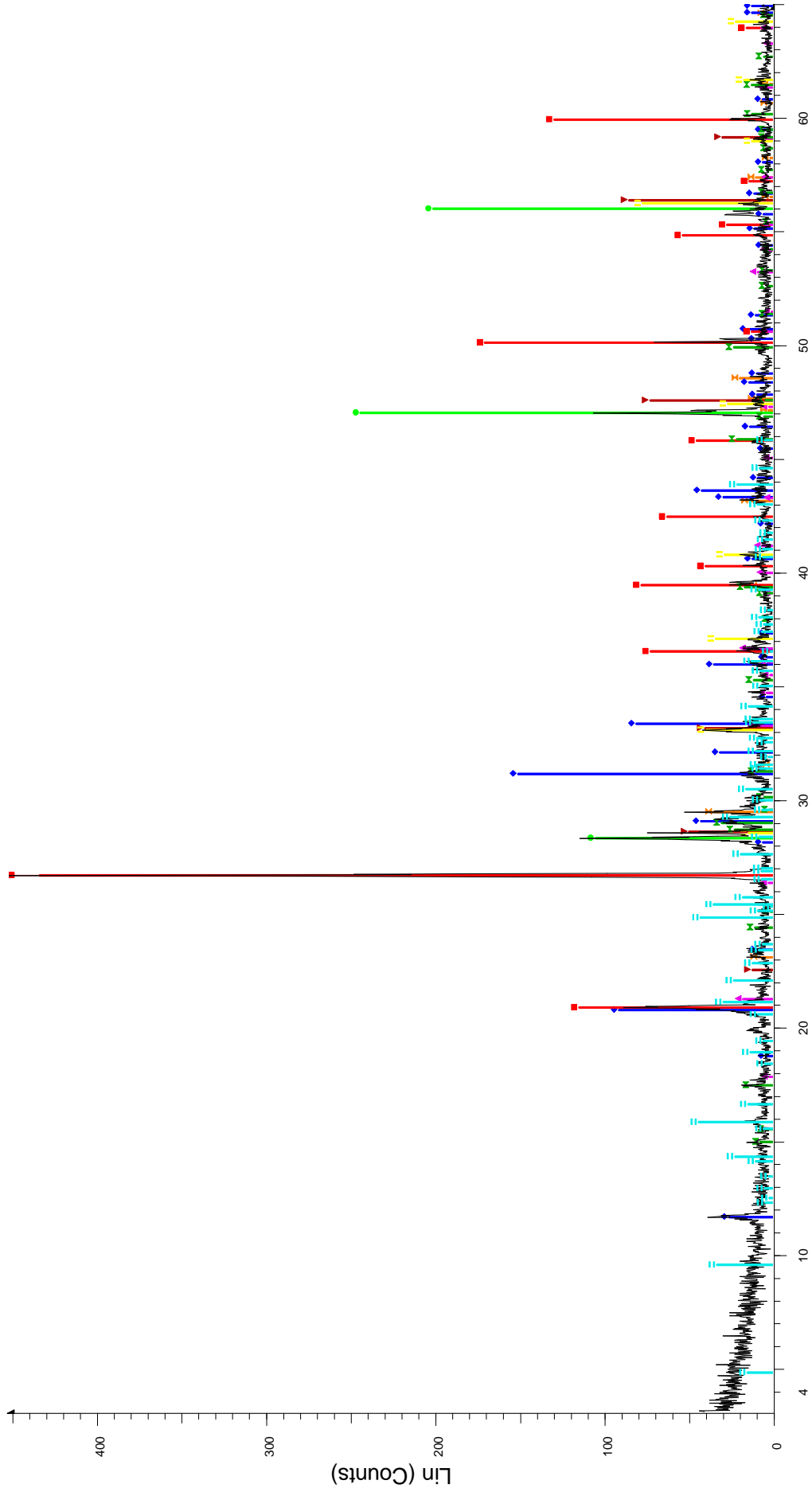
KA1C




KA1C - File: KA1C.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 3.000 ° - End: 65.000 ° - Step: 0.020 ° - Step ti me: 1. s - Temp.: 2 ° - 00-024-0072 (D) - Hematite - Fe2O3 - Y: 5.64 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Rhombo.R.axes -
Operations: X Offset 0.050 | X Offset 0.033 | X Offset 0.025 | X Offset 0.050 | Import


- 00-033-1161 (D) - Quartz, syn - SiO2 - Y: 16.10 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Hexagonal - I/c PDF 3.6 -
- 00-002-0623 (D) - Calcite - CaCO3/CaO-CO2 - Y: 129.39 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 -
- 00-008-0449 (°) - Smithsonite - ZnCO3 - Y: 35.97 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Rhombo.R.axes - I/c PDF 3.5 -
- 00-029-0713 (l) - Goethite - FeO(OH) - Y: 28.08 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 -
- 00-001-1295 (D) - Pyrite - FeS2 - Y: 8.81 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 -
- 00-036-0432 (D) - Gypsum - CaSO4-2H2O - Y: 24.58 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 - I/c PDF 1.7 -


KA02





KA02 - File: KA02.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 3.000 ° - End: 65.000 ° - Step: 0.020 ° - Step ti me: 1. s - Temp.: 25 °C
Operations: X Offset 0.061 | X Offset 0.063 | X Offset 0.058 | X Offset 0.042 | X Offset 0.058 | Import


00-024-0027 (D) - Calcite - CaCO₃ - Y: 7.71 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Rhombo.R.axes - 


00-021-0816 (*) - Gypsum - CaSO₄·2H₂O - Y: 33.31 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Monoclinic - 


00-033-1161 (D) - Quartz, syn - SiO₂ - Y: 146.40 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Hexagonal - 


00-002-1305 (D) - Fluorite - CaF₂ - Y: 101.72 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 

00-029-0713 (l) - Goethite - FeO(OH) - Y: 3.82 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 

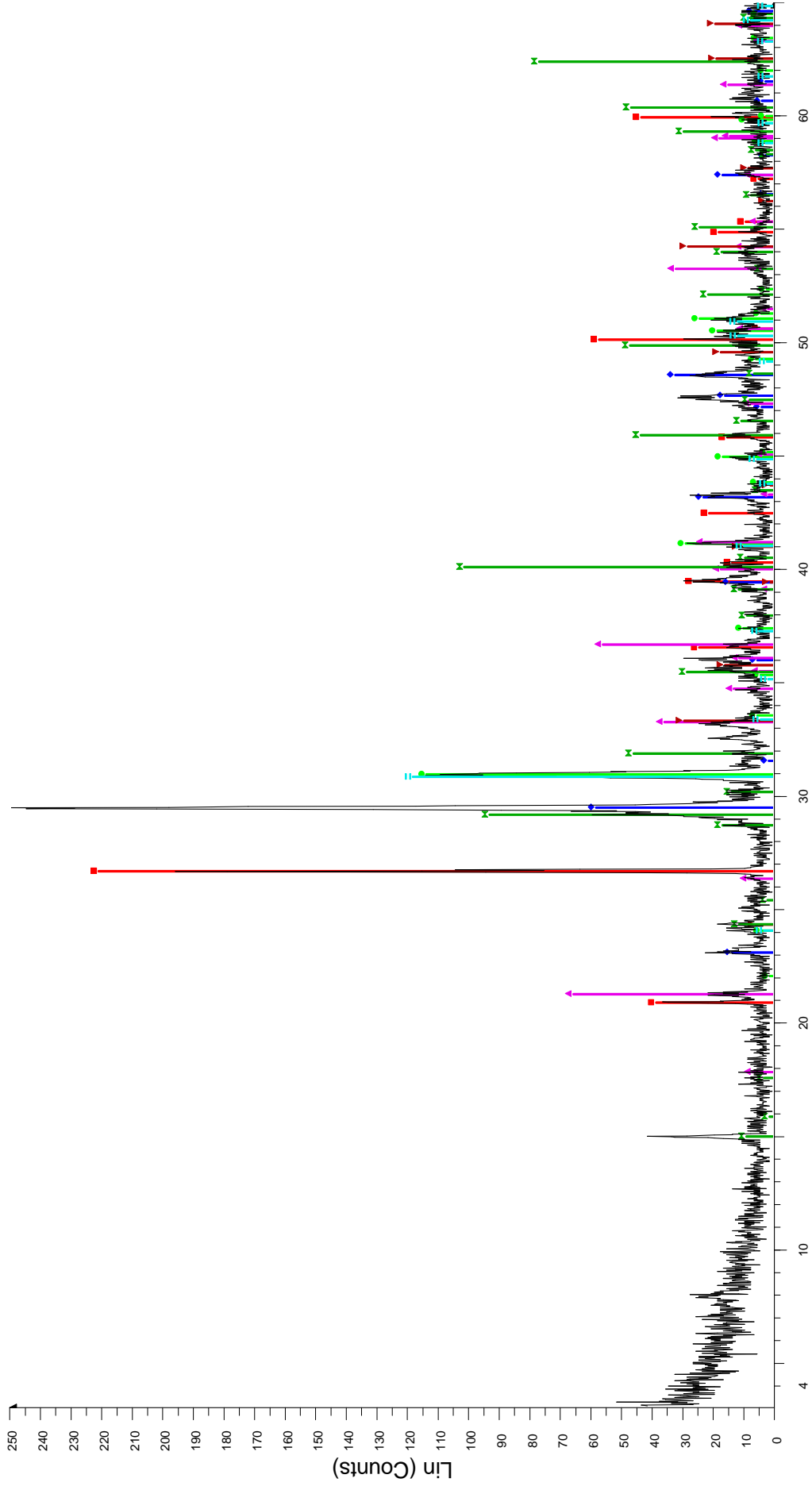
00-002-0565 (D) - Sphalerite - ZnS - Y: 25.98 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 

00-022-0827 (l) - Jarosite, syn - KFe₃(SO₄)₂(OH)₆ - Y: 6.65 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Rhombo.R.axes - 

00-026-0801 (D) - Pyrite, syn - FeS₂ - Y: 21.26 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Cubic - 

00-042-0599 (l) - Magnesiochlorite - MgFe₄(SO₄)₆(OH)₂·20H₂O - Y: 9.61 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Triclinic - 

TA2

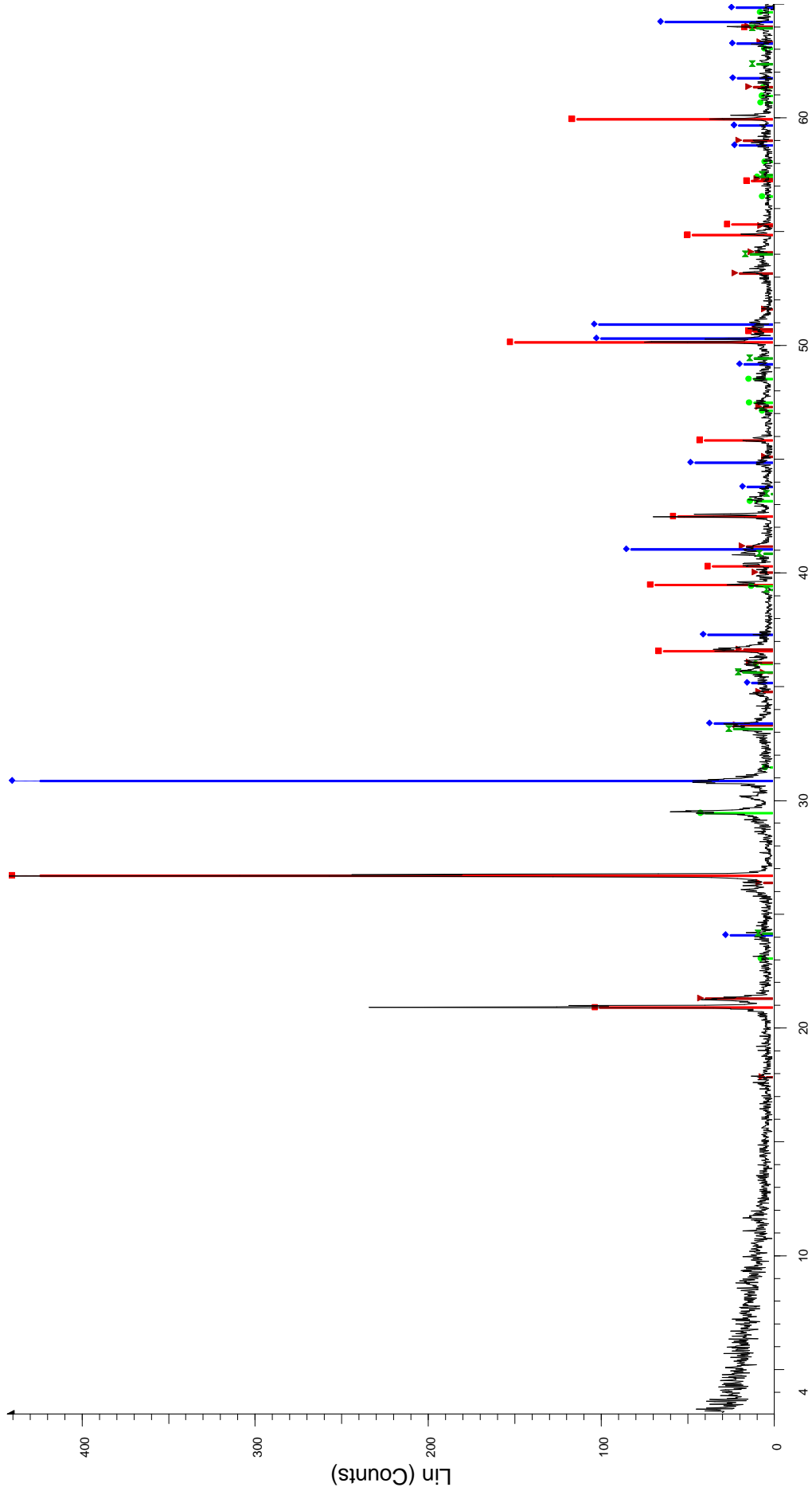


TA2 - File: TA2.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 3.000 ° - End: 65.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time : 1. s - Temp.: 25 °
Operations: X Offset 0.042 | X Offset 0.033 | X Offset 0.025 | X Offset 0.025 | X Offset 0.050 | X Offset 0.042 | X Offset 0

Legend:

- 00-033-1161 (D) - Quartz, syn - SiO₂ - Y: 88.53 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 - I/c PDF 3.6
- 00-024-0027 (D) - Calcite - CaCO₃ - Y: 23.20 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 -
- 00-036-0426 (*) - Dolomite - CaMg(CO₃)₂ - Y: 45.46 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 -
- 00-029-0713 (I) - Goethite - FeO(OH) - Y: 26.14 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Orthorhombic -
- 00-013-0534 (D) - Hematite, syn - Fe₂O₃ - Y: 11.64 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Rhombo.R.axes - I/c PDF 2.6 -
- 00-039-1353 (*) - Plumbojarosite - PbFe₆(SO₄)₄(OH)₁₂ - Y: 40.51 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 -

EL01

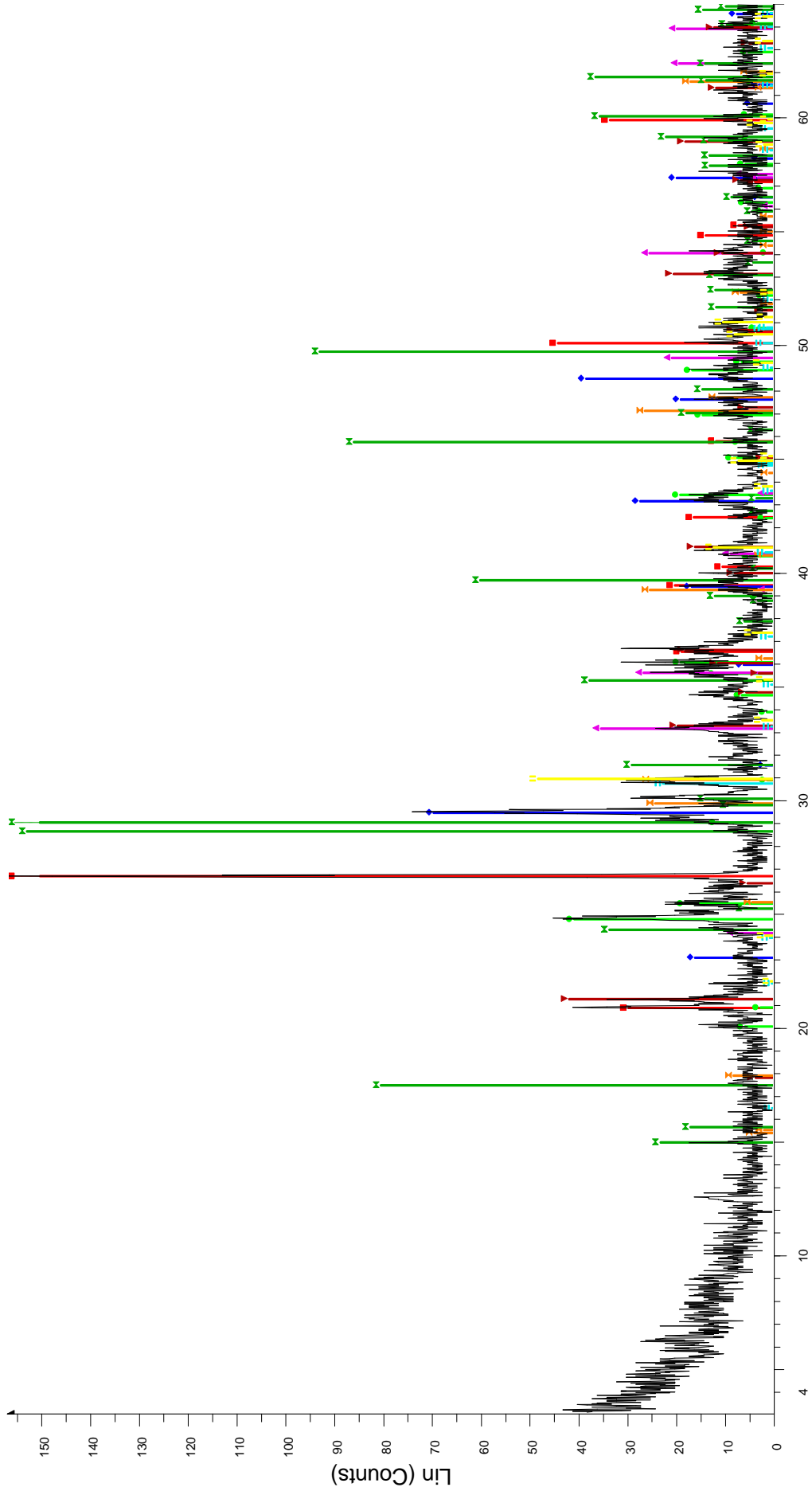


2-Theta - Scale

EL01 - File: EL01.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 3.000 ° - End: 65.000 ° - Step: 0.020 ° - Step ti me: 1. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 15 s - 2-Theta: 3.000 ° - Theta: 1.500 ° - Chi: 0.00 ° - Phi: 0.00 ° - X: 0.0 mm - Y: 0.0 mm - Z: 0.0 m
Operations: X Offset 0.041 | X Offset 0.038 | X Offset 0.017 | X Offset 0.041 | Import

- 00-033-1161 (D) - Quartz, syn - SiO₂ - Y: 130.96 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 - I/c PDF 3.6 -
- 00-005-0586 (*) - Calcite, syn - CaCO₃ - Y: 8.76 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 - I/c PDF 2. -
- 00-017-0536 (D) - Goethite - FeO(OH) - Y: 8.76 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 -
- 00-012-0088 (D) - Ankerite - Ca(Mg_{0.67}Fe_{0.33})(CO₃)₂ - Y: 233.70 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 -
- 00-024-0072 (D) - Hematite - Fe₂O₃ - Y: 5.05 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 -

EL02

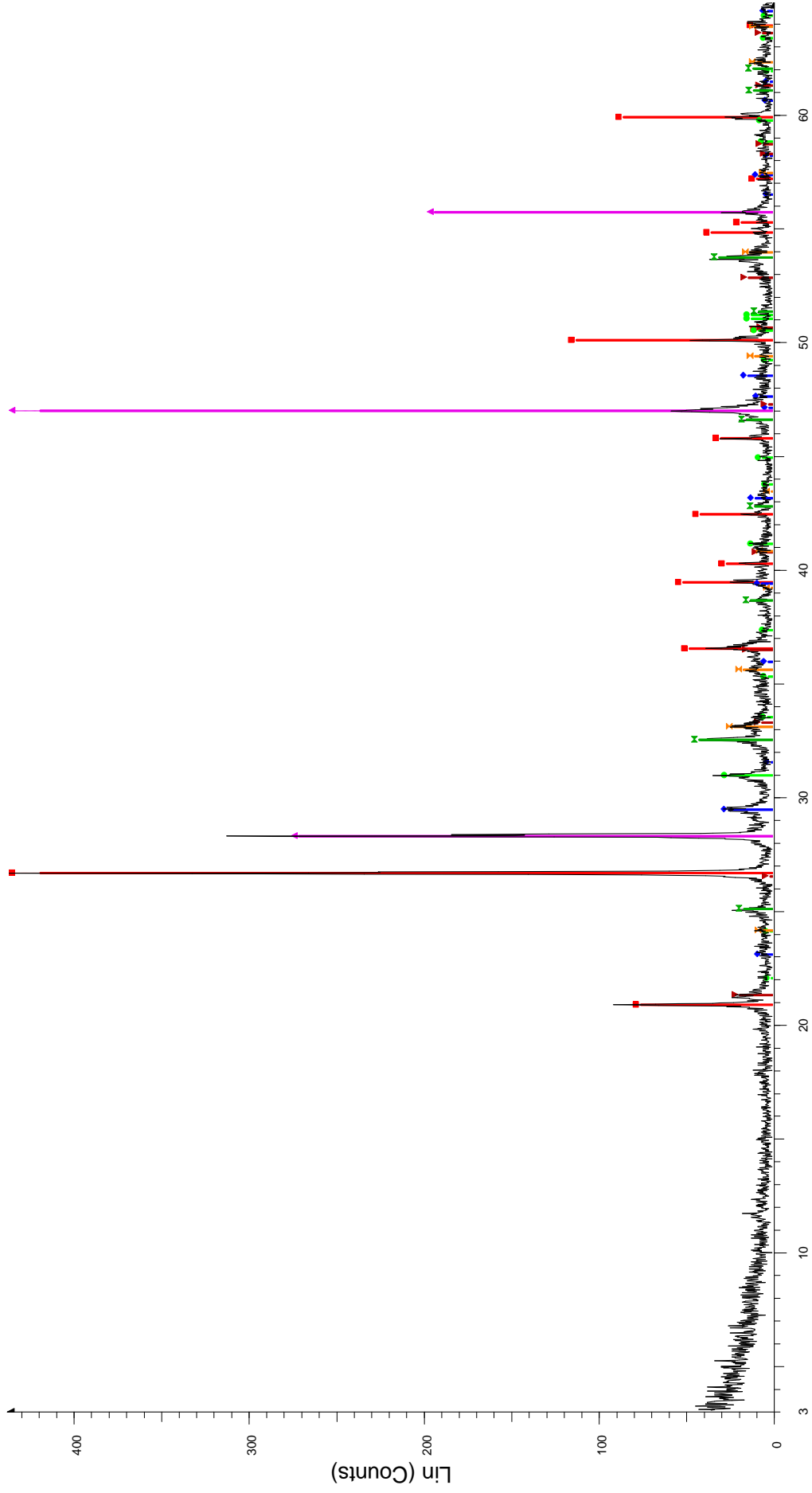


File: EL02.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 3.000 ° - End: 65.000 ° - Step: 0.020 ° - Step ti me: 1. s - Temp.: 25 °C
Operations: X Offset 0.050 | X Offset 0.033 | Import

Legend:

- 00-033-1161 (D) - Quartz, syn - SiO₂ - Y: 109.20 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 - I/c PDF 3.6 -
- 00-024-0027 (D) - Calcite - CaCO₃ - Y: 44.38 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 -
- 00-005-0417 (I) - Cerussite, syn - PbCO₃ - Y: 25.92 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 -
- 00-033-0664 (*) - Hematite, syn - Fe₂O₃ - Y: 22.46 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 - I/c PDF 2.4 -
- 00-017-0536 (D) - Goethite - Fe(OH) - Y: 26.61 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 -
- 00-014-0136 (I) - Alunite - KAl₃(SO₄)₂(OH)₆ - Y: 16.72 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 -
- 00-041-0586 (*) - Ankerite - Ca(Fe,Mg)(CO₃)₂ - Y: 14.34 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 - I/c PDF 2.8 -
- 00-036-0427 (*) - Jarosite, hydronian syn - (K,H₃O)Fe₃(SO₄)₂(OH)₆ - Y: 141.31 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 -
- 00-036-0426 (*) - Dottomite - CaMg(CO₃)₂ - Y: 30.69 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Rhombo.R.axes -

AB03



AB03 - File: AB03.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 3.000 ° - End: 65.000 ° - Step: 0.020 ° - Step ti me: 1. s - Temp.: 25 °C - Wavelength: 1.5406 Å - Rhombo.R.axes - I/Ic PDF 3.5 -
Operations: X Offset 0.000 | X Offset -0.008 | X Offset -0.017 | Import

- 00-033-1161 (D) - Quartz, syn - SiO2 - Y: 99.76 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Hexagonal - I/Ic PDF 3.6 -
- 00-024-0027 (D) - Calcite - CaCO3 - Y: 5.72 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Rhombo.R.axes -
- 00-011-0078 (D) - Dolomite - CaMg(CO3)2 - Y: 5.62 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Rhombo.R.axes -
- 00-004-0864 (D) - Fluorite, syn - CaF2 - Y: 107.82 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Cubic - I/Ic PDF 2.4 -
- 00-003-0251 (D) - Goethite - FeO(OH) - Y: 4.27 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 -
- 00-024-0072 (D) - Hematite - Fe2O3 - Y: 4.98 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Rhombo.R.axes -