



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΔΙΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟ - ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ
ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ

«ΕΠΙΣΤΗΜΗ & ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ

ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΠΟΡΩΝ»

**ΔΗΜΙΟΥΡΓΙΑ ΚΑΙ ΑΝΤΙΜΕΤΩΠΙΣΗ ΤΟΥ
ΦΑΙΝΟΜΕΝΟΥ ΤΗΣ ΟΞΙΝΗΣ ΑΠΟΡΡΟΗΣ
ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ, Η ΠΕΡΙΠΤΩΣΗ ΤΩΝ
ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ ΤΗΣ ΚΙΡΚΗΣ**

Κοριακή Ι. Βερόνη

Αθήνα, Οκτώβριος 2020

«ΕΠΙΣΤΗΜΗ &
ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ
ΥΔΑΤΙΚΩΝ
ΠΟΡΩΝ»

Επιβλέπων Καθηγητής: Δ. Δερματάς

Πρόλογος

Η παρούσα μεταπτυχιακή διπλωματική εργασία, με θέμα «Δημιουργία και αντιμετώπιση του φαινομένου της όξινης απορροής μεταλλείων, η περίπτωση των μεταλλείων της Κίρκης», πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια του Διατμηματικού Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών, στο επιστημονικό πεδίο «Επιστήμη και Τεχνολογία Υδατικών Πόρων» του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον κ. Λιακόπουλο Αλέξανδρο, για την πολύτιμη βοήθεια, τις συμβουλές, το ενδιαφέρον και την στήριξή του καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της διπλωματικής μου εργασίας. Επιπλέον του οφείλω ένα μεγάλο ευχαριστώ για το χρόνο που αφιέρωσε στην επεξεργασία, τις παρατηρήσεις και τις διορθώσεις της στην συγγραφή της εργασίας.

Ιδιαίτερα θα ήθελα να ευχαριστήσω τον καθηγητή κ. Δερματά Δημήτρη, ως επιβλέποντα της διπλωματικής μου εργασίας, για την καθοδήγηση και την στήριξη που μου προσέφερε σε όλη τη διάρκεια της συνεργασίας μας.

Πίνακας Περιεχομένων

ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	1
ABSTRACT.....	3
ΕΚΤΕΤΑΜΕΝΗ ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	5
ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	12
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΞΟΡΥΚΤΙΚΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ.....	15
1.1 Απορρίμματα από τον εμπλουτισμό μικτών θειούχων μεταλλευμάτων	15
1.2 Επιδράσεις των βαρέων μετάλλων στην υγεία	17
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΟΞΙΝΗ ΑΠΟΡΡΟΗ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ (ΟΑΜ) - ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ	20
2.1 Δημιουργία της ΟΑΜ	21
2.1.1 Διεργασίες δημιουργίας της ΟΑΜ.....	27
2.1.1.1 Παραγωγή οξύτητας	27
2.1.1.2 Εξουδετέρωση της παραγόμενης οξύτητας.....	31
2.2 Ο ρόλος των βακτηρίων.....	33
2.3 Στάδια δημιουργίας και μετανάστευσης της ΟΑΜ	36
2.4 Περιβαλλοντικές επιπτώσεις της ΟΑΜ.....	39
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΤΡΟΠΟΙ ΑΝΤΙΜΕΤΩΠΙΣΗΣ ΤΗΣ ΟΑΜ	42
3.1 Πρόβλεψη γένεσης της ΟΑΜ	42
3.1.1 Δειγματοληψία.....	43
3.2 Μέθοδοι ελέγχου της ΟΑΜ	46
3.2.1 Προληπτικές μέθοδοι	46
3.2.2 Δοκιμές για την πρόληψη της ΟΑΜ	51
3.2.3 Στατικές δοκιμές για την πρόληψη της ΟΑΜ.....	54
3.2.4 Κινητικές δοκιμές για την πρόληψη της ΟΑΜ	61
3.2.5 Ο ρόλος των μικροοργανισμών στον περιορισμό της ΟΑΜ.....	69
3.3 Μέθοδοι αντιμετώπισης της ΟΑΜ	70
3.3.1 Ενεργητικές μέθοδοι.....	71
3.3.2 Παθητικές μέθοδοι.....	79
3.4 Οικονομικό όφελος αποκατάστασης εγκαταλελειμμένων μεταλλείων	90
3.5 Κριτήρια επιλογής βέλτιστης μεθόδου αντιμετώπισης της ΟΑΜ.....	95
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: Η ΠΕΡΙΠΤΩΣΗ ΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ ΤΗΣ ΚΙΡΚΗΣ.....	98
4.1 Γενικά στοιχεία περιοχής μελέτης (γεωλογικοί σχηματισμοί, σεισμικότητα, μετεωρολογικά στοιχεία, υδρολογία).....	99
4.2 Μεταλλείο Αγίου Φιλίππου και εργοστάσιο εμπλουτισμού	101

4.3 Πηγές ρύπανσης και περιβαλλοντικές επιπτώσεις	103
4.4 Προτάσεις Αντιμετώπισης της Όξινης Απορροής.....	113
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	117
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	121

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 2.1: Χημική σύνθεση της ΟΑΜ.....	21
Πίνακας 2.2: Πηγές της ΟΑΜ	26
Πίνακας 2.3: Θειούχα ορυκτά που ευθύνονται για την ΟΑΜ	28
Πίνακας 2.4: Αντιδράσεις οξειδωσης ορυκτών που προκαλούν ΟΑΜ, πλην του σιδηροπυρίτη	30
Πίνακας 3.1: Πρωτογενείς και δευτερογενείς παράγοντες παραγωγής ΟΑΜ και οι τρόποι προσδιορισμού τους.....	53
Πίνακας 3.2: Σύγκριση παραγόντων αποστράγγισης ΟΑΜ σε σωρούς απορριμμάτων και τελμάτων	54
Πίνακας 3.3: Πιθανότητα παραγωγής οξύτητας με βάση το NP.....	57
Πίνακας 3.4: Περίληψη μεθόδων στατικών δοκιμών, κόστους, πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα	60
Πίνακας 3.5: Συνοπτικές περιγραφές κινητικών δοκιμών.....	67
Πίνακας 3.6: Αλκαλικά αντιδραστήρια για την κατεργασία της ΟΑΜ	75
Πίνακας 3.7: Τύποι τοπικών οικονομικών οφελών αποκατάστασης της ΟΑΜ	92
Πίνακας 4.1: Αποτελέσματα χημικών (Λιακόπουλος Α., 2009) αναλύσεων των ιζημάτων τριών διαφορετικών σημείων από την περιοχή της Κίρκης σε σύγκριση με τα ολλανδικά επιτρεπόμενα όρια (*για το Mn η σύγκριση γίνεται σύμφωνα με τα Βρετανικά όρια).....	112

Κατάλογος σχημάτων

Σχήμα 1.1. Όξινη Απορροή στο Γιοχάνεσμπουργκ (αριστερά) και στο Pittsburgh (Πενσυλβάνια) (δεξιά)	14
Σχήμα 2.1. Παραγωγή ΟΑΜ και βακτηριακή οξείδωση του FeS ₂ μέσω άμεσων και έμμεσων οδών.	34
Σχήμα 3.1. Η έννοια της βιολογικά υποστηριζόμενης κάλυψης νερού.	49
Σχήμα 3.2. Τυπική διαμόρφωση CCBE που χρησιμοποιείται για τον περιορισμό της παραγωγής ΟΑΜ.	50

Σχήμα 3.3. Τυπικό διάγραμμα επεξεργασίας ΟΑΜ με συμβατική εξουδετέρωση.....	76
Σχήμα 3.4. Σχηματική απεικόνιση συστήματος ALD.....	80
Σχήμα 3.5. Παράδειγμα συνδυασμού μεθόδων ανοξικών και αερόβιων υγροτόπων	82
Σχήμα 3.6. Σχηματική απεικόνιση αναερόβιου υγρότοπου	83
Σχήμα 3.7. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αερόβιου υγρότοπου.....	84
Σχήμα 3.8. Σχηματική απεικόνιση συστήματος APS.....	85
Σχήμα 3.9. Σχηματική απεικόνιση Ανοιχτού Ασβεστολιθικού Καναλιού.	86
Σχήμα 3.10. Σχηματική απεικόνιση ασβεστολιθικής λίμνης	87
Σχήμα 3.11. Σχηματική απεικόνιση συστήματος RAPS	87
Σχήμα 3.12. Σχηματική απεικόνιση διαπερατού κατακόρυφου φράγματος	88
Σχήμα 3.13. Basigonci Βοσνίας, στην περιοχή μέχρι τη δεκαετία του '90 υπήρχε ενεργό ορυχείο.	90
Σχήμα 3.14. Μεταλλείο Magmont πριν και μετά την αποκατάσταση του φυσικού τοπίου....	91
Σχήμα 4.1. Τοποθεσία των μεταλλείων της Κίρκης.....	98
Σχήμα 4.2. Γεωλογικός χάρτης της Δυτικής Θράκης.....	100
Σχήμα 4.3. Μορφολογικός-υδρογραφικός χάρτης ρέματος Ειρήνη και Κιρκάλων	101
Σχήμα 4.4. Φωτογραφία της ανοιχτής εκσκαφής, από το αρχείο του ΙΓΜΕ	102
Σχήμα 4.5. Δορυφορική εικόνα των πηγών ρύπανσης από τις εξορυκτικές και μεταλλουργικές δραστηριότητες που έλαβαν δράση στην περιοχή της Κίρκης	104
Σχήμα 4.6. Περιοχή του μεταλλείου του ΑΓ. Φίλιππου, στην εικόνα, σημειώνονται τα σημεία που λήφθηκαν τα δείγματα από την επιστημονική ομάδα του ΙΓΜΕ. Με Κ0 συμβολίζεται η δειγματοληπτική θέση της ανοιχτής εκσκαφής και με ΣΤ οι θέσεις που αποτέθηκαν οι σωροί στείρων από τις οποίες έγινε δειγματοληψία	106
Σχήμα 4.7. Γραφική απεικόνιση του λόγου NP/AP και η πιθανότητα παραγωγής ΟΑ, για τα δείγματα των στείρων εξόρυξης	107
Σχήμα 4.8. Λεκάνη απόθεσης, έπειτα από βροχόπτωση.....	108
Σχήμα 4.9. Συγκέντρωση διαλυτού Ζη των υδάτων της περιοχής Κίρκης-Αλεξανδρούπολης.....	109
Σχήμα 4.10. Συγκέντρωση Pb σε ιζήματα των ρεμάτων Κιρκάλων και Ειρήνης.....	110
Σχήμα 4.11. Συγκέντρωση Pb σε ιζήματα των ρεμάτων Κιρκάλων και Ειρήνης (Liakopoulos et al., 2009).....	111

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η εξορυκτική δραστηριότητα συντελεί στην οικονομική ανάπτυξη και τη βελτίωση του βιοτικού επιπέδου των πολιτών μιας χώρας. Ωστόσο, η εκμετάλλευση του ορυκτού πλούτου συνδέεται με πολλές αλληλένδετες επιπτώσεις, στο περιβάλλον αλλά και στην οικονομία της περιοχής του μεταλλευτικού ενδιαφέροντος. Μία από τις πιο σημαντικές επιπτώσεις των εξορυκτικών δραστηριοτήτων είναι το φαινόμενο της Ώξινης Απορροής Μεταλλείων (ΟΑΜ), δηλαδή, το αποτέλεσμα της οξείδωσης των θειούχων μεταλλευτικών απορριμμάτων που προκύπτουν, όταν αυτά εκτίθενται σε περιβαλλοντικές συνθήκες. Η ΟΑΜ, χαρακτηρίζεται από νερά με πολύ χαμηλό pH και υψηλές συγκεντρώσεις ιόντων βαρέων μετάλλων και θειϊκών ανιόντων, τα οποία υποβαθμίζουν μεγάλες εκτάσεις εδαφών, ρυπαίνουν τα επιφανειακά και υπόγεια υδατικά συστήματα και αποτελούν απειλή για την υγεία των ανθρώπων και το οικοσύστημα της περιοχής που προσβάλλει. Η γεωλογία, η ορυκτολογική σύνθεση της μεταλλοφορίας, η δράση μικροοργανισμών και οι κλιματικές συνθήκες που επικρατούν στην περιοχή που περιβάλλει ένα μεταλλείο, κατέχουν εξέχοντα ρόλο στην παραγωγή, τη διασπορά της ΟΑΜ και την ανάλυση του δυναμικού παραγωγής οξέος. Η ΟΑ είναι ένα αυτοκαταλυόμενο φαινόμενο και εφόσον ξεκινήσει είναι πρακτικά αδύνατο να σταματήσει η δημιουργία της. Συνεχίζεται για πολλά χρόνια ακόμα και μετά το κλείσιμο του μεταλλείου. Εξαιτίας των παραπάνω, για τον σχεδιασμό μίας εξορυκτικής μονάδας, χρειάζεται να αξιολογηθεί η πιθανότητα δημιουργίας ΟΑΜ και να ληφθούν τα κατάλληλα μέτρα πρόληψης, προς αποφυγή του φαινομένου. Στην περίπτωση εγκαταλελειμμένων μεταλλείων ή ανενεργών μεταλλείων που δεν λήφθηκαν τα απαραίτητα μέτρα για την αναστολή του φαινομένου της ΟΑΜ, πρέπει να εφαρμοσθούν μέθοδοι αντιμετώπισης της (ενεργητικές ή παθητικές), ανάλογα με την περιοχή που έχει μολυνθεί, τους διαθέσιμους πόρους που διατίθενται και την περιβαλλοντική νομοθεσία που ισχύει σε κάθε χώρα. Η περίπτωση των μεταλλείων της Κίρκης, στην Αλεξανδρούπολη, αποτελεί χαρακτηριστικό παράδειγμα όξινης απορροής εγκαταλελειμμένου μεταλλείου. Οι κύριες πηγές παραγωγής ΟΑΜ είναι η ανοιχτή εκσκαφή στο μεταλλείο του Αγ. Φιλίππου, οι σωροί των εξορυκτικών απορριμμάτων που βρίσκονται στην περιοχή εκμετάλλευσης, τα νερά του μεταλλείου από τις εκφορτήσεις των υπόγειων στοών, καθώς και τα απορρίμματα εμπλουτισμού (τέλματα) από τη μονάδα επεξεργασίας και ανάκτησης των μετάλλων (Pb, Zn). Τόσο

τα εξορυκτικά όσο και τα απορρίμματα εμπλουτισμού αποτέθηκαν είτε απευθείας στην κοίτη του ρέματος Κιρκάλον, είτε της κοίτης των ρεμάτων Κιρκάλον και Ειρήνη. Σύμφωνα με μελέτες και χημικές αναλύσεις που διεξήχθησαν, βρέθηκαν υψηλές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων στα επιφανειακά νερά και τις περιοχές πλησίον των ρυπογόνων πηγών, ενώ, όσο απομακρυνόμαστε από αυτές, τόσο το pH των υδάτων αυξάνεται και αντίστοιχα μειώνεται η περιεκτικότητά τους σε βαρέα μέταλλα. Τα αποτελέσματα των μελετών έδειξαν, ότι τα στερεά απορρίμματα πρέπει να διαχειριστούν με περιβαλλοντικά αποδεκτό τρόπο, ώστε να πάψουν να αποτελούν εστία γένεσης όξινης απορροής. Παράλληλα, προτείνεται να εφαρμοστούν ενεργητικές μέθοδοι αποκατάστασης για να πραγματοποιηθεί εξουδετέρωση της όξινης απορροής στις πηγές από τις οποίες παράγεται η ΟΑΜ. Εκτός από την υλοποίηση του σχεδίου αποκατάστασης, χρειάζεται παρακολούθηση των επιφανειακών και υπόγειων νερών κατά τη διάρκεια, αλλά και μετά την ολοκλήρωσή του, με τελικό στόχο την καθολική αποκατάσταση της περιοχής.

ABSTRACT

Mining contributes to the economic development and improvement of the living standards. However, the exploitation of mineral wealth has many interrelated effects on the environment and the economy of the area with the mining interest. One of the most harmful effects of mining activities, is the phenomenon of Acid Mine Drainage (AMD), which is caused by oxidation of sulfurous mining waste, when they are exposed to environmental conditions. The AMD, is characterized by waters with very low pH and high concentrations of heavy metals and sulfur ions, which degrade large areas, pollute surface and groundwater systems and pose a threat to human health and the ecosystem of the affected area. The geology, the activity of microorganisms and the climatic conditions that exist around the mine, play a prominent role to the production, the dispersion of AMD and the analysis of the acid production potential. The phenomenon of AMD production continues even after the closure of the mine. This is the reason why, the design of a mining facility is necessary to evaluate the possibility of creating AMD and to take the appropriate preventive measures to avoid the phenomenon. In the case of abandoned mines or inactive mines, where the obligatory measures have not been taken to suspend the AMD phenomenon, active or passive methods must be applied, depending on the contaminated area, the available resources and the environmental legislation that are obeyed in each country. Kirki's abandoned mines, in Alexandroupolis, is a typical example of Acid Mine Drainage. The main sources of AMD's productions origin from the open pit in the mine of St. Filippos, the waste bodies which are located in the exploitation area and from the tailing dam because of the existence of flotation plant. During the mining activities, solid and liquid wastes were generated, that contain considerable amounts of heavy metals and residues of chemical reagents. Those toxic materials have been deposited near water basins, along the Kirkalon and Irini rivers. According to studies and chemical analysis carried out, high concentrations of heavy metals were found in surface waters and areas near polluting sources. As the distance gets longer, the pH of the waters is increased and their content of heavy metals are decreased. The results of the studies showed that solid waste must be managed in an environmentally acceptable way, so that it can no longer be a source of acid drainage. Simultaneously, active remediation methods need to be applied to neutralize acid runoff at the sources which AMD is produced. In addition to the

implementation of the restoration plan, it is necessary to monitor the surface and groundwater, with the ultimate goal of the catholic consolidation of the area.

ΕΚΤΕΤΑΜΕΝΗ ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Ήδη από την Παλαιολιθική εποχή, η εξόρυξη μετάλλων αντιπροσωπεύει μια από τις πρώτες δραστηριότητες του ανθρώπου, που διαδραμάτισε θεμελιώδη και σημαντικό ρόλο στην ανάπτυξη και τη συνέχιση του πολιτισμού μας.

Η εξόρυξη ήταν από παλαιότατων χρόνων μέρος του ελληνικού πολιτισμού. Έντονη εξορυκτική δραστηριότητα, χρονολογείται ήδη από τον 4ο αιώνα π.Χ. (μεταλλεία Κασσάνδρας στη ΒΑ Χαλκιδική, ορυχεία χρυσού και αργύρου του Πανγκαίου), ενώ ο αργυρούχος γαληνίτης των ορυχείων του Λαυρίου είχε άμεση και σημαντική επίδραση στη δημιουργία της αθηναϊκής ισχύος και στον Χρυσό Αιώνα της αθηναϊκής δημοκρατίας.

Ακόμα και στις μέρες μας η εξορυκτική δραστηριότητα, με την αναζήτηση όλο και πιο σπάνιων στοιχείων, συμβάλει θετικά στην οικονομική ανάπτυξη μιας χώρας και τη βελτίωση του βιοτικού επιπέδου των πολιτών της.

Η αξιοποίηση των ορυκτών πρώτων υλών έχει ιδιαίτερη σημασία και στη σύγχρονη Ελλάδα, καθώς χρησιμοποιεί εγχώριους πόρους και ταυτόχρονα παρουσιάζει έντονη εξωστρέφεια. Εκτιμάται ότι η συνολική συμβολή της εξορυκτικής βιομηχανίας στο ΑΕΠ ανέρχεται σε €4,1 δισεκ. (2,2% του ΑΕΠ), εκ των οποίων περίπου €2,7 δισεκ. προέρχονται από τις εξορυκτικές δραστηριότητες (I.O.B.E., 2016).

Ωστόσο, η εκμετάλλευση του ορυκτού πλούτου είναι άρρηκτα συνδεδεμένη με πολλές αλληλένδετες επιπτώσεις, στο περιβάλλον αλλά και στην οικονομία της περιοχής του μεταλλευτικού ενδιαφέροντος.

Ένα από τα σοβαρά αυτά περιβαλλοντικά προβλήματα είναι οι σημαντικές ποσότητες απορριμμάτων που προκύπτουν από τις διεργασίες που σχετίζονται με τις εξορυκτικές δραστηριότητες και τα οποία διακρίνονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες. Η πρώτη συμπεριλαμβάνει τα μη εκμεταλλεύσιμα υλικά, τα πετρώματα και τα μεταλλεύματα που απομακρύνονται από το οικονομικά ωφέλιμο ορυκτό ή μέταλλο, τα οποία ονομάζονται συνολικά στείρα. Στην κατηγορία αυτή προστίθεται και το ανώτερο τμήμα του εδάφους που αφαιρείται κατά τη διαδικασία της εξόρυξης. Η δεύτερη μεγάλη κατηγορία, αφορά τα απόβλητα της διαδικασίας εμπλουτισμού του μεταλλεύματος (γνωστά και ως τέλματα). Τα απόβλητα αυτά συνήθως απορρίπτονται σε ειδικούς χώρους (λεκάνες - λίμνες) και λόγω της φύσης τους συνιστούν έναν σοβαρό περιβαλλοντικό κίνδυνο.

Στην παρούσα εργασία μελετάται η όξινη απορροή που προκύπτει από την επεξεργασία μικτών θειούχων μεταλλευμάτων, η οποία εμφανίζει υψηλή περιεκτικότητα σε θειικά ιόντα και βαρέα μέταλλα, υποβαθμίζοντας και ρυπαίνοντας μεγάλες εκτάσεις εδαφών και υδάτινων αποδεκτών. Η όξινη απορροή μεταλλείων (OAM) είναι το αποτέλεσμα της οξειδωσης των θειούχων μεταλλευτικών απορριμμάτων. Αυτά προκύπτουν από τη συνδυασμένη δράση του νερού και του οξυγόνου στην επιφάνεια της γης, με καταλυτική τη δράση ορισμένων βακτηρίων. Είναι επίσης πιθανό να εμφανιστεί το φαινόμενο της όξινης απορροής και λόγω φυσικών αιτιών, όταν μεγάλες ποσότητες θειούχων ορυκτών έρθουν σε επαφή με το νερό και το οξυγόνο. Το φαινόμενο αυτό ωστόσο είναι πολύ πιο ήπιο και αντιμετωπίζεται πιο εύκολα σε σύγκριση με την όξινη απορροή των μεταλλείων, λόγω της μικρότερης συγκέντρωσης των θειικών ιόντων που εμφανίζουν.

Η OAM αποτελεί έναν ιδιαίτερα σημαντικό ρύπο, ο οποίος συνεχίζει να λαμβάνει δράση, ακόμη και μετά την παύση λειτουργίας του μεταλλείου, εγκυμονώντας κινδύνους για τους έμβιους οργανισμούς και το περιβάλλον και ρυπαίνοντας τα επιφανειακά και υπόγεια ύδατα. Τα βαρέα μέταλλα που εμπεριέχονται στην OAM, δεν βιοαποικοδομούνται, είναι ιδιαίτερα τοξικά και τείνουν να συσσωρεύονται σε ζώντες οργανισμούς, προκαλώντας ασθένειες και διαταραχές. Συνεπώς, η διασπορά τοξικών ουσιών αποτελεί απειλή για τους πληθυσμούς που έρχονται σε επαφή.

Τα θειούχα μεταλλευτικά απορρίμματα προέρχονται από τις διαδικασίες που εφαρμόζονται για τον διαχωρισμό του οικονομικά ωφέλιμου ορυκτού από τα συνυπάρχοντα στείρα απόβλητα. Τα κυριότερα θειούχα ορυκτά που εξορύσσονται είναι ο σιδηροπυρίτης (FeS_2), ο χαλκοπυρίτης (CuFeS), ο γαληνίτης (PbS), ο σφαλετίτης (FeAsS) και ο μαγνητοπυρίτης (FeS). Στην πλειοψηφία των θειούχων ορυκτών εμπεριέχονται και βαρέα μέταλλα, τα οποία πάνω από κάποιες συγκεντρώσεις στο έδαφος και στο νερό θεωρούνται τοξικά για την ανθρώπινη υγεία και για το περιβάλλον.

Ο σιδηροπυρίτης αποτελεί το κύριο θειούχο ορυκτό που είναι υπεύθυνο για την εμφάνιση του φαινομένου της όξινης απορροής, αφού κατά την οξειδωσή του παράγονται μεγαλύτερες ποσότητες όξινης απορροής σε σύγκριση με άλλα ορυκτά, προκαλώντας σημαντικά προβλήματα στο περιβάλλον.

Η παρουσία ορισμένων βακτηρίων τα οποία είναι αυτόχθονες μικροοργανισμοί στο περιβάλλον της ΟΑΜ, διαδραματίζουν καταλυτικό ρόλο στη διαδικασία της οξειδωσης των θειούχων ορυκτών. Τα βακτήρια αυτά είναι οξυδόφιλα ή ανθεκτικά σε όξινες συνθήκες και παρουσία βαρέων μετάλλων, συμμετέχοντας σε σημαντικό βαθμό στις διαδικασίες παραγωγής οξέος από θειούχα ορυκτά σε επίπεδα pH κάτω από 4. Τα βακτήρια που σχετίζονται με την παραγωγή της όξινης απορροής ανήκουν στα γένη *Thiobacillus*, *Leptospirillum*, *Sulfolobus* και *Sulfobacillus*. Υπάρχουν όμως και βακτήρια που μπορούν να συμμετάσχουν στον περιορισμό της ΟΑΜ, κυρίως μέσω της μείωσης μετάλλων και θειικών ενώσεων, καθώς και άλλων διαδικασιών παραγωγής αλκαλικότητας, όπως η αμμωνιοποίηση, η απονιτροποίηση και η παραγωγή μεθανίου. Τέτοια βακτήρια ανήκουν στα γένη *Acidiphilicum*, *Pseudomonas*, *Clostridium* και *Desulfonvibrio*.

Η όξινη απορροή μπορεί να εξουδετερωθεί όταν έρχεται σε επαφή με υψηλής αλκαλικότητας στερεά ή υγρά σώματα. Η εν λόγω αλκαλικότητα οφείλεται κυρίως στη διαλυτοποίηση των ανθρακικών ορυκτών (ασβεστίτης, αραγωνίτης, δολομίτης, μαγνησίτης) και των αλουμινοπυριτικών ορυκτών (ολιβίνης, πυρόξενος, μαρμαρυγίας, μίκα), καθώς επίσης στην παρουσία αλάτων ασθενών οξέων, όπως το βορικό, πυριτικά άλατα, αμμωνία, φωσφορικά, καθώς και οι οργανικές βάσεις από τη φυσική οργανική ύλη. Σε περιπτώσεις που η αλκαλικότητα που εμφανίζεται είναι σημαντική, παρατηρείται καταβύθιση βαρέων μετάλλων υπό μορφή υδροξειδίων ή ανθρακικών ενώσεων, προσδίδοντας χρώση τόσο στα διαλύματα όσο και στα τοιχώματα των οδών μεταφοράς. Η τιμή του pH του διαλύματος που απορρέει από την πηγή παραγωγής του, είναι πιθανό να αυξηθεί και κατά τη μεταφορά του στο περιβάλλον εξαιτίας της ανάμιξής του με επιφανειακά και υπόγεια ύδατα, η οποία αραιώνει το όξινο διάλυμα της απορροής.

Η πιθανότητα δημιουργίας ΟΑΜ, είναι απαραίτητο να αξιολογηθεί κατά τη φάση σχεδιασμού μιας εξορυκτικής μονάδας ώστε να συνυπολογιστεί το συνολικό κόστος πρόληψης και αντιμετώπισής της στο συνολικό κόστος της κατασκευής, καθώς επίσης να εξεταστεί η πιθανότητα να χρειάζεται συστηματική παρακολούθηση και παρεμβάσεις, ώστε να αδρανοποιείται το διάλυμα και η περιεκτικότητά του σε επικίνδυνα συστατικά να ανταποκρίνεται στα περιβαλλοντικά όρια που ορίζονται από τη νομοθεσία. Η εκτίμηση της πιθανότητας δημιουργίας ΟΑΜ επιτυγχάνεται με τον σχεδιασμό ενός πλάνου δειγματοληψίας, κατάλληλα προσαρμοσμένου στις

ιδιαιτερότητες του χώρου και της μεταλλοφορίας. Οι αναλύσεις και οι δοκιμές που συνοδεύουν το πλάνο δειγματοληψίας, οδηγούν στην εκτίμηση της πιθανότητας να παραχθεί κατά την εκμετάλλευση ΟΑ και ως επακόλουθο την ανάγκη εκπόνησης σχεδίων αντιμετώπισής της, με τελικό στόχο την ελαχιστοποίηση των επιπτώσεων της στο περιβάλλον.

Η δημιουργία της ΟΑΜ μπορεί να αποτραπεί πριν αρχίσουν οι αντιδράσεις που οδηγούν σε αυτή, αποφεύγοντας την επαφή του υλικού που παράγει ΟΑΜ με το νερό και τον αέρα. Η δράση της ΟΑΜ είναι σχεδόν αδύνατο να ανασταλεί από τη στιγμή που εμφανίζεται το φαινόμενο, καθώς οι χημικοί και βακτηριακοί μηχανισμοί που τη δημιουργούν είναι αυτοκαταλυόμενοι.

Στην περίπτωση που είναι αναπόφευκτη η δημιουργία της, η οικονομική επίπτωση για την αντιμετώπιση, την αποκατάσταση της ρυπασμένης εδαφικής και υδατικής έκτασης και την επεξεργασία της προκύπτουσας ιλύος είναι μεγάλη. Συνεπώς, για οικονομικούς αλλά και για περιβαλλοντικούς λόγους, είναι σημαντικό να εφαρμοστούν μέθοδοι ελέγχου της, ώστε να περιοριστούν οι επιπτώσεις και οι κίνδυνοι που εγκυμονεί. Οι μέθοδοι αυτές ταξινομούνται σε τρεις κύριες κατηγορίες, τις πρωτογενείς ή προληπτικές μεθόδους που στοχεύουν στην πρόληψη της δημιουργίας ΟΑΜ, τις δευτερογενείς ή μεθόδους απομόνωσης ή περιορισμού, με στόχο τον περιορισμό της μετανάστευσης της ΟΑΜ προς το περιβάλλον και τις τριτογενείς ή κατασταλτικές ή διορθωτικές μέθοδοι, που στοχεύουν στη συλλογή και επεξεργασία της ΟΑΜ.

Στις προληπτικές μεθόδους περιλαμβάνονται τεχνικές οι οποίες έχουν ως προσανατολισμό την εξάλειψη τουλάχιστον ενός από τα κύρια στοιχεία στα οποία οφείλεται η παραγωγή της, δηλαδή, το νερό, το οξυγόνο και τα θειούχα ορυκτά. Οι βασικές μέθοδοι αναστολής των μηχανισμών δημιουργίας της ΟΑΜ είναι η εξάλειψη των θειούχων ορυκτών, η δημιουργία φραγμάτων οξυγόνου, η κάλυψη των στείρων υλικών της εκμετάλλευσης με νερό, η διαμόρφωση τριχοειδών φραγμών, η κατασκευή φραγμάτων διεύθυνσης νερού και η εφαρμογή καλυμμάτων SR (Store and Release).

Η αποκατάσταση του χώρου που έχει ρυπανθεί από ΟΑΜ μπορεί να πραγματοποιηθεί με ενεργητικές ή παθητικές μεθόδους. Στις ενεργητικές κατατάσσονται αυτές που στοχεύουν στη βελτίωση της ποιότητας των υδάτων και

απαιτούν συνεχή προσθήκη ενέργειας και/ή (βιο)χημικών αντιδραστηρίων. Αφορούν στην προσθήκη χημικών στην πηγή της OAM και στα ρυπασμένα ύδατα, με σκοπό την παραγωγή απορροής που πληροί τις περιβαλλοντικές προδιαγραφές για την ασφαλή διάθεση υγρών αποβλήτων και ιλύος. Η μέθοδος που χρησιμοποιείται συχνότερα, στοχεύει στην εξουδετέρωση της OAM με προσθήκη βάσεων, προκαλώντας έτσι την αύξηση του pH και την καταβύθιση των βαρέων μετάλλων υπό μορφή υδροξειδίων, σχηματίζοντας μια λάσπη, η οποία μπορεί να αποτεθεί σε ειδικά διαμορφωμένες λεκάνες. Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται συνήθως είναι ο ασβεστόλιθος, η ενυδατωμένη άσβεστος, το ανθρακικό νάτριο, η καυστική σόδα και σε ορισμένες περιπτώσεις η αμμωνία. Αναφορικά με τη βιοχημική αποκατάσταση, η απομάκρυνση των μετάλλων από τα ρυπασμένα ύδατα αλλά και η αύξηση της αλκαλικότητας μπορεί να πραγματοποιηθεί και με τη δράση μιας ομάδας βακτηριδίων που ονομάζονται “SRB”, τα οποία είναι φυσικά βακτήρια του εδάφους.

Οι παθητικές μέθοδοι αντιμετώπισης της OAM παρουσιάζουν σχεδόν μηδενικό κόστος λειτουργίας συγκριτικά με αυτό των ενεργητικών μεθόδων, αφού εκμεταλλεύονται φυσικές διεργασίες για την απορρύπανση ρυπασμένων υδάτων. Τα πιο συνηθισμένα συστήματα παθητικής αποκατάστασης είναι τα Anoxic Limestone Drain (ALD), οι τεχνητοί αναερόβιοι και αερόβιοι υγρότοποι και η μέθοδος της βιοαπορρόφησης.

Η πρόληψη της OAM, ο έλεγχος της υδατικής ρύπανσης, η αποφυγή των αρνητικών επιπτώσεων που προκύπτουν απ’ τις εξορυκτικές δραστηριότητες καθώς και η ανάπλαση του φυσικού περιβάλλοντος της περιοχής εκμετάλλευσης, οδηγούν στη βελτίωση της ποιότητας ζωής των πολιτών, στην ανάπτυξη δραστηριοτήτων και χώρων αναψυχής, στη δημιουργία πάρκων ψυχαγωγίας αλλά και την αύξηση της αντικειμενικής αξίας των ακινήτων της περιοχής.

Στην περιοχή της Κίρκης, η οποία βρίσκεται νοτιοδυτικά του νομού Έβρου, στην κοιλάδα του ποταμού Ειρήνη, έχουν εντοπιστεί μεταλλοφόρες πηγές. Το κύριο μεταλλείο της Κίρκης είναι αυτό του Αγ. Φιλίππου, το οποίο καλύπτει έκταση επιφάνειας 118.000 στρεμμάτων. Χαρακτηρίζεται από πολυμεταλλική μεταλλοφορία αφού περιλαμβάνει πάνω από 20 τύπους ορυκτών, με μεταβαλλόμενη σύσταση και ανάπτυξη. Τα κύρια μεταλλικά ορυκτά που απαντώνται στην περιοχή είναι ο σιδηροπυρίτης, ο σφαλερίτης, ο γαληνίτης και ο βουρτσίτης. Η μεγαλύτερη

εκμετάλλευση των κοιτασμάτων του μεταλλείου έγινε την περίοδο 1973-1995, κατά την οποία τα απορρίμματα εξόρυξης έφτασαν τους 252.000 tn ακατέργαστου μεταλλεύματος, υπερκείμενων στρωμάτων και στείρων. Τα απορρίμματα αυτά τοποθετήθηκαν ως μη διαχειριζόμενοι σωροί πλησίον της ανοιχτής εκσκαφής και εντός της κοίτης του ρέματος Κιρκάλον, οι οποίοι εκτίθενται μέχρι και σήμερα στις περιβαλλοντικές συνθήκες με αποτέλεσμα τη διαλυτοποίηση και έκπλυση βαρέων μετάλλων, καθώς και τη ρύπανση των νερών του ρέματος.

Στην περιοχή βρίσκεται επίσης εργοστάσιο εμπλουτισμού, όπου με τη μέθοδο της επίπλευσης και με τη χρήση χημικών αντιδραστηρίων, γινόταν ο διαχωρισμός του μεταλλεύματος από τα σείρα με στόχο την ανάκτηση του μόλυβδου και του ψευδάργυρου. Από τη διαδικασία αυτή προέκυψαν λεπτόκοκκα απορρίμματα, που εμπεριέχουν σημαντικές ποσότητες βαρέων μετάλλων, αναμεμειγμένα με νερό και υπολείμματα των χημικών αντιδραστηρίων. Τα απόβλητα αυτά αποτέθηκαν σε λεκάνες τελμάτων πλησίον του εργοστασίου και κατά μήκος της ροής των ποταμών Κιρκάλον και Ειρήνη. Συνεπώς οι βασικές πηγές ρύπανσης που εντοπίζονται στην περιοχή είναι η ανοιχτή εκσκαφή στο μεταλλείο του Αγ. Φιλίππου, οι σωροί που βρίσκονται στην περιοχή εκμετάλλευσης και οι λίμνες τελμάτων που βρίσκονται στη συμβολή του ρέματος Κιρκάλον με το ρέμα Ειρήνη.

Το ΙΓΜΕ εκπόνησε στην περιοχή ένα ευρύ πρόγραμμα μελετών, ενταγμένο στο Γ'ΚΠΣ. Έχουν πραγματοποιηθεί εκτενείς δειγματοληψίες και χημικές αναλύσεις από το ΙΓΜΕ σε συνεργασία με το ΕΜΠ στα λιμνάζοντα ύδατα της ανοιχτής εκσκαφής, στη συμβολής των ρεμάτων Κιρκάλον και Ειρήνης, στους σωρούς (σύνθετα δείγματα), στη λεκάνη απόθεσης τελμάτων εμπλουτισμού και σε ένα εδαφικό δείγμα της περιοχής.

Τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων έδειξαν ότι οι επιφανειακοί υδάτινοι αποδέκτες είναι επιβαρυμένοι με μεγάλες ποσότητες ρύπων της ΟΑ και των ιζημάτων που μεταφέρονται από τους σωρούς. Η πιο επιβαρυμένη περιοχή είναι το ρέμα Κιρκάλον και η χρήση νερού από αυτό έχει απαγορευτεί. Όσο απομακρυνόμαστε από τις πηγές παραγωγής ΟΑΜ, το φαινόμενο εξαλείφεται, λόγω της ανάμιξης των ρυπασμένων υδάτων με καθαρά αλλά και εξαιτίας του συνδυασμού των αλάτων που περιέχουν τα καθαρά νερά με το αλκαλικό υπόβαθρο της περιοχής, ο οποίος εξουδετερώνει την ΟΑΜ και τα βαρέα μέταλλα καθιζάνουν

ως ιζήματα στον πυθμένα του υδροφορέα. Επιπλέον οι αναλύσεις έδειξαν ρύπανση των ρηχών υπόγειων υδροφόρων της περιοχής του εργοστασίου εμπλουτισμού. Λόγω της χαμηλής υδροπερατότητας του υποβάθρου. Στο ΝΑ τμήμα του εργοστασίου εμπλουτισμού εντοπίζεται η εντονότερη ρύπανση του αβαθούς υπόγειου υδροφορέα, καθιστώντας τα νερά ακατάλληλα προς άντληση.

Με βάση τις ιδιαιτερότητες των πηγών της ρύπανσης και της γεωλογίας της περιοχής, και αναλόγως των προτεραιοτήτων της αποκατάστασης, λαμβάνονται οι ορθές αποφάσεις για τα είδη των μεθόδων που θα εφαρμοστούν. Η εφαρμογή ενεργητικών *in situ* μεθόδων αποκατάστασης φαίνεται να είναι η ορθότερη λύση. Μετά την ολοκλήρωση του σχεδίου αποκατάστασης, στο χώρο του μεταλλείου μπορεί να πραγματοποιηθεί και αισθητική αποκατάσταση και ανάπτυξη της χλωρίδας και πανίδας.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η αυξανόμενη ζήτηση και χρήση των ορυκτών για τις ανάγκες των ανθρώπων, καθιστούν τις ορυκτές πρώτες ύλες απαραίτητη συνιστώσα για την βιωσιμότητα της οικονομικής ανάπτυξης και την βελτίωση της ποιότητας ζωής των κατοίκων μιας χώρας (Π. Τζεφέρης, 2009). Η Ελλάδα διαθέτει σημαντικό ορυκτό πλούτο, σε ποιότητα, ποσότητα και ποικιλία ορυκτών και μεταλλευμάτων, με μεγάλο βιομηχανικό ενδιαφέρον και πλήθος εφαρμογών. Η εξορυκτική δραστηριότητα αποτελεί κινητήριο μοχλό για την οικονομική ανάπτυξη της Ελλάδας (π.χ. αύξηση εσόδων από την εξαγωγική δραστηριότητα, απασχόληση ανθρώπινου δυναμικού, δημιουργία θέσεων εργασίας, ανάπτυξη επιχειρηματικότητας κ.α.), επίσης είναι άρρηκτα συνδεδεμένη με άλλους παραγωγικούς τομείς, εγχώριας αλλά, κυρίως, διεθνούς δραστηριότητας (π.χ. ανάπτυξη νέων τεχνολογιών, πηγή πρώτων υλών για την αυτοκινητοβιομηχανία, δομικά υλικά, βιομηχανία χημικών κ.α.). Η χώρα μας είναι σημαντική παραγωγός βασικών μετάλλων αλλά και βιομηχανικών ορυκτών, ορισμένων με μεγέθη αποθεμάτων και δυναμικότητα παραγωγής που κατέχουν από τις υψηλότερες θέσεις στην παγκόσμια κατάταξη (π.χ. περλίτης, μπετονίτης, υδρομαγνησίτης κ.α.). Εκτιμάται ότι η συνολική συμβολή της εξορυκτικής βιομηχανίας στο ΑΕΠ ανέρχεται σε €4,1 δισεκ. (2,2% του ΑΕΠ), εκ των οποίων περίπου €2,7 δισεκ. προέρχονται από τις εξορυκτικές δραστηριότητες (Ι.Ο.Β.Ε., 2016).

Παρά τα πλεονεκτήματα που παρέχει κυρίως σε οικονομικό επίπεδο, η εκμετάλλευση του ορυκτού πλούτου δημιουργεί προβλήματα στο περιβάλλον, προκαλώντας σοβαρές επιπτώσεις στα οικοσυστήματα των περιοχών της εξόρυξης, αλλά και στην ανθρώπινη υγεία. Η καταστροφή της βλάστησης οδηγεί στη διατάραξη της ισορροπίας των οικοσυστημάτων με αλληλένδετες δυσμενείς επιπτώσεις τόσο στο περιβάλλον (πανίδα, χλωρίδα, ποιότητα υδάτων, ποιότητα αέρα κ.λ.π.), όσο και στην τοπική οικονομία (γεωργία, κτηνοτροφία, μελισσοκομία, δασοπονία κ.λ.π.). Οι περισσότερες από τις παραπάνω επιπτώσεις είναι μη αναστρέψιμες όταν οι επεμβάσεις γίνονται χωρίς σχεδιασμό και χωρίς προοπτική αποκατάστασης, γεγονός που περιορίζει τις εναλλακτικές λύσεις για μελλοντική χρήση της γης (Θ. Ζάγκας, 2011). Όσον αφορά την επιφανειακή εξόρυξη, εκτός από την καταστροφή της χλωρίδας, το επιφανειακό έδαφος και οι οργανισμοί του αναμιγνύονται με γεωλογικά υλικά βαθύτερων στρωμάτων τα οποία έρχονται στην επιφάνεια. Το οικολογικό

περιβάλλον για τα άγρια ζώα αλλάζει ριζικά ή περιορίζεται δραστικά και οι εγκαταλελειμμένοι σωροί υπολειμμάτων κάνουν το τοπίο αποκρουστικό (Α. Χατζηστάθης & Ι. Ισπικούδης, 1995). Κατά τη διαδικασία της εξόρυξης κυρίως μεταλλικών ορυκτών, είναι πιθανό να έρθουν στην επιφάνεια επιβλαβή ή και τοξικά στοιχεία τα οποία αναμιγνύονται με τα στείρα μετατρέποντας την περιοχή σε ακατάλληλη για την άσκηση γεωργίας και κτηνοτροφίας, διότι ελλοχεύει ο κίνδυνος διείσδυσης τοξικών στοιχείων στην τροφική αλυσίδα (A Schecter et al., 2010). Επιπλέον, η δραστηριότητα των μεταλλείων δημιουργεί ανωμαλίες, υποβαθμίζοντας και ρυπαίνοντας τον υδροφόρο ορίζοντα, συχνά σε μη αναστρέψιμη κατάσταση. Στις επιπτώσεις αυτές, συγκαταλέγονται και :

- τα προβλήματα που προκαλούνται σε εξορυκτικές περιοχές εξ αιτίας των εντόνων βροχοπτώσεων, της αύξησης των πλημμυρικών φαινομένων, τα οποία είναι ιδιαίτερα έντονα και επικίνδυνα όταν ευνοούνται από το ανάγλυφο της περιοχής, τον τρόπο διάθεσης των εξορυκτικών απορριμμάτων και τις ενδεχόμενες αστοχίες των φραγμάτων των λεκανών απόθεσης,
- η διάβρωση του εδάφους,
- η μεταφορά τοξικών στοιχείων μέσω των υδατικών συστημάτων σε πιο απομακρυσμένες από τα μεταλλεία περιοχές και
- η δραστική μεταβολή στην πανίδα, αφού πολλοί ζωικοί οργανισμοί τίθενται σε κίνδυνο (Warner, R. W. 1969).

Οι επιπτώσεις της εξορυκτικής δραστηριότητας, όπως αναφέρθηκε, δεν περιορίζονται χωρικά στην περιοχή του μεταλλευτικού ενδιαφέροντος. Πολλοί παράγοντες συντελούν για τον καθορισμό της έκτασης της περιοχής που προσβάλλεται. Τέτοιοι παράγοντες είναι (Δ. Καλιαμπάκος, 1996):

1. Τα χαρακτηριστικά του εξορυσσόμενου κοιτάσματος (βάθος, τύπος του υλικού κλπ.)
2. Η περιεκτικότητα του κοιτάσματος και τα αποθέματά του
3. Ο βαθμός ανάκτησής του
4. Η μέθοδος εκμετάλλευσης και
5. Το αν γίνεται ο εμπλουτισμός ή άλλη επεξεργασία του υλικού στον χώρο.

Επιπλέον, ιδιαίτερη έμφαση πρέπει να δοθεί στη διαχείριση των εξορυκτικών και μεταλλουργικών αποβλήτων.

Οι επιπτώσεις της εξόρυξης χαρακτηρίζονται ως αναστρέψιμες, μερικώς αναστρέψιμες και μη αναστρέψιμες (Πέτρος Τζεφέρης, 2009). Οι κυριότερες είναι:

A. Οπτική ρύπανση (αισθητική υποβάθμιση του τοπίου), πρόκληση θορύβου και δονήσεων, από τις εκρήξεις κατά τις διάφορες φάσεις των εξορυκτικών εργασιών.

B. Μεταβολές στη γεωμορφολογική δομή και τα γεωλογικά χαρακτηριστικά της περιοχής, εξαιτίας της δημιουργίας τεχνητών κοιλοτήτων (ορυχείων, λατομείων) καθώς και από την εναπόθεση των «στείρων».

Γ. Διαταραχές στο υδρολογικό καθεστώς. Μεταβολές στα επιφανειακά και υπόγεια ύδατα, στη θέση του υδροφόρου ορίζοντα, τις υδραυλικές ιδιότητες των υδροφορέων, διαφοροποίηση της πορείας κίνησης των επιφανειακών και υπογείων υδάτων, της ποιότητας και ποσότητάς τους καθώς και στις αλλαγές του ρυθμού απορρόφησης των επιφανειακών υδάτων και των οδών αποστράγγισης ή του ρυθμού και της ποσότητας έκπλυσης του εδάφους.

Δ. Μεταβολές στη χλωρίδα, πανίδα και τα φυσικά οικοσυστήματα (περιορισμός, συρρίκνωση ή πλήρη εξαφάνιση τμημάτων βλάστησης χορτολιβαδικών ή και δασικών εκτάσεων λόγω της χωροθέτησης των μεταλλείων και την εναπόθεση των στείρων και των υποπροϊόντων τους εντός αυτών). Σπανιότερα οι επιδράσεις αφορούν την τοπική βιολογική ποικιλία στις ζώνες διατάραξης.

Ε. Μεταβολές στην ποιότητα αέρα, που οφείλονται στη δημιουργία σκόνης, την εκπομπή καυσαερίων από βαρέα οχήματα. Οι επιπτώσεις των αιωρούμενων σωματιδίων στην υγεία αφορούν κυρίως το αναπνευστικό σύστημα (Βλυσίδης Α., 2015).

ΣΤ. **Όξινη απορροή.**



Σχήμα 1.1. Όξινη Απορροή στο Γιοχάνεσμπουργκ (αριστερά) και στο Pittsburgh (Πενσυλβάνια) (δεξιά)
(<http://joburgratesboycott.blogspot.com/>)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΞΟΡΥΚΤΙΚΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ

Ως εξορυκτικά απόβλητα ορίζονται τα απόβλητα που προκύπτουν από την αναζήτηση, την εξόρυξη, την επεξεργασία και την αποθήκευση ορυκτών πόρων και από την εκμετάλλευση λατομείων (Οδηγία 2006/21/ΕΚ, Κ.Υ.Α. 39624/2209/Ε103). Στα εξορυκτικά απόβλητα συγκαταλέγονται τα απόβλητα που προκύπτουν από δραστηριότητες, όπως, η δειγματοληψία, η γεώτρηση, η εκσκαφή ορυγμάτων και κάθε δραστηριότητα επέκτασης, που έχει άμεση σχέση με υφιστάμενη εξορυκτική λειτουργία. Οι δύο κύριες κατηγορίες αποβλήτων που προκύπτουν από τις εξορυκτικές δραστηριότητες είναι τα στείρα (μη εκμεταλλεύσιμα υλικά, πετρώματα και μεταλλεύματα) καθώς και το ανώτερο τμήμα του εδάφους που αφαιρείται κατά την έναρξη της εξόρυξης. Ενώ το ανώτερο τμήμα του εδάφους δεν περιέχει ρυπαντικό φορτίο, τα στείρα εξόρυξης είναι αρκετά ρυπογόνα εφόσον εκτεθούν σε εξωτερικές περιβαλλοντικές συνθήκες (EIONET, European Topic Center on Resource and Waste Management, 2006).

Τα απορρίμματα της επεξεργασίας των μεταλλευμάτων, συνήθως δεν έχουν ιδιαίτερο οικονομικό όφελος και είναι ευρέως γνωστά ως τέλματα, περιέχουν μη ανακτήσιμα στοιχεία αναμειγμένα με υπολείμματα χημικών ενώσεων που χρησιμοποιήθηκαν στις διαδικασίες ανάκτησης και εμπλουτισμού (διαχωρισμός του μεταλλεύματος από το στείρο) για την εξαγωγή με τη μορφή συμπυκνώματος (καθαρό μετάλλευμα) του οικονομικά ωφέλιμου υλικού (Lottermoser, 2007).

Τα χαρακτηριστικά των τελμάτων ποικίλουν. Εξαρτώνται από την ορυκτολογική σύνθεση και τις μεθόδους διαχωρισμού ωφέλιμου – στείρου μεταλλεύματος που χρησιμοποιούνται. Η επεξεργασία θειούχων μεταλλευμάτων παράγει απορρίμματα (τέλματα) πλούσια σε θειούχα ορυκτά.

1.1 Απορρίμματα από τον εμπλουτισμό μικτών θειούχων μεταλλευμάτων

Σαν μικτά θειούχα μεταλλεύματα, αναφέρονται τα οικονομικώς εκμεταλλεύσιμα κοιτάσματα θειούχων ορυκτών του Cu, Pb, Zn με συνολική μέση περιεκτικότητα σε βασικά μέταλλα της τάξεως του 5% και υψηλή περιεκτικότητα σε θείο (τυπική περιεκτικότητα 30%). Τα κυριότερα θειούχα ορυκτά είναι ο σιδηροπυρίτης (FeS₂), ο

χαλκοπυρίτης (CuFeS), ο γαληνίτης (PbS), ο σφαλετίτης (FeAsS) και ο μαγνητοπυρίτης (FeS).

Το πλούσιο μέταλλευμα μετά την εξόρυξη του μεταφέρεται στην μονάδα εμπλουτισμού και ανάκτησης των συστατικών, ενώ στο χώρο του μεταλλείου απορρίπτονται τα στείρα εκμετάλλευσης καθώς και τα πτωχά σε μέταλλευμα πετρώματα. Οι διεργασίες Εμπλουτισμού, είναι το σύνολο των διαδικασιών που πρέπει να υποστεί ένα μέταλλευμα για να διαχωριστεί ένα ορυκτό από τα συνυπάρχοντα στείρα. Το μέταλλευμα στο χώρο της μονάδας υπόκειται σε διεργασίες προ-εμπλουτισμού, οι οποίες περιλαμβάνουν τη θραύση και τη λειοτρίβηση, με σκοπό τη μείωση του μεγέθους των τεμαχίων του. Το τελικό μέγεθος της διαμέτρου των κόκκων έχει άμεση σχέση με τη μέθοδο εμπλουτισμού που θα ακολουθηθεί στη συνέχεια, με το μικρότερο μέγεθος να απαιτείται στον εμπλουτισμό με τη μέθοδο της επίπλευσης. Στην περίπτωση θειούχων μεταλλευμάτων ο εμπλουτισμός γίνεται κατά κύριο λόγο με τη μέθοδο της διαφορικής επίπλευσης (Σταμπολιάδης, 2008).

Ο εμπλουτισμός των μεταλλευμάτων οδηγεί αφενός μεν στην δημιουργία του ενός κλάσματος με αυξημένη περιεκτικότητα στο χρήσιμο ή τα χρήσιμα ορυκτά (συμπύκνωμα) αποδεσμεύοντάς το από το κλάσμα των στείρων ή πτωχών και μη ανακτήσιμων σε μέταλλευμα υλικών (απορρίμματα). Τα απόβλητα της επίπλευσης παράγονται στο τελικό στάδιο της διαφορικής επίπλευσης και λήψης του συμπυκνώματος, κατά το οποίο το συμπύκνωμα ξηραίνεται και ανακτάται, ενώ το απόρριμμα της επίπλευσης και το διήθημα φιλτραρίσματος του πολφού, αποβάλλονται σε ειδικές λεκάνες συγκέντρωσης (λεκάνες τελμάτων tailing's dams). Το απόρριμμα της επίπλευσης είναι ένας πολφός που συνίσταται από κονιοποιημένα στείρα ή πτωχά στα χρήσιμα ορυκτά μεταλλεύματα, το νερό της επίπλευσης και τα χημικά αντιδραστήρια επιφανειοδραστικών ενώσεων, που προστέθηκαν για να ευνοήσουν την επίπλευση. Σήμερα το απόρριμμα της επίπλευσης υφίσταται ειδική επεξεργασία αδρανοποίησης προτού απορριφθεί στη λίμνη τελμάτων, διαδικασία που δεν ήταν συνήθης τα παλαιότερα χρόνια με αποτέλεσμα τα απόβλητα αυτά να προκαλούν σημαντική περιβαλλοντική επιβάρυνση.

Τα θειούχα ορυκτά των απορριμμάτων εμπλουτισμού οξειδώνονται παρουσία αέρα, νερού και βακτηριδίων με αποτέλεσμα να δημιουργούνται όξινα διαλύματα με αυξημένες συγκεντρώσεις διαλελυμένων θειϊκών ανιόντων και ιόντων βαρέων μετάλλων. Το φαινόμενο αυτό είναι γνωστό διεθνώς με τον όρο : όξινη απορροή.

Στα περισσότερα θειούχα ορυκτά εμπεριέχονται ιχνοστοιχεία, όπως: κάδμιο (Cd), αρσενικό (As), ψευδάργυρος (Zn), χαλκός (Cu), νικέλιο (Ni), μολυβδαίνιο (Mo), ουράνιο (U), υδράργυρος (Hg) και μόλυβδος (Pb), γνωστά και ως «βαρέα μέταλλα», τα οποία πάνω από κάποιες οριακές συγκεντρώσεις στα εδάφη και στα νερά, σύμφωνα με τις οδηγίες 86/278/EC και 91/271/EC, αντίστοιχα, θεωρούνται τοξικά και επικίνδυνα για την ανθρώπινη υγεία και κατ' επέκταση για το περιβάλλον.

1.2 Επιδράσεις των βαρέων μετάλλων στην υγεία

Ως βαρέα μέταλλα αναφέρονται τα στοιχεία που έχουν πυκνότητα μεγαλύτερη από 5.0 g/cm^3 ή ατομικό βάρος μεγαλύτερο του 20. Από αυτή την ομάδα μετάλλων εξαιρούνται τα αλκάλια, οι αλκαλικές γαιές, οι λανθανίδες και οι ακτινίδες. Τα βαρέα μέταλλα είναι ιχνοστοιχεία, τα οποία έχουν φυσική γεωλογική προέλευση ή είναι αποτέλεσμα βιομηχανικής δραστηριότητας και ατμοσφαιρικής ρύπανσης. Ενίοτε η έννοια επεκτείνεται και σε μεταλλοειδή όπως το αρσενικό και το αντιμόνιο. Έχουν προταθεί αρκετοί εξειδικευμένοι ορισμοί, ωστόσο κανείς δεν έχει λάβει ευρεία αποδοχή. Ορισμένα βαρέα μέταλλα έχουν εξειδικευμένες χρήσεις ή είναι ιδιαίτερα τοξικά και άλλα είναι απαραίτητα ως ιχνοστοιχεία για τον ανθρώπινο οργανισμό (Le-NiSun et al., 2010).

Τα βαρέα μέταλλα αποτελούν φυσικά συστατικά των πετρωμάτων με αυξημένες συγκεντρώσεις σε μεταλλοφόρες περιοχές. Με την αποσάθρωση/διάβρωση των πετρωμάτων στα οποία βρίσκονται, επίσης, απελευθερώνονται και μεταφέρονται στο νερό και κατ' επέκταση στους έμβιους οργανισμούς μέσω της τροφής, της αναπνοής και του δέρματος. Ο άνθρωπος με τις διάφορες δραστηριότητές του επιβαρύνει το περιβάλλον με ιχνοστοιχεία που πέραν ορισμένων ορίων είναι επιβλαβή γι' αυτό, αλλά και τον άνθρωπο. Σχεδόν για όλα τα ιχνοστοιχεία οι ποσότητες που εκλύονται στο περιβάλλον από το σύνολο των δραστηριοτήτων του ανθρώπου, είναι μεγαλύτερες από αυτές που προκύπτουν από φυσικές διεργασίες. Συνεπώς, είναι απαραίτητο να ληφθούν και να εφαρμοστούν αυστηρά μέτρα προστασίας από τις

ισχύουσες νομοθετικές ρυθμίσεις των κρατών. Η λήψη μέτρων προστασίας είναι υποχρέωση όλων των χωρών, διότι οι εκπομπές βαρέων μετάλλων μεταφέρονται από χώρα σε χώρα (μέσω της ατμόσφαιρας και των υδάτων).

Τα βαρέα μέταλλα έχουν την τάση να βιοσυσσωρεύονται στους ιστούς των οργανισμών και να μην μεταβολίζονται, το γεγονός αυτό τα καθιστά ιδιαίτερα τοξικά και επικίνδυνα για το οικοσύστημα αλλά και τον άνθρωπο. Οι βλάβες που προκαλούνται από την παρουσία αυτών των ιχνοστοιχείων παρουσιάζονται παρακάτω (World Health Organization):

- **Κάδμιο (Cd):** Συναντάται στα περισσότερα μεταλλεύματα του ψευδαργύρου, ως θειούχο ορυκτό απαντάται στον γρηνοκίτη (CdS). Το κάδμιο είναι ιδιαίτερα τοξικό και επηρεάζει τους πνεύμονες (ίνωση), τα νεφρά και τα οστά. Σε διαλυτή μορφή είναι ισχυρώς εμετικό και διεγερτικό των γαστρικών ιστών. (Όριο ανίχνευσης: 0,01 mg/l)
- **Αρσενικό (As):** Αποτελεί ένα από τα πιο τοξικά και θανατηφόρα ιχνοστοιχεία. Απαντάται σε πολλά θειούχα ορυκτά όπως ο αρσενοπυρίτης (FeAsS) και η σανδαράχη (As₂S₃, As₂S₄). Το As προκαλεί προβλήματα στο περιφερειακό νευρικό σύστημα, στο ουροποιητικό, στο αναπαραγωγικό σύστημα, στο συκώτι, στις αναπνευστικές οδούς και στο δέρμα (καρκίνος του δέρματος). (Όριο ανίχνευσης: 0,01 mg/l)
- **Ψευδάργυρος (Zn):** Ο ψευδάργυρος είναι απαραίτητο και θρεπτικό στοιχείο για τον οργανισμό, όμως σε πολύ υψηλές συγκεντρώσεις γίνεται επιβλαβής. Ως θειούχο ορυκτό εμφανίζεται στον σφαλερίτη (ZnS). (Όριο ανίχνευσης: 5 mg/l)
- **Χαλκός (Cu):** Όπως και ο ψευδάργυρος, έτσι και ο χαλκός είναι απαραίτητο και στοιχείο για τον οργανισμό διότι διευκολύνει την απορρόφηση του σιδήρου, όταν όμως υπάρχει μεγάλη βιοσυσσώρευση στους ιστούς μπορεί να προκαλέσει βλάβη στα νεφρά, κίρρωση του ήπατος ή τη νόσο του Wilson. Ως θειούχα ορυκτά του χαλκού εμφανίζεται σε αρκετά σουλφίδια όπως είναι ο χαλκοπυρίτης (CuFeS₂), ο χαλκοσύνης (Cu₂S), ο κοβελλίνης (CuS) και ο βορνίτης (Cu₅FeS₄). (Όριο ανίχνευσης: 1 mg/l)
- **Μόλυβδος (Pb):** Αποτελεί ένα από τα πιο τοξικά μέταλλα, καθώς έχει έντονη τάση να βιοσυσσωρεύεται και να διεισδύει στον ανθρώπινο οργανισμό, ακόμα

και μέσω του πλακούντα της μητέρας στο έμβρυο, προκαλώντας σε αυτό εγκεφαλικές και νευρολογικές βλάβες. Επίσης, δημιουργεί ζημιά σε πολλά ζωτικά όργανα (συκώτι, νεφρά, πνεύμονες) εγκεφαλικές βλάβες, καρκινογένεσεις και αλλεργίες. Το πιο κοινό θειούχο ορυκτό του μόλυβδου είναι ο γαληνίτης (PbS). (Όριο ανίχνευσης: 0,5 mg/l)

- **Νικέλιο (Ni):** Όταν βρίσκεται σε μικρές ποσότητες, αποτελεί απαραίτητο στοιχείο για τον ανθρώπινο οργανισμό, όμως σε αυξημένες ποσότητες είναι καρκινογόνο και μπορεί να δημιουργήσει πνευμονικές και δερματικές παθήσεις. Ως σουλφίδιο παρουσιάζεται με τη μορφή του πεντλαδίτη (Fe,Ni)₉S₈. (Όριο ανίχνευσης: 0,02 mg/l)
- **Υδράργυρος (Hg):** Είναι από τα πιο τοξικά στοιχεία, έχει συνδεθεί με τερατογένεσεις, εγκεφαλικές και αναπαραγωγικές δυσλειτουργίες. Η δηλητηρίαση από υδράργυρο προκαλεί ανωμαλίες στο DNA και στο νευρικό σύστημα. Το κύριο ορυκτό του υδραργύρου είναι ο κινναβαρίτης (HgS) και συναντάται συχνά σε ηφαιστειακά πετρώματα που περιέχουν σιδηροπυρίτη. (Όριο ανίχνευσης: 0,001 mg/l).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΟΞΙΝΗ ΑΠΟΡΡΟΗ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ (ΟΑΜ) - ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ

Ως **όξινη απορροή μεταλλείων (ΟΑΜ)** (Acid Mine Drainage – AMD) ορίζεται το αποτέλεσμα της οξείδωσης των θειούχων μεταλλευτικών απορριμμάτων που προκύπτουν, όταν αυτά εκτίθενται στη συνδυασμένη δράση του νερού και του οξυγόνου (αέρα) στην επιφάνεια της γης, καθώς υπό συνθήκες απουσίας οξυγόνου και νερού τα θειούχα ορυκτά είναι χημικά και βιολογικά σταθερές ενώσεις. Το φαινόμενο της όξινης απορροής μεταλλείων χαρακτηρίζεται από νερά με πολύ χαμηλό pH (1,5 - 3,5) και υψηλές συγκεντρώσεις ιόντων βαρέων μετάλλων και θειικών ανιόντων, τα οποία υποβαθμίζουν μεγάλες εκτάσεις εδαφών και ρυπαίνουν τα επιφανειακά και υπόγεια υδατικά συστήματα.

Τα νερά μεταλλείων χαρακτηρίζονται από υψηλές συγκεντρώσεις σε τοξικά και βαρέα μέταλλα, ενώ τις περισσότερες φορές παρουσιάζουν χαμηλές τιμές pH. Περιλαμβάνουν νερά που απορρέουν από (Δ. Καλιαμπάκος, 1996):

- Υπόγειες στοές μεταλλείων
- Επιφανειακές εκσκαφές μεταλλείων
- Χώρους απόθεσης μεταλλευτικών απορριμμάτων, όπως σωροί στείρων και χώροι απόθεσης τελμάτων εμπλουτισμού
- Χώρους προσωρινής ή μόνιμης απόθεσης συμπυκνωμάτων εμπλουτισμού.

Σε καθεμία από τις άνω περιπτώσεις, οι υδάτινες απορροές μπορεί να μολυνθούν με διαλυμένα τοξικά και βαρέα μέταλλα δημιουργώντας προβλήματα στην ποιότητα των επιφανειακών αλλά και των υπόγειων υδάτων. Η μεταφορά της όξινης απορροής μέσω των υδατικών συστημάτων συχνά μπορεί να φτάσει χιλιάδες χιλιόμετρα μακριά από την πηγή εάν δεν ληφθούν εγκαίρως τα κατάλληλα μέτρα αντιμετώπισης, φαινόμενο που παρατηρείται σε πολλά ποτάμια και ρέματα σε παγκόσμιο βεληνεκές (Duruibe, J. O. et al., 2007).

Η γενική σύνθεση της ΟΑΜ ποικίλει σε μεγάλο βαθμό από το ένα μεταλλείο στο άλλο, διότι επηρεάζεται από διάφορους παράγοντες, όπως (Ron Fuge Ron Fuge et al., 1994):

- Ο τύπος του θειούχου ορυκτού που ευθύνεται για τη δημιουργία της OAM,
- Η διαθεσιμότητα σε O₂,
- Το pH,
- Η θερμοκρασία,
- Η αλκαλικότητα,
- Το μέγεθος της επιφάνειας που είναι εκτεθειμένη σε εξωτερικές ατμοσφαιρικές συνθήκες,
- Η παρουσία και ο τύπος των βακτηρίων.

Παρά τις διαφοροποιήσεις που υπάρχουν και διαμορφώνονται σύμφωνα με τους παραπάνω παράγοντες, η γενική σύνθεση της OAM αποτυπώνεται στον Πίνακα 2.1.

*Πίνακας 2.1: Χημική σύνθεση της OAM
(Paine, 1987)*

Παράμετροι	Τιμές
pH	1.4 – 6.2
CaCO ₃	0 - 50.000 mg/L
Fe	1 - 10.000 mg/L
Al	1 – 2.000 mg/L
Mn	1 - 50 mg/L
Zn	1 – 50 mg/L
SO ₄ ⁻	1- 25.000 mg/L
TSS	5 - 3.000 mg/L
Ρυθμός ροής	57 – 157 l/s

2.1 Δημιουργία της OAM

Οι βασικοί παράγοντες που συντελούν στη δημιουργία του φαινομένου της OAM είναι ο τύπος των θειούχων ορυκτών, η παρουσία οξυγόνου, το οποίο λειτουργεί ως

οξειδωτικό μέσο, και νερού, η ποιότητα αλλά και η ποσότητα των αλκαλικών μετάλλων που βρίσκονται στα απόβλητα των μεταλλευτικών δραστηριοτήτων (N. Kuyucak, 2002). Ο όξινος χαρακτήρας της απορροής που προκύπτει, εξαρτάται από το ισοζύγιο των περιεχόμενων ορυκτών που παράγουν οξύτητα (θειούχα) σε σχέση με τα αλκαλικά (ανθρακικά) τα οποία την καταναλώνουν. Επομένως, σχηματισμοί πλούσιοι σε θειούχα ορυκτά και φτωχοί σε αλκαλικά αναμένεται να παράγουν όξινη απορροή.

Όξινη απορροή είναι πιθανό να προκληθεί και από φυσικά αίτια όταν μεγάλες εμφανίσεις θειούχων ορυκτών έρθουν σε επαφή με το οξυγόνο και το νερό. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται «Όξινη Απορροή Πετρωμάτων (ΟΑΠ)» (Acid Rock Drainage – ARD). Η δράση και τα αποτελέσματα της ΟΑΠ είναι πολύ πιο ήπια και αντιμετωπίζονται ευκολότερα σε σύγκριση με αυτά της ΟΑΜ, λόγω της μειωμένης περιεκτικότητας σε ορυκτά του θείου στα μητρικά πετρώματα σε αντίθεση με την αυξημένη περιεκτικότητα θειούχων στα απορρίμματα των μεταλλείων.

Η εμφάνιση της ΟΑ ευνοείται ή και επιταχύνεται από το γεγονός ότι το μητρικό πέτρωμα στο οποίο βρίσκονται τα θειούχα ορυκτά, έχει εξορυχθεί από την αρχική του θέση και είναι κατακερματισμένο ή και κονιορτοποιημένο και όχι σε συμπαγή μορφή (όπως στην αρχική του θέση), είναι εκτεθειμένο στα ατμοσφαιρικά κατακρημνίσματα. Ο τρόπος διάθεσης και η φύση του υλικού επιτρέπει σε μεγαλύτερο όγκο ορυκτών του θείου να έρθει σε επαφή με το νερό, αυξάνοντας την πιθανότητα εμπλουτισμού του διαλύματος με μέταλλα (Brick, 1998). Αντίθετα στο φυσικό του περιβάλλον, η διαδικασία κατά την οποία το πέτρωμα εκτίθεται σε οξειδωτικές συνθήκες και απελευθερώνει θειικά ανιόντα είναι πολύ αργή (DeLuca, 1997).

Το ενδεχόμενο να προκληθεί το φαινόμενο της ΟΑΜ από την εκμετάλλευση ενός μεταλλείου, εξαρτάται από πολλούς παράγοντες. Οι Ferguson και Erickson εντόπισαν πρωτογενείς, δευτερογενείς και τριτογενείς παράγοντες που ελέγχουν την ΟΑΜ (Πίνακας 2.2). Οι πρωτογενείς παράγοντες περιλαμβάνουν την παραγωγή του οξέος (π.χ. αντιδράσεις οξειδωσης). Οι δευτερογενείς παράγοντες δρουν για τον έλεγχο των προϊόντων της αντίδρασης οξειδωσης (π.χ. αντιδράσεις με άλλα μέταλλα που καταναλώνουν οξύ). Οι δευτερογενείς παράγοντες μπορούν είτε να εξουδετερώσουν το οξύ είτε να αντιδράσουν με άλλα μέταλλα. Τέλος, οι τριτογενείς

παράγοντες, επηρεάζονται από τον τρόπο που εναποτίθενται τα παραγόμενα απορρίμματα (π.χ. σωροί, τέλματα κλπ.) και ελέγχουν την παραγωγή όξινης απορροής ως προς την περιεκτικότητα σε τοξικά στοιχεία, τη μετανάστευση καθώς και την κατανάλωση αυτής.

Οι πρωτογενείς παράγοντες της παραγωγής ΟΑΜ εξαρτώνται από τα θειούχα ορυκτά, το νερό, το οξυγόνο, την παρουσία τρισθενούς σιδήρου, τα βακτήρια που καταλύουν τις αντιδράσεις οξειδωσης. Οι οξειδωτικές αντιδράσεις είναι εξώθερμες, έτσι υπάρχει και παραγωγή θερμότητας. Ορισμένα θειούχα ορυκτά οξειδώνονται ευκολότερα (π.χ., σιδηροπυρίτης, μαρκασίτης, πυροτίτης κ.α.) και ως εκ τούτου, μπορεί να έχουν μεγαλύτερο αντίκτυπο επιταχύνοντας το μέγεθος και την εμφάνιση ΟΑΜ σε σύγκριση με άλλα μεταλλικά σουλφίδια. Επίσης, τα ιδιόμορφα ορυκτά (euhehdral, καλά σχηματισμένοι κρύσταλλοι, με σαφείς και ευθείες πλευρές που αντιστοιχούν στις έδρες του κρυστάλλου) έχουν μικρότερες εκτεθειμένες επιφάνειες από τα αλλοτριόμορφα (anhedral, ξενομορφικοί κρύσταλλοι με ακανόνιστες πλευρές). Όσο καλύτερα είναι σχηματισμένοι οι κρύσταλλοι των ορυκτών, τόσο πιο δύσκολα υφίστανται διάβρωση και οξείδωση, διότι οι αλλοτριόμορφοι κρύσταλλοι παρουσιάζουν έντονη μικρορωγμάτωση, είναι πιο ευαίσθητοι στις κλιματικές μεταβολές και επιτρέπουν τη διείσδυση του νερού εντός των ρωγμών.

Τόσο το νερό, όσο και το οξυγόνο είναι απαραίτητα για τη δημιουργία της ΟΑΜ. Το νερό χρησιμεύει ως αντιδραστήριο και ως μέσο για την δράση των αερόβιων βακτηρίων στη διαδικασία της οξείδωσης, επίσης, μέσω του νερού μεταφέρονται τα προϊόντα οξείδωσης. Όταν το εμπλουτισμένο νερό της όξινης απορροής, έρθει σε επαφή με ανθρακικά πετρώματα που περιέχουν σιδηροπυρίτη (FeS_2), τότε η οξείδωση είναι ραγδαία, ενώ παράλληλα λαμβάνουν χώρα και αντιδράσεις εξουδετέρωσης λόγω της αντίδρασης του όξινου νερού με τα ανθρακικά πετρώματα. Το αν θα συνεχιστεί η παραγωγή οξέος μετά από αυτές τις αντιδράσεις, εξαρτάται από το αν η αλκαλικότητα επαρκεί ώστε να εξουδετερωθεί το σύνολο της παραγόμενης όξινης απορροής.

Οι αντιδράσεις οξείδωσης επιταχύνονται ή επιβραδύνονται από τις διακυμάνσεις της στάθμης του νερού και την αύξηση της θερμοκρασίας. Η αντίδραση οξείδωσης είναι εξώθερμη, με δυνατότητα παραγωγής μεγάλης ποσότητας θερμότητας. Κατά την

οξειδωση, η θερμότητα που παράγεται μεταφέρεται στο υλικό διαμέσου του πορώδους του.

Οι δευτερογενείς παράγοντες ενεργούν είτε για την εξουδετέρωση του οξέος που παράγεται από την οξειδωση των σουλφιδίων ή προκαλώντας κινητοποίηση μεταλλικών ιόντων μέσω του υπολειμματικού οξέος. Όταν το όξινο νερό αντιδρά με τα ανθρακικά πετρώματα, η όξινη απορροή περιορίζεται σημαντικά. Η αλκαλικότητα είναι το μέτρο της ικανότητας του νερού να δρα ως βάση και να εξουδετερώνει μια ορισμένη ποσότητα υδρογονοκατιόντων, δηλαδή, είναι η ικανότητα του νερού να εξουδετερώνει οξέα (οι τιμές της αλκαλικότητας δίνονται σε mg CaCO₃/l). Αυτό οφείλεται στην παρουσία στο νερό ιόντων HCO₃⁻·OH⁻ κλπ., τα οποία αντιδρούν για την εξουδετέρωση των ιόντων υδρογόνου. Τα πιο κοινά εξουδετερωτικά ορυκτά είναι ο ασβεστίτης και ο δολομίτης. Προϊόντα από την αντίδραση οξειδωσης (ιόντα υδρογόνου, μεταλλικά ιόντα κ.λπ.) μπορούν επίσης να αντιδράσουν με άλλα μη εξουδετερωτικά συστατικά. Πιθανές αντιδράσεις περιλαμβάνουν ανταλλαγή ιόντων σε σωματίδια αργίλου, καθίζηση γύψου και διάλυση άλλων ορυκτών, η οποία ενισχύει το ρυπαντικό φορτίο της όξινης απορροής. Παραδείγματα μετάλλων που εμφανίζονται στο διαλυμένο φορτίο περιλαμβάνουν αλουμίνιο, μαγγάνιο, χαλκό, μόλυβδο, ψευδάργυρο και άλλα (Ferguson and Erickson 1988). Αν η αλκαλικότητα δεν επαρκεί για να εξουδετερωθεί όλη η ποσότητα της όξινης απορροής, παραμένει υπολειμματικό οξύ, το οποίο καθώς έρχεται σε επαφή με τα περιβάλλοντα πετρώματα, τα οξειδώνει και προκαλεί κινητοποίηση μεταλλικών ιόντων και βαρέων μετάλλων (τα βαρέα μέταλλα ενεργοποιούνται σε χαμηλά pH).

Οι τριτογενείς παράγοντες που επηρεάζουν την OAM είναι τα φυσικά χαρακτηριστικά του υλικού που οξειδώνεται, ο τρόπος εκκίνησης της οξειδωσης, τα εξουδετερωτικά υλικά που συμμετέχουν στις αντιδράσεις και το υδρογεωλογικό καθεστώς της περιοχής. Τα χαρακτηριστικά του υλικού, όπως το μέγεθος των σωματιδίων, η διαπερατότητα και οι καιρικές συνθήκες που επικρατούν, είναι σημαντικές παράμετροι για το δυναμικό παραγωγής οξέος. Το μέγεθος των σωματιδίων αποτελεί θεμελιώδη παράγοντα, καθώς επηρεάζει την επιφάνεια που εκτίθεται σε καιρικές συνθήκες και κατ' επέκταση την οξειδωση. Όσον αφορά το μέγεθος των θειούχων ορυκτών και την ομοιογενή κατανομή τους, η μέση διάμετρος σωματιδίων

στο περιβάλλον των αποβλήτων είναι συνήθως μεγαλύτερη από 20 cm (Nicholson, 2004, Robertson A., 1996).

Το μέγεθος των σωματιδίων είναι αντιστρόφως ανάλογο με την επιφάνεια. Όσο λεπτότερο σωματιδιακά σε μέγεθος και μεγαλύτερο εμβαδόν επιφάνειας καταλαμβάνουν τα θειούχα ορυκτά, ο ρυθμός της οξειδωσης γίνεται μεγαλύτερος. Πολύ χονδροειδές υλικό κόκκων, εκθέτει λιγότερη επιφάνεια αλλά μπορεί να επιτρέψει στον αέρα και το νερό να διεισδύσουν βαθύτερα στη μονάδα, εκθέτοντας περισσότερο υλικό στην οξειδωση και τελικά παράγοντας περισσότερο οξύ. Η κυκλοφορία του αέρα σε χονδροειδές υλικό υποβοηθείται από τον άνεμο και τις μεταβολές στη βαρομετρική πίεση. Αντιθέτως, το λεπτόκοκκο υλικό μπορεί να επιβραδύνει τον αέρα και το πολύ λεπτό υλικό μπορεί να περιορίσει τη ροή του νερού. Ωστόσο, οι λεπτότεροι και ομοιογενείς κόκκοι από τη μία πλευρά εκθέτουν μεγαλύτερη επιφάνεια σε οξειδωση, ενώ από την άλλη διευκολύνουν τη διαδικασία της εξουδετέρωσης καθώς επιτρέπουν στα αλκαλικά υλικά να έρχονται σε επαφή με το οξύ που παράγεται από την οξειδωση των θειούχων ορυκτών..

Οι σχέσεις μεταξύ μεγέθους σωματιδίων, εμβαδού επιφανείας και οξειδωσης παίζουν εξέχοντα ρόλο στη δημιουργία του φαινομένου της όξινης απορροής, αλλά και στην επιλογή μεθόδων πρόληψης και αντιμετώπισής της. Η διάβρωση των εκτεθειμένων στις ατμοσφαιρικές συνθήκες πετρωμάτων σε συνδυασμό με την ανομοιομορφία της κοκκομετρικής σύνθεσης των σωρών των απορριμμάτων εξόρυξης, ευνοεί και επιταχύνει την εκδήλωση του φαινομένου της όξινης απορροής. Συνεπώς, η ΟΑΜ λαμβάνει δράση σε ένα δυναμικά εξελισσόμενο και πολυπαραγοντικό σύστημα (Ferguson and Erickson, 1988).

Η υδρολογία της περιοχής που περιβάλλει ένα μεταλλείο, διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στην παραγωγή, καθώς και στη διασπορά της ΟΑΜ. Όταν τα απορρίμματα του μεταλλείου βρίσκονται κάτω από τον υδροφόρο ορίζοντα (π.χ. lagoons), το οξυγόνο διαχέεται με αργούς ρυθμούς στο νερό και έτσι η παραγωγή οξέος επιβραδύνεται. Όταν τα απορρίμματα αποτίθενται πάνω από τον υδροφόρο ορίζοντα, η ροή νερού και οξυγόνου εντός της απόθεσης των απορριμμάτων μπορεί να αποτελέσει πηγή οξειδωσης (U.S. Environmental Protection Agency, 1994).

Οι κύκλοι διαβροχής και ξηρασίας επηρεάζουν την όξινη απορροή. Κατά την περίοδο των βροχοπτώσεων (περίοδος διαβροχής), τα όμβρια ύδατα κινούνται δια μέσου των απορριμμάτων, ενισχύοντας τις διαδικασίες οξείδωσης, προκαλώντας την έκπλυση των προϊόντων της οξείδωσης και τη μεταφορά αυτών, καθώς και άλλων λεπτόκκοκων υλικών που εμπεριέχονται στα απορρίμματα, εκτός του συστήματος. Κατά την ξηρή περίοδο, τα προϊόντα οξείδωσης τείνουν να συσσωρεύονται στο σύστημα και η ταχύτητα οξείδωσης μειώνεται. Η συσσώρευση ρύπων στο σύστημα είναι ανάλογη με το χρονικό διάστημα μεταξύ των κύκλων διαβροχής – ξηρασίας. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι ότι αν κατά την περίοδο ξηρασίας εξελιχθεί έντονη βροχόπτωση, το παρατηρούμενο ρυπαντικό φορτίο παρουσιάζει ραγδαία αύξηση αφού οι συσσωρευμένοι ρύποι εντός του συστήματος εκπλένονται από τη βροχή και διασπείρονται στην ευρύτερη περιοχή (Ferguson & Erickson 1988, Doerker 1993).

*Πίνακας 2.2: Πηγές της OAM
(G. Udayabhanu et al., 2010)*

Πρωτογενείς Πηγές	Δευτερογενείς Πηγές
Σωροί απορριμμάτων εξόρυξης	Επεξεργασία παραγόμενης ιλύος
Τέλματα εμπλουτισμού	Σπάσιμο πετρωμάτων
Υπόγειες στοές και ανοιχτές εκσκαφές	Υψηλές συγκεντρώσεις ρυπαντικών φορτίων εντός των αποθέσεων απορριμμάτων
Νερά μεταλλείων	Αποθέματα μεταλλευμάτων
Διαρροές δεξαμενών/λιμνών/τάφρων που χρησιμοποιούνται για την αποκατάσταση της OAM	Διαρροές που προκύπτουν από τις διαδικασίες επεξεργασίας του μεταλλεύματος
Κατασκευή δρόμων, φραγμάτων κ.λπ. με χρήση ορυκτών που προκαλούν OAM	Υπερχείλιση (λόγω έντονων βροχοπτώσεων) των δεξαμενών που χρησιμοποιούνται για τη συλλογή της OAM (“Emergency ponds”)

Εκτός από τους παραπάνω παράγοντες, τα φυσικά χαρακτηριστικά της περιοχής εξόρυξης (λιθολογία και υδρολογικοί παράγοντες) παίζουν σημαντικό ρόλο στη δημιουργία της OAM. Η λιθολογία της περιοχής και ο τύπος των πετρωμάτων

επηρεάζει την ποιότητα των αποβλήτων των μεταλλείων και τις συνθήκες αποστράγγισης. Τα φυσικά χαρακτηριστικά των πετρωμάτων, όπως, το πορώδες, η διαπερατότητα (ή υδροπερατότητα) μπορούν να εμποδίσουν ή να ενισχύσουν τη διαδικασία της χημικής διάβρωσης. Επίσης, καταλυτικό ρόλο στη δημιουργία ή τον περιορισμό της ΟΑΜ μπορεί να έχουν οι προσμίξεις δευτερογενών ορυκτών και η περιεκτικότητα σε ιχνοστοιχεία (π.χ. παρουσία χρωμίου ως ιχνοστοιχείου, εντός των ανθρακικών πετρωμάτων λόγω της ύπαρξης υπερβασικών πετρωμάτων στην ευρύτερη περιοχή).

Οι υδρολογικές συνθήκες έχουν κρίσιμο ρόλο στον προσδιορισμό της ποιότητας της αποστράγγισης. Τα προϊόντα της οξείδωσης των πυριτικών ορυκτών, είναι ελεύθερα οξέα και ευδιάλυτα όξινα άλατα. Στις περιπτώσεις που η υγρασία είναι περιορισμένη, τα προϊόντα αυτά παραμένουν εγκλωβισμένα στο έδαφος. Αν όμως υπάρχει υπερβολική υγρασία, τα προϊόντα διαλύονται και μεταφέρονται με το νερό που κινείται μέσα στο υλικό. Η χημική σύνθεση των εκροών των υπόγειων υδάτων, μπορεί να ποικίλει ανάλογα με τον βαθμό έκπλυσης και τον ρυθμό κατακρήμνισης. Επιπλέον, η ύπαρξη ενός υδάτινου ταμιευτήρα επηρεάζει την ποιότητα της αποστράγγισης. Οι υψομετρικές διαφορές που προκύπτουν από τις εποχιακές μεταβολές (περίοδοι βροχοπτώσεων και περίοδοι ξήρανσης) ενισχύουν την οξείδωση και την επακόλουθη έκπλυση των παραγόμενων προϊόντων.

2.1.1 Διεργασίες δημιουργίας της ΟΑΜ

Γενικά, η δημιουργία του φαινομένου της ΟΑΜ είναι το αποτέλεσμα μιας περίπλοκης σειράς χημικών αντιδράσεων που οδηγούν είτε στην παραγωγή είτε στην εξουδετέρωση της εν λόγω οξύτητας (Κ. Κορνίτσας, Α. Ξενίδης, 2001).

2.1.1.1 Παραγωγή οξύτητας

Η οξείδωση των θειούχων ορυκτών που περιέχονται στα μεταλλεύματα (Πίνακας 2.3) και στα στερεά απόβλητα λόγω της συνδυασμένης δράσης οξυγόνου και νερού, έχει ως αποτέλεσμα την **παραγωγή θειϊκού οξέος** με άμεση συνέπεια την αύξηση της οξύτητας της απορροής μεταλλείων.

Η οξείδωση των θειούχων μεταλλευμάτων λαμβάνει χώρα μέσω μιας σειράς εξώθερμων αντιδράσεων που περιλαμβάνουν άμεσους, έμμεσους και βακτηριακά

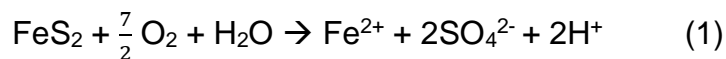
ελεγχόμενους μηχανισμούς. Κατά τις αντιδράσεις παράγεται θερμότητα που μπορεί να φτάσει ακόμα και τους 80°C. Μερικές αντιδράσεις οξειδωσης έχουν ως αποτέλεσμα την παραγωγή οξύτητας, ενώ άλλες προκαλούν διαλυτοποίηση και κινητοποίηση των βαρέων μετάλλων (Κ. Κομνίτσας, Α. Ξενίδης, 2001). Οι άμεσοι μηχανισμοί προκαλούν αντιδράσεις μέσω των οποίων παράγεται οξύτητα, διαλυτοποιώντας και κινητοποιώντας τα βαρέα μέταλλα, κυρίως λόγω της μείωσης του pH που προκαλείται από την παραγόμενη οξύτητα.

Πίνακας 2.3: Θειούχα ορυκτά που ευθύνονται για την ΟΑΜ
(Ferguson and Erickson 1988)

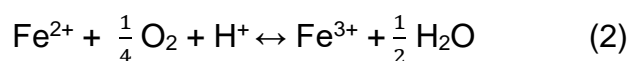
Θειούχα ορυκτά	Χημικός Τύπος
Σιδηροπυρίτης	FeS ₂
Πυρροτίτης	Fe _x S _x
Χαλκοσίτης	Cu ₂ S
Κοβελίνης	CuS
Χαλκοπυρίτης	CuFeS ₂
Αρσενοπυρίτης	FeAsS ₂
Μολυβδαινίτης	MoS ₂
Γαληνίτης	PbS
Μιλλερίτης	NiS
Σφαλερίτης	ZnS

Αξίζει να σημειωθεί ότι σε pH 5-6, ο χαλκός (Cu²⁺) καταβυθίζεται ως Cu(OH)₂ παράγοντας οξύτητα, ενώ ο μόλυβδος (Pb) καταβυθίζεται ως αδιάλυτη ένωση PbSO₄. Ιόντα όπως ο ψευδάργυρος (Zn²⁺) και το νικέλιο (Ni²⁺) παρουσιάζουν υψηλή κινητικότητα σε περιοχές με pH 4.5-7, ενώ σε πιο χαμηλά pH δεν παρουσιάζουν έντονη υδρόλυση, εμπλουτίζουν όμως την όξινη απορροή με βαρέα μέταλλα (Κ. Κομνίτσας, Α. Ξενίδης, 2001).

Το κύριο θειούχο ορυκτό που σχετίζεται με την ΟΑΜ είναι ο σιδηροπυρίτης, με την οξειδωση του οποίου παράγονται μεγαλύτερες ποσότητες όξινης απορροής σε σύγκριση με άλλα ορυκτά. Σε συνδυασμό με άλλα θειούχα ορυκτά ή / και σουλφίδια, ο σιδηροπυρίτης μπορεί να προκαλέσει πραγματικά προβλήματα. Ο σιδηροπυρίτης, ως θειούχο ορυκτό, βρίσκεται τόσο σε ορυχεία, όσο και σε μεταλλεία. Ένα από τα βασικά χαρακτηριστικά του σιδηροπυρίτη είναι ότι οξειδώνεται ευκολότερα και παράγει περισσότερο οξύ από οποιοδήποτε άλλο ορυκτό (Brick, 1998). Οι επιφανειακές ατέλειες της κρυσταλλικής δομής του σιδηροπυρίτη παίζουν κυρίαρχο ρόλο στην οξειδωσή του η οποία ξεκινά μέσα σε λίγα λεπτά από την έκθεσή του σε ατμοσφαιρικές συνθήκες (O₂, H₂O) παράγοντας οξύτητα αλλά και δευτερογενή προϊόντα, όπως οξυ-υδροξείδια του σιδήρου και θειικά ανιόντα, σύμφωνα με την αντίδραση (1) (Kendelewicz et al., 2004).



Εάν το δυναμικό οξειδωσης διατηρηθεί σε υψηλές τιμές και το διαλυμένο οξυγόνο στο νερό επαρκεί, τότε τα δισθενή ιόντα σιδήρου (Fe²⁺) οξειδώνονται σε τρισθενή (Fe³⁺), καταναλώνοντας μέρος των παραχθέντων υδρογονοκατιόντων από την προηγούμενη αντίδραση. Αυτή η αντίδραση είναι καθοριστική για όλη την αλληλουχία των αντιδράσεων της οξειδωσης και δίνεται σύμφωνα με την σχέση (2) (Kendelewicz et al. 2004). Με τυχόν παρουσία του βακτηριακού είδους «*thiobacillus ferrooxidans*», η αντίδραση αυτή επιταχύνεται σε μεγάλο βαθμό.

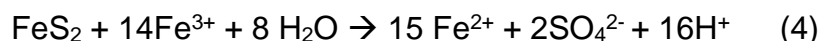


Το τρίτο στάδιο περιλαμβάνει υδρόλυση Fe³⁺ για την παραγωγή του στερεού υδροξειδίου του σιδήρου και την απελευθέρωση επιπρόσθετης οξύτητας. Αυτό το βήμα εξαρτάται από το pH. Με pH μικρότερο από 3.5, το στερεό ορυκτό δεν σχηματίζεται και ο Fe³⁺ παραμένει στο διάλυμα. Όταν το pH είναι πάνω 2.5-3.5 σχηματίζεται ίζημα Fe(OH)₃ (αναφέρεται και ως "yellow boy"), σύμφωνα με την αντίδραση (3) (Egiebor & Oni, 2007).

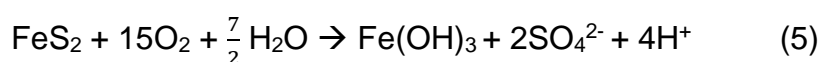


Καθώς η οξύτητα αυξάνεται, η αντίδραση επαναλαμβάνεται, επειδή ο Fe³⁺ παραμένει στο διάλυμα και λόγω της ύπαρξης σιδηροπυρίτη σε συνδυασμό με το νερό,

λαμβάνει χώρα η παρακάτω αντίδραση κατά την οποία απελευθερώνεται Fe^{2+} και οξύτητα, όπως προκύπτει από την αντίδραση (4) (Lottermoser, 2010).



Η παραγωγή οξέος μπορεί να παρασταθεί με ένα συνδυασμό των παραπάνω αντιδράσεων, οι οποίες λαμβάνουν χώρα έως ότου εξαντληθεί η παροχή Fe^{3+} και σιδηροπυρίτη. Η συνολική ακολουθία των αντιδράσεων που παράγουν οξύτητα δίνεται στη σχέση (5) (Nordstrom & Southam, 1997):



(Σιδηροπυρίτης + Οξυγόνο + Νερό \rightarrow “Yellow boy” + Θειικό οξύ)

Οι παραπάνω αντιδράσεις προϋποθέτουν ότι το ορυκτό που οξειδώνεται είναι ο σιδηροπυρίτης και το οξειδωτικό μέσο είναι το διαλυμένο οξυγόνο (O_2).

Εκτός από τον σιδηροπυρίτη, μπορούν να οξειδωθούν προκαλώντας ΟΑΜ και άλλα ορυκτά (Πίνακας 2.4).

Πίνακας 2.4: Αντιδράσεις οξείδωσης ορυκτών που προκαλούν ΟΑΜ, πλην του σιδηροπυρίτη (Κ.Α.Natarajan, 2013)

Μέταλλο	Αντίδραση Οξείδωσης
Σφαλερίτης	$\text{ZnS} + 2\text{O}_2 \leftrightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$
Γαληνίτης	$\text{PbS} + 2\text{O}_2 \leftrightarrow \text{Pb}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$
Μιλλερίτης	$\text{NiS} + 2\text{O}_2 \leftrightarrow \text{Ni}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$
Χαλκοπυρίτης	$\text{CuFeS}_2 + 4\text{O}_2 \leftrightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{Fe}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$
Κοβελίνης	$\text{CuS} + 2\text{O}_2 \leftrightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$

Ο αρσеноπυρίτης οξειδώνεται άμεσα ή έμμεσα. Όταν βρίσκεται σε πεντασθενή του μορφή, θεωρείται ως μη διασπώμενο. Η οξείδωσή ορυκτών As (π.χ. αρσеноπυρίτη), σε χαμηλά pH, οδηγεί στον σχηματισμό τρισθενούς As, εν αιωρήσει στο διάλυμα. Η καταβύθιση αρσενικού σιδήρου λαμβάνει χώρα σε $\text{pH} > 3$ υπό μορφή $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ή βασικού αρσενικινού σιδήρου. Καταβύθιση αρσενικικών ενώσεων μπορεί να γίνει και με προσθήκη ιόντων ασβεστίου (Κ. Κομνίτσας, Α. Ξενίδης, 2001).

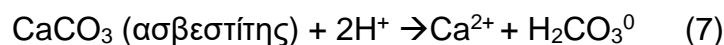
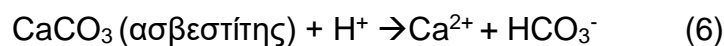
2.1.1.2 Εξουδετέρωση της παραγόμενης οξύτητας

Όταν το νερό των μεταλλείων έχει pH μεγαλύτερο από 4.5, δηλαδή είναι πιο αλκαλικό από αυτό της όξινης απορροής, μπορεί να προκληθεί εξουδετέρωσή της (Hedin et al., 1994). Η αλκαλικότητα των φυσικών υδάτων οφείλεται κυρίως στην παρουσία αλάτων ασθενών οξέων, όπως το βορικό, πυριτικά άλατα, αμμωνία, φωσφορικά, καθώς και οι οργανικές βάσεις από τη φυσική οργανική ύλη. Οι ισχυρές βάσεις μπορούν επίσης να συμμετέχουν όσον αφορά τα βιομηχανικά ύδατα (δηλ. OH^- , CO_3^{2-} και HCO_3^-). Κυρίως όμως, η αλκαλικότητα προέρχεται σε μεγαλύτερο βαθμό από την αποσάθρωση των ανθρακικών ορυκτών γι' αυτό και αναφέρεται σε mg/L CaCO_3 .

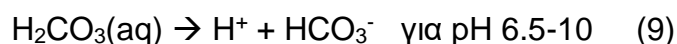
Τα ανθρακικά ορυκτά (ασβεστίτης, αραγωνίτης, δολομίτης, μαγνησίτης), καθώς και τα αλουμινοπυριτικά (ολιβίνης, πυρόξενος, μαρμαρυγίας, μίκα) μπορούν να καταναλώσουν την παραγόμενη οξύτητα. Τα παραπάνω αλκαλικά ορυκτά απαντώνται συχνά μαζί με θειούχα. Συνεπώς, όταν υπάρχει παραγωγή όξινων διαλυμάτων, λόγω της εξαλλοίωσης των θειούχων ορυκτών, καθώς έρχονται σε επαφή με τα αλκαλικά πετρώματα αντιδρούν, προκαλώντας το φαινόμενο της εξουδετέρωσης.

Οι αντιδράσεις εξουδετέρωσης οδηγούν στην καταβύθιση γύψου, υδροξειδίων των μετάλλων, όπως $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$ και $\text{Cd}(\text{OH})_2$, καθώς και οξυυδροξειδίων, FeOOH , βασικών θειικών ενώσεων όπως ιαροσίτες και αρσενικικών αλάτων.

Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν μέρος στις διεργασίες της εξουδετέρωσης είναι της μορφής (Pulles et al., 1996):



Η παραγωγή ιόντων HCO_3^- και CO_3^{2-} εξαρτάται από το pH. Σε $\text{pH} < 6.5$ παράγεται διοξείδιο του άνθρακα (CO_2), ενώ για $\text{pH} 6.5-10$ έχουμε παραγωγή HCO_3^- (διτανθρακικό οξύ). Οι αντιδράσεις διάσπασης φαίνονται στις παρακάτω σχέσεις (Κ. Κομνίτσας, Α. Ξενίδης, 2001):



Με συνδυασμό των αντιδράσεων (6), (7), (8) και (9), θα προκύψουν οι παρακάτω ολοκληρωμένες αντιδράσεις (Κ. Κομνίτσας, Α. Ξενίδης, 2001):



Κατά τη διάρκεια των αντιδράσεων αυτών, και με την αύξηση του pH, τα βαρέα μέταλλα καταβυθίζονται ως υδροξειδία παράγοντας οξύτητα.

Η πρωταρχική πηγή αλκαλικότητας στο νερό είναι το διαλυμένο ανθρακικό νάτριο, το οποίο μπορεί να υπάρχει με τη μορφή διττανθρακικού (NaHCO_3) ή ανθρακικού νατρίου (Na_2CO_3) (Hedin et al., 1994). Όταν το νερό περιέχει αλκαλικά ιόντα, η σύγκριση των δύο καθορίζει εάν το νερό είναι καθαρά αλκαλικό (αλκαλικότητα μεγαλύτερη από την οξύτητα) ή καθαρά όξινο (οξύτητα μεγαλύτερη από την αλκαλικότητα) (Hedin et al., 1994). Το καθαρά αλκαλικό νερό περιέχει αρκετά αλκαλικά ιόντα ώστε να εξουδετερώσει την ενεργό οξύτητα που οφείλεται στην παρουσία H^+ που προέρχεται από τη διάσπαση ασθενών και ισχυρών οξέων, κυρίως όμως του ανθρακικού οξέος. Ωστόσο, εάν το μεταλλείο περιέχει περισσότερα ορυκτά που παράγουν οξέα από τα αλκαλικά υλικά, τα αλκαλικά υλικά τελικά θα εξαντληθούν και η οξύτητα του νερού θα αυξηθεί (Durkin and Herrmann, 1996). Αυτή η διαδικασία μπορεί να διαρκέσει για εβδομάδες, μήνες ή αιώνες έως ότου τα ορυκτά οξειδωθούν πλήρως και το πέτρωμα επανέλθει σε ισορροπία (Durkin and Herrmann, 1996). Σε αυτό το σημείο, το νερό θα ανακτήσει ένα πιο ουδέτερο pH.

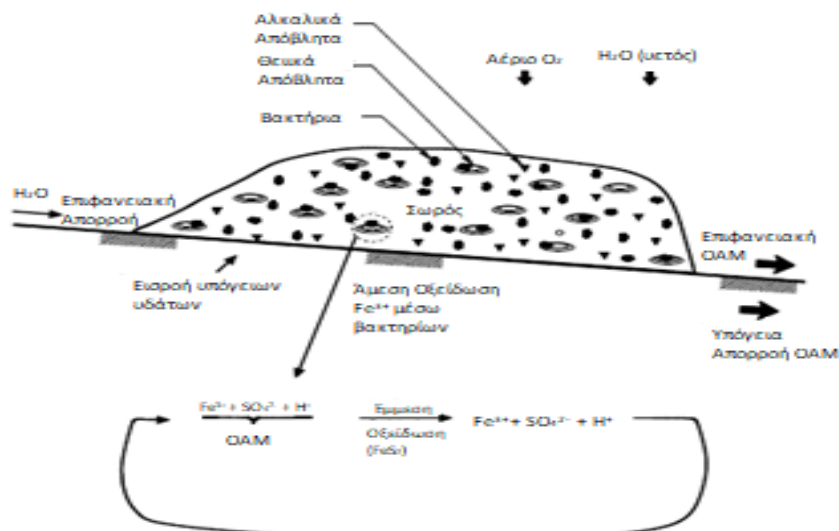
Οι αντιδράσεις εξουδετέρωσης προκαλούν καταβύθιση γύψου, υδροξειδίων των μετάλλων, οξυυδροξειδίων και άλλων ενώσεων. Εάν η ικανότητα ενός υλικού (δυναμικό εξουδετέρωσης) να εξουδετερώνει την παραγόμενη οξύτητα είναι μεγαλύτερη από την αντίστοιχη της παραγωγής της, τότε η προκαλούμενη απορροή θα είναι αλκαλική ή ουδέτερη (John J. Metesh, 1998). Πάντως, θεωρείται πιθανόν, ακόμη και στην περίπτωση αυτή, να παράγεται τοπικά όξινη απορροή από κάποια τμήματα ενός αποβλήτου ή στείρου εκμετάλλευσης, στα οποία υπερτερούν οι θειούχες ενώσεις.

2.2 Ο ρόλος των βακτηρίων

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, ο ρυθμός της οξειδωση επηρεάζεται από μεταβλητές όπως είναι η θερμοκρασία, το pH, η κατανομή και η επιφάνεια των θειούχων και των αλκαλικών ορυκτών εντός του σωρού που σχηματίζουν τα απόβλητα και η επιφάνεια των αποτιθέμενων αποβλήτων. Δεδομένου ότι τα βακτήρια διαδραματίζουν καταλυτικό ρόλο, η θερμοκρασία και το pH εμφανίζονται να είναι οι καθοριστικοί παράγοντες για την ανάπτυξη μικροβίων στον περιβάλλοντα χώρο των αποβλήτων των μεταλλείων.

Οι μικροοργανισμοί, κυρίως βακτηρίδια είναι αυτόχθονες στο περιβάλλον της ΟΑΜ. Αυτοί οι μικροοργανισμοί παίζουν σημαντικό ρόλο στην άμεση και έμμεση οξειδωση ορυκτών θείου (π.χ. πυρίτης, πυρροτίτης). Η ταχύτητα των αντιδράσεων που οδηγούν στην οξειδωση των θειούχων μεταλλευμάτων μπορεί να αυξηθεί με παρουσία ορισμένων βακτηρίων. Οι έννοιες της παραγωγής ΟΑΜ και η βακτηριακή οξειδωση του πυρίτη μέσω άμεσων και έμμεσων οδών φαίνεται στο Σχήμα 2.1.

Έχει αναφερθεί ότι ένας αριθμός βακτηρίων που είναι οξυδόφιλα ή ανθεκτικά σε όξινα συνθήκες και σχετίζονται με τη διαμεσολάβηση της παραγωγής οξέος από θειούχα ορυκτά σε επίπεδα pH κάτω από 4. Οι περισσότεροι από αυτούς τους μικροοργανισμούς είναι αρνητικά κατά Γκραμ (τα Gram αρνητικά βακτήρια έχουν αρκετά σύνθετο κυτταρικό τοίχωμα. Συγκεκριμένα στα βακτήρια αυτά υπάρχει ένα στρώμα πεπτιδογλυκάνης που περιβάλλει την κυτταρική μεμβράνη, το οποίο με τη σειρά του περιβάλλεται από μια δεύτερη κυτταρική μεμβράνη, την εξωτερική μεμβράνη), αυτοτροφικά μεσόφιλα και χημειολιθοτροφικά, εμφανίζοντας υψηλή ανοχή σε διάφορα ιόντα μετάλλων και σε μερικά ανιόντα όπως το αρσενικό. Η δράση των βακτηρίων επιταχύνει την οξειδωση του σιδηροπυρίτη και των άλλων σουλφιδίων, παράγοντας έτσι θειικό οξύ που περιέχει σίδηρο και άλλα διαλυμένα μεταλλικά ιόντα. Η οξειδωση των θειούχων εξαιτίας βιολογικών παραγόντων είναι σημαντική και θα μπορούσε να καθορίσει τον ρυθμό παραγωγής ΟΑΜ.



Σχήμα 2.1. Παραγωγή OAM και βακτηριακή οξείδωση του FeS₂ μέσω άμεσων και έμμεσων οδών (N. Kuyucak, 2002)

Τα βακτήρια που σχετίζονται με την παραγωγή όξινης απορροής, είναι τα εξής (N. Kuyucak, 2002):

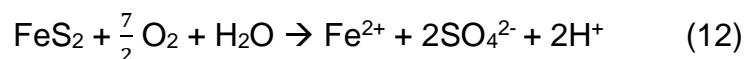
- **Thiobacillus**, εκτός του Thiobacillus ferrooxidans, δεν είναι ικανά να οξειδώσουν σιδηρούχες ενώσεις, όμως μπορούν να οξειδώσουν Fe²⁺, S⁰, σουλφίδια μετάλλων όπως και άλλες ανόργανες ενώσεις του θείου σε θειικό οξύ (H₂SO₄), είναι συνήθως μεσόφιλα (αναπτύσσονται σε θερμοκρασίες 25°C - 35°C).
- **Thiobacillus Ferrooxidans**, είναι ο πλέον τεκμηριωμένος μικροοργανισμός που έχει καταλυτικό ρόλο στην παραγωγή της OAM. Μπορεί να οξειδώσει στοιχειακό S⁰ και θειούχο S προς θειικά ιόντα, αλλά δεν μπορεί να οξειδώσει ιόντα Fe²⁺. Έχει αποδειχθεί ότι αυξάνει τον ρυθμό αντίδρασης μετατροπής σιδήρου από παράγοντα εκατοντάδων, σε παράγοντα εκατομμύριων φορών.
- **Thiobacillus Thiooxidans**, είναι το πιο ανθεκτικό σε πολύ όξινες συνθήκες, με ανάπτυξη που εμφανίζεται σε pH 0.5 - 4.
- **Thiobacillus Denitrificans**, μπορεί να χρησιμοποιήσει νιτρικό άλας ως τελικό δέκτη ηλεκτρονίων για την οξείδωση του, και μπορεί να καταναλώσει νιτρικά (NO₃⁻) ή νιτρώδη (NO₂⁻) για παραγωγή αέριου αζώτου (N₂). Δρα σε επίπεδα pH 6.0 – 8.0.

- **Thiobacillus Novellus**, είναι ένας χημειολιθιοετερότροφος μικροοργανισμός, ικανός να αναπτύσσεται σε ανόργανα και οργανικά υποστρώματα.
- **Leptospirillum**, ομοίως με βακτήρια Thiobacillus, είναι επίσης αρνητικά κατά gram, μεσοπυριτικά, οξυόφιλα και αυτότροφα, είναι ενεργά σε περιοχές pH 1.4-4 και θερμοκρασίας 5–35 °C, ενώ ως βέλτιστες συνθήκες ανάπτυξής τους θεωρούνται περιοχές pH πλησίον του 2 και θερμοκρασίας 30–35°C. Συνυπάρχει με το είδος Thiobacillus Ferrooxidans. Αν και το Leptospirillum ferrooxidans δεν μπορεί να οξειδώσει θειούχες ενώσεις, όπως και τα αντίστοιχα Thiobacillus, είναι σε θέση να οξειδώνει ενώσεις δισθενούς σιδήρου (Fe²⁺) σε όξινο περιβάλλοντα, με θερμοκρασία άνω των 20°C.
- **Sulfolobus sp.** και **Sulfobacillus sp.** είναι θερμοφιλικά βακτήρια, ικανά να οξειδώσουν τόσο το θειούχες όσο και σιδηρούχες ενώσεις. Αυτά τα βακτήρια μπορούν να αναπτυχθούν σε επίπεδα pH 1 - 3 και σε θερμοκρασίες 50°C - 90°C.

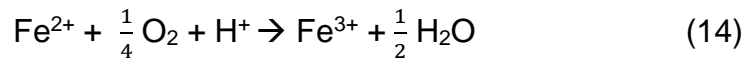
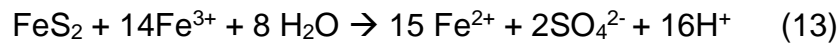
Σε ορισμένες περιπτώσεις που η βακτηριακή επιτάχυνση είναι σημαντική, υπάρχουν επιπλέον παράγοντες οι οποίοι καθορίζουν τη βακτηριακή δραστηριότητα και την παραγωγή οξέων, όπως η βιολογική δραστηριότητα ενεργοποίησης, η πυκνότητα του πληθυσμού των βακτηρίων και ο ρυθμός αύξησης του πληθυσμού, που εξαρτάται από τη θερμοκρασία, το pH, την παρουσία θρεπτικών συστατικών (π.χ. συγκέντρωση νιτρικού άλατος, συγκέντρωση καλίου, αμμωνιακή συγκέντρωση, συγκέντρωση φωσφόρου, περιεκτικότητα σε διοξείδιο του άνθρακα και συγκεντρώσεις οποιωνδήποτε βακτηριακών αναστολέων, π.χ. ορισμένα ιχνοστοιχεία, μύκητες που καταναλώνουν τα θρεπτικά συστατικά που έχουν ανάγκη τα βακτήρια).

Σύμφωνα με τον N. Kuyucak (2002), κατά την οξείδωση των θειούχου ορυκτών του σιδήρου, τα βακτήρια έχουν καταλυτικό ρόλο στην παραγωγή οξέος λόγω της ικανότητάς του να επιταχύνει την ταχύτητα της οξείδωσης σιδήρου και θείου, με αποτέλεσμα να οδηγεί στην παραγωγή θειικού οξέος, όπως φαίνεται στην αντίδραση (12):

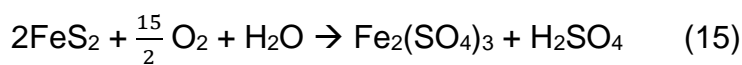
Bacteria



Ο έμμεσος μηχανισμός λαμβάνει χώρα με τη δράση Fe^{3+} που παράγεται από βακτηριακή οξειδωση σύμφωνα με την ακολουθία αντιδράσεων (13) και (14):



Η συνολική αντίδραση μπορεί να αποτυπωθεί ως εξής:



Ο άμεσος μηχανισμός οξειδωσης FeS_2 είναι σημαντικός και η κυρίαρχη οδός περιλαμβάνει την έμμεση βακτηριακή οξειδωση των διαθέσιμων Fe^{2+} σε Fe^{3+} , η οποία με τη σειρά της οξειδώνει το FeS_2 για να παράγει περαιτέρω Fe^{2+} και οξύτητα σε μια κυκλική διαδικασία.

Η οξείδωση των θειούχων, λόγω βιολογικών παραγόντων, μπορεί να λάβει χώρα σε pH 1.5 - 8, με παρουσία ουδετερόφιλων και οξειδόφιλων μικροοργανισμών. Η σειρά βακτηρίων που αναπτύσσεται, έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση του pH από ουδέτερο σε όξινο. Η βακτηριακή δράση μπορεί να σχετίζεται και με άλλες παραμέτρους, όπως το Eh, η θερμοκρασία, οι συγκεντρώσεις μεταλλικών ιόντων και τα επίπεδα οξυγόνου. Σε pH πάνω από 4.5, το *Thiobacillus Ferroxidans* αυξάνει την αρχική οξείδωση, κάτω από pH 4.5, συνεχίζει την οξείδωση του Fe^{2+} . Κάτω από pH περίπου 2.5 περίπου, η δραστηριότητα του Fe^{3+} είναι σημαντική και οδηγεί σε κύκλο σταθερής κατάστασης μεταξύ της οξείδωσης του και της βακτηριακής οξείδωσης του Fe^{2+} . Αυτά τα οξύφιλα βακτήρια αντλούν ενέργεια για τις μεταβολικές διεργασίες του από την οξείδωση ενώσεων θείου και σιδήρου και χρησιμοποιούν το CO_2 ως πηγή άνθρακα (N. Kuyucak, 2002).

2.3 Στάδια δημιουργίας και μετανάστευσης της OAM

Η έννοια της OAM αναφέρεται σε διαλύματα, τα οποία μεταναστεύουν από την πηγή παραγωγής τους και στην πορεία τους συμμετέχουν σε ένα σημαντικό αριθμό

αντιδράσεων με το περιβάλλον οικοσύστημα. Ένα από τα αποτελέσματα, που προκαλούνται κατά τη διαδρομή των διαλυμάτων αυτών, είναι η αύξηση του pH εξαιτίας της αραίωσής τους, η οποία οφείλεται στην ανάμιξη των όξινων διαλυμάτων με επιφανειακά και υπόγεια νερά ή σε αντιδράσεις εξουδετέρωσης, που λαμβάνουν χώρα, όταν η όξινη απορροή έλθει σε επαφή με αλκαλικά πετρώματα.

Τα όξινα διαλύματα, τα οποία παράγονται στο μικροπεριβάλλον των κόκκων των θειούχων ορυκτών, σύντομα αρχίζουν να μεταναστεύουν. Βασικά, η έννοια της OAM αναφέρεται σε διαλύματα, τα οποία μεταναστεύουν από την πηγή παραγωγής τους και στην πορεία τους συμμετέχουν σε ένα σημαντικό αριθμό αντιδράσεων με το περιβάλλον οικοσύστημα. Ένα από τα αποτελέσματα, που προκαλούνται κατά τη διαδρομή των διαλυμάτων αυτών, είναι η αύξηση του pH εξαιτίας της αραίωσής τους, η οποία οφείλεται στην ανάμιξη με επιφανειακά και υπόγεια νερά ή σε αντιδράσεις εξουδετέρωσης, που λαμβάνουν χώρα, όταν η όξινη απορροή έλθει σε επαφή με αλκαλικά πετρώματα. Εάν η αλκαλικότητα του συστήματος είναι σημαντική, τότε λαμβάνει χώρα καταβύθιση βαρέων μετάλλων υπό μορφή είτε ανθρακικών ενώσεων ή πιο συχνά, υπό μορφή υδροξειδίων, τα οποία προσδίδουν και το ερυθρό κεραμιδί και ενίοτε κιτρινωπό χρώμα στα ιζήματα. Τα προϊόντα καταβύθισης αποτίθενται είτε κατά μήκος της διαδρομής των διαλυμάτων, είτε μεταφέρονται ως εν διαλύσει στερεά προσδίδοντας χρώση τόσο στα διαλύματα όσο και στα τοιχώματα των οδών μεταφοράς.

Κατά μήκος των οδών μεταφοράς των διαλυμάτων της OAM παρατηρούνται τα κάτωθι φαινόμενα:

- Προσρόφηση ιόντων βαρέων μετάλλων στην επιφάνεια των κόκκων διαφόρων αργιλικών ορυκτών των εδαφών και υδροξειδίων του σιδήρου ή γιαιοσιτών, που παράγονται επί τόπου κατά την εξουδετέρωση των διαλυμάτων της OAM.
- Αντιδράσεις ιοντοεναλλαγής.
- Συμπλοκοποίηση των μετάλλων με οργανικές ενώσεις των εδαφών.
- Καταβύθιση αδιάλυτων θειούχων ενώσεων, όταν τα ελεύθερα ιόντα των διαλυμάτων έλθουν σε επαφή με ιόντα S^{2-} , τα οποία παράγονται από τη δράση θειοαναγωγικών βακτηρίων σε αναγωγικές συνθήκες.

• Τέλος, τα όξινα διαλύματα, τα οποία παράγονται στους πόρους των αποβλήτων, μπορούν να μεταναστεύσουν προς την επιφάνεια εξαιτίας της ύπαρξης τριχοειδών φαινομένων. Στην περίπτωση εξάτμισης του νερού λαμβάνει χώρα καταβύθιση των περιεχομένων αλάτων στην επιφάνεια των αποβλήτων (υδροξείδια σιδήρου, ιαροσίτης, αλουμίτης, γύψος κ.λπ.).

Όταν το φαινόμενο της δημιουργίας ΟΑΜ ξεκινήσει, είναι πολύ δύσκολο να ανασταλεί. Οι μηχανισμοί που λαμβάνουν χώρα για τη δημιουργία της ΟΑΜ, αποτελούνται από τρία στάδια (Κ. Κομνίτσας, Α. Ξενίδης, 2001):

1^ο Στάδιο: Κατά τη διάρκεια του πρώτου σταδίου, εκτελούνται οι αντιδράσεις οξειδωσης του σιδηροπυρίτη και των ορυκτών που περιέχουν δισθενή σίδηρο (Fe^{2+}). Αρχικά το pH είναι περίπου 7 και συνεχώς μειώνεται, μέχρι να φτάσει σε τιμές 4.5-5. Για τιμές pH 4.5-7, παρατηρείται καταβύθιση υδροξειδίων του σιδήρου, διότι ο τρισθενής σίδηρος (Fe^{3+}) παραμένει αδιάλυτος. Στην περίπτωση που τα περιβάλλοντα πετρώματα είναι αλκαλικά, λαμβάνουν μέρος αντιδράσεις εξουδετέρωσης, κατά τις οποίες έχουμε κατανάλωση του παραγόμενου οξέος. Όταν ελαχιστοποιηθεί η περιεχόμενη αλκαλικότητα, το pH αρχίζει να μειώνεται. Ο ρυθμός μείωσης του pH επιβραδύνεται από τη μεγάλη μείωση της ταχύτητας της αντίδρασης.

2^ο Στάδιο: Κατά το τέλος του πρώτου σταδίου, η οξειδωση του δισθενούς σιδήρου (Fe^{2+}) επιβραδύνεται. Οι τιμές του pH κυμαίνονται από 4.5 έως 2.5, σ αυτές τις τιμές pH ενεργοποιούνται οι βακτηριακοί μικροοργανισμοί (κυρίως τα βακτήρια *Thiobacillus ferrooxidans*) και επιταχύνεται η οξειδωση του σιδηροπυρίτη. Για pH 2.5-3 η αυξημένη διαλυτότητα του Fe^{3+} μειώνει τον ρυθμό καταβύθισης υδροξειδίων, με αποτέλεσμα να αυξάνεται η ενεργότητα του Fe^{3+} στο διάλυμα και να επιταχύνεται η ταχύτητα των αντιδράσεων έμμεσης οξειδωσης.

3^ο Στάδιο: Αποτελεί το βραδύτερο στάδιο της αντίδρασης οξειδωσης του σιδηροπυρίτη. Οι τιμές του pH μεταβάλλονται από 2.5 έως 1. Κατά τη διάρκεια του τρίτου σταδίου ολοκληρώνονται οι αντιδράσεις καταβύθισης, αφού ο τρισθενής σίδηρος (Fe^{3+}) βρίσκεται σε διαλυτή μορφή. Ο Fe^{3+} αποτελεί το οξειδωτικό μέσο και συντελεί στην οξειδωση και άλλων ορυκτών του θείου (χαλκοσίτης, σφαλερίτης, γαληνίτης κλπ.). Κατά την οξειδωση των θειούχων ορυκτών, απελευθερώνονται ιόντα βαρέων μετάλλων. Το αποτέλεσμα του τρίτου σταδίου είναι η δημιουργία πολύ

όξινων διαλυμάτων, τα οποία περιέχουν υψηλές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων και θεϊκών ιόντων, μεγάλη οξύτητα και υψηλό λόγο συγκεντρώσεων $\frac{Fe^{3+}}{Fe^{2+}}$.

2.4 Περιβαλλοντικές επιπτώσεις της ΟΑΜ

Η ΟΑΜ είναι ένας ιδιαίτερα σημαντικός ρύπος, αρχίζει να εξελίσσεται κινητικά μετά από παρέλευση κάποιου χρονικού διαστήματος το οποίο αποκαλείται περίοδος επώασης (incubation period) και συνεχίζεται ακόμη και μετά την παύση λειτουργίας του μεταλλείου, γεγονός επικίνδυνο για τους έμβιους οργανισμούς και πολύ επιβλαβές για το περιβάλλον. Το όξινο μεταλλοφόρο νερό είναι υπεύθυνο για τη διάβρωση των εγκαταστάσεων και του εξοπλισμού των μεταλλείων, αλλά και για τη ρύπανση του επιφανειακού και υπόγειου περιβάλλοντος, επηρεάζοντας έτσι την οικολογία της περιοχής. Η αυθαίρετη εναπόθεση των μεταλλευτικών αποβλήτων οδηγεί σε μια δυσανάλογη επιβάρυνση της εκάστοτε περιοχής με τοξικά απόβλητα και βαρέα μέταλλα. Κατά την κατεργασία και εμπλουτισμό του μεταλλεύματος, τα στοιχεία αυτά συσσωρεύονται και αθροίζονται στις περιοχές των τελμάτων. Η σύσταση των θειούχων ορυκτών αλάτων και οι διάφορες φυσικοχημικές διεργασίες (διάβρωση, οξειδωση κτλ) εντείνουν την όξινη απορροή βαρέων μετάλλων προς τον υδάτινο αποδέκτη (Arikas K. et. al., 2001).

Η ΟΑΜ αποτελεί σοβαρή απειλή στην υγεία των ανθρώπων και στα οικολογικά συστήματα, διότι περιέχει ρύπους βαρέων μετάλλων που δεν είναι βιοαποικοδομήσιμοι και τείνουν να συσσωρεύεται σε ζωντανούς οργανισμούς προκαλώντας διάφορες ασθένειες και διαταραχές (βλ. Κεφ. 1.2). Το χαμηλό pH της αποστράγγισης των ορυχείων αυξάνει τη διαλυτότητα των βαρέων μετάλλων στο νερό και η υψηλή συγκέντρωσή τους προκαλεί τοξικολογικές επιπτώσεις στα υδάτινα οικοσυστήματα. Η οξεία έκθεση σε υψηλή συγκέντρωση μετάλλων μπορεί να σκοτώσει άμεσα έναν οργανισμό, ενώ η μακροχρόνια έκθεση σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις, συμβάλει στην αύξηση της θνησιμότητας ή και άλλων αρνητικών παραγόντων όπως οι ανασταλτικοί παράγοντες για την ανάπτυξη των παιδιών, τα χαμηλότερα ποσοστά αναπαραγωγής, παραμορφώσεις και βλάβες, κλπ.

Η ΟΑΜ έχει επίσης άμεσες επιπτώσεις στα ψάρια προκαλώντας διάφορες ψυχοσωματικές διαταραχές. Η υψηλή οξύτητα μπορεί να επηρεάσει αρνητικά τους

ρυθμούς ανάπτυξης και αναπαραγωγής των ψαριών. Οι κύριες αιτίες θανάτου ψαριών σε όξινα νερά είναι η απώλεια ιόντων νατρίου από το αίμα. Η λιγότερη διαθεσιμότητα οξυγόνου στα κύτταρα και στους ιστούς οδηγεί σε ανοξία και θάνατο καθώς το όξινο νερό αυξάνει τη διαπερατότητα των βρόγχων των ψαριών στο νερό, επηρεάζοντας αρνητικά τη λειτουργία τους. Εκτός από τις χημικές επιδράσεις της ΟΑΜ, μπορεί επίσης να εμφανιστούν φυσικές επιδράσεις, όπως αυξημένη θολότητα από τη διάβρωση του εδάφους, συσσώρευση άνθρακα και έκπλυση του υποστρώματος του ρεύματος από τις καταβυθισμένες μεταλλικές ενώσεις. Η κατακρήμνιση υδροξειδίων του σιδήρου μπορεί να οδηγήσει στη δημιουργία σιδηρούχας στρώσης στον πυθμένα του υδροφορέα, να πληρώσει πορώδες ή τις ρωγμές των πετρωμάτων και να καταστήσει το υπόστρωμα ασταθές και ακατάλληλο για τους βενθονικούς οργανισμούς. Ίχνη μετάλλων, όπως ψευδάργυρος, κάδμιο και χαλκός που μπορεί επίσης να υπάρχουν στην ΟΑΜ είναι ιδιαίτερα τοξικά.

Τα αποτελέσματα της ΟΑΜ αφορούν τόσο στο άμεσο φυσικό περιβάλλον (π.χ. αλλοίωση του τοπίου, ρύπανση, καταστροφή της χλωρίδας και της πανίδας, κτλ.) όσο και εν δυνάμει στην υγεία των κατοίκων που διαβιούν στις εγγύς περιοχές. Η διασπορά βαρέων μετάλλων και άλλων επικίνδυνων χημικών ουσιών αποτελεί μια διαρκή απειλή για τους πληθυσμούς που εκτίθενται μέσω του πόσιμου νερού ή της διατροφής.

Παραδείγματα ρύπανσης από αδρανείς μεταλλευτικές δραστηριότητες έχουν καταγραφεί σε παγκόσμιο επίπεδο (Del Rio et al. 2002, Kim et al. 2005, Liu et al. 2005, Loreda et al. 2006). Για παράδειγμα, από μεταλλεία μολύβδου-ψευδαργύρου προκλήθηκε ρύπανση του πόσιμου νερού σε περιοχές της Κορέας και της Βολιβίας, με καταγραφή υψηλής έκθεσης του πληθυσμού σε αρσενικό και άλλα τοξικά στοιχεία (Liu et al. 2006, Miller et al. 2008). Στην Κίνα και την Ταϊλάνδη παρατηρήθηκε ρύπανση αγροτικών προϊόντων και καλλιεργειών με μόλυβδο, κάδμιο και ψευδάργυρο, πράγμα που επιβεβαιώθηκε με επιδημιολογικές μελέτες που διεξήχθησαν στους κάτοικους αυτών των περιοχών (Yang et al. 2004, Simmons et al. 2005). Σε μελέτες ασθενών στην Πορτογαλία διαπιστώθηκε συσχέτιση της αυξημένης συγκέντρωσης βαρέων μετάλλων στο αίμα κατοίκων που ζούσαν κοντά σε περιοχές όπου στο παρελθόν είχε αναπτυχθεί μεταλλευτική δραστηριότητα (Pereira et al. 2004, Mayan et al. 2006). Στις Φιλιππίνες το 27.9% των κατοίκων μιας περιοχής παρουσίασε υψηλές τιμές υδραργύρου στο αίμα, μέσω ερευνών που

πραγματοποιήθηκαν, οι άνθρωποι αυτοί είχαν εργαστεί στο τοπικό μεταλλείο (Maramba et al. 2006). Συμπερασματικά, η μακροχρόνια πρόσληψη ακόμα και μικρών δόσεων βαρέων μετάλλων που προέρχονται από την ΟΑΜ, μπορεί να προκαλέσει σοβαρές και μη αναστρέψιμες βλάβες στον οργανισμό. Τα βαρέα μέταλλα μπορεί να μεταφερθούν σε φυτά και ζώα μέσω της τροφικής αλυσίδας και να καταλήξουν τελικά στον άνθρωπο-καταναλωτή (Lopez Alonso et al. 2003, Yang et al. 2004, Li et al. 2006).

Στην περίπτωση που η όξινη απορροή εισέρχεται στον υδροφόρο ορίζοντα, τότε λαμβάνει μεγάλη έκταση και προσβάλλει κι άλλες περιοχές. Όσο απομακρυνόμαστε από την πηγή, η ΟΑΜ διαχέεται και σταδιακά εξαφανίζεται. Η ΟΑΜ επηρεάζει τόσο την ποιότητα των υπόγειων υδάτων, όσο και των επιφανειακών. Εάν τα μεταλλεία παραγωγής ΟΑΜ βρίσκονται σε διαπερατό σχηματισμό, τότε νερό με χαμηλό pH (όξινη απορροή) διεισδύει στους υδροφορείς και εξαπλώνεται σε εκτεταμένη περιοχή μέσω της κίνησης των υπόγειων υδάτων, μέσω διάφορων τρόπων (π.χ. μέσω πηγαδιών, γεωτρήσεων κ.λπ.) τα επιβαρυμένα ύδατα έρχονται σε επαφή και καταναλώνονται από τον άνθρωπο. Συνήθως, η διασπορά των τοξικών στοιχείων στις παρακείμενες καλλιεργήσιμες εκτάσεις είναι μεγάλη και εκτείνεται σε ακτίνα πολλών χιλιομέτρων. Η συγκέντρωση των βαρέων μετάλλων στα εδάφη των καλλιεργειών σε σχέση με την απόσταση από τα μεταλλεία συχνά είναι σε σειρά: κάδμιο > μόλυβδος > ψευδάργυρος > αρσενικό, γεγονός που υποδηλώνει ότι το κάδμιο έχει ισχυρή μεταναστευτική ικανότητα λόγω της δυναμικής μεταφοράς της ρύπανσης μέσω του αέρα, της σκόνης και του αρδευτικού συστήματος ποτίσματος των καλλιεργειών. Η μεταφορά τοξικών στοιχείων από το έδαφος μέσω του ριζικού συστήματος στον καρπό των φυτών εξαρτάται τόσο από το είδος της καλλιέργειας, όσο και από τη μέση συγκέντρωση των εν λόγω στοιχείων στο υπέδαφος (Arikas, K. et. al., 2001).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΤΡΟΠΟΙ ΑΝΤΙΜΕΤΩΠΙΣΗΣ ΤΗΣ ΟΑΜ

3.1 Πρόβλεψη γένεσης της ΟΑΜ

Ήδη από τα αρχικά στάδια, στη φάση σχεδιασμού μιας εξορυκτικής μονάδας, ο φορέας εκμετάλλευσης χρειάζεται να αξιολογήσει την πιθανότητα όπως από τις εργασίες προκληθεί ΟΑΜ και να συνυπολογίσει στο συνολικό κόστος της κατασκευής, το κόστος πρόληψης και αντιμετώπισής της. Κατά τη διάρκεια της ζωής ενός μεταλλείου πρέπει να χρησιμοποιούνται τα διαθέσιμα επιστημονικά μέσα για την πρόβλεψη της συμπεριφοράς όλων των υλικών τα οποία εξορύσσονται, εκτίθενται στην ατμόσφαιρα και γενικότερα υφίστανται διαταραχή με κάθε τρόπο εξαιτίας της επίδρασης διαφόρων φυσικοχημικών παραγόντων τόσο κατά το παρόν όσο και στο μέλλον (Aljoe W.W. et al., 1991). Αυτά τα χαρακτηριστικά της περιβαλλοντικής συμπεριφοράς των μεταλλευμάτων μπορούν να οδηγήσουν στην πρόβλεψη του βαθμού εκχύλισης διαφόρων βαρέων μετάλλων και της πιθανότητας δημιουργίας ΟΑΜ (Κ. Κορνίτσας, Α. Ξενίδης, 2001).

Για την εκτίμηση της πιθανότητας παραγωγής οξέως και την αξιολόγηση του δυναμικού του, η ερευνητική ομάδα σχεδιάζει ένα πλάνο αντιπροσωπευτικής δειγματοληψίας, κατάλληλα προσαρμοσμένο στις ιδιαιτερότητες του χώρου και της μεταλλοφορίας. Η προσέγγιση αυτή επενδύει σε δοκιμές πρόβλεψης δημιουργίας ΟΑΜ ήδη από τα αρχικά στάδια της δραστηριότητας ενός μεταλλείου και πριν αυτή εμφανισθεί. Αυτό οδηγεί, σε περίπτωση θετικών δοκιμών, αφενός με στο να αναμένουμε την εμφάνισή της, αφετέρου δε να έχουμε ήδη επεξεργασθεί τα σχέδια αντιμετώπισής της. Η ολοκληρωμένη προσέγγιση οδηγεί σε εξοικονόμηση πόρων και σε ελαχιστοποίηση των επιπτώσεων της δημιουργίας της στο περιβάλλον. Η δειγματοληψία και ο έλεγχος πρέπει να επαναλαμβάνονται σε όλη τη διάρκεια λειτουργίας αλλά και μεταφροντίδας ενός μεταλλείου και να αξιολογούνται τα αποτελέσματα ως προς το δυναμικό παραγωγής οξέος και των μεθόδων αδρανοποίησής του.

Τα τυπικά βήματα για την πρόβλεψη του δυναμικού σχηματισμού οξέος, παρατίθενται παρακάτω (California Mining Association 1991, British Columbia AMD Task Force 1989):

1. Χαρακτηρισμός των γεωλογικών σχηματισμών και των ορυκτολογικών δεδομένων της περιοχής εξόρυξης. Λεπτομερής περιγραφή της γεωλογίας και της ορυκτολογίας με έμφαση στη μεταλλοφόρο παραγέννεση της περιοχής.
2. Ανάπτυξη ενός σχεδίου δειγματοληψίας κατάλληλα προσαρμοσμένου στις γεωλογικές και μεταλλογενετικές συνθήκες της περιοχής μελέτης (Lapakko 1988, 1990a).
3. Επιλογή στατικών ή κινητικών δοκιμών προκειμένου να γίνει αξιολόγηση της δυνατότητας εμφάνισης OAM.
4. Αξιολόγηση κριτηρίων δειγματοληψίας και πραγματοποίηση πρόσθετων κινητικών δοκιμών εφόσον απαιτείται.
5. Ανάπτυξη κατάλληλου κινητικού μοντέλου.
6. Με βάση τα αποτελέσματα των παραπάνω διαδικασιών, το σύνολο των γεωλογικών σχηματισμών που σχετίζονται με την μεταλλοφορία, ταξινομούνται με κριτήριο τις οξειδωτικές τους ιδιότητες και την πιθανότητα παραγωγής OAM.

3.1.1 Δειγματοληψία

Η επιλογή των δειγμάτων είναι καθοριστικής σημασίας για την εκτίμηση δημιουργίας ή μη OAM. Ο στόχος της δοκιμής (“testing rock material”) είναι να επιτρέψει την ταξινόμηση και τον προγραμματισμό της διάθεσης των αποβλήτων με βάση την προβλεπόμενη ποιότητα αποστράγγισης από αυτό το υλικό. Τα δείγματα πρέπει να επιλέγονται κατάλληλα ώστε να είναι αντιπροσωπευτικά και του τύπου και του όγκου των απορριμμάτων. Το πότε πρέπει να γίνει η συλλογή δείγματος για το test είναι εξίσου σημαντικό θέμα. Οι ερευνητές συμφωνούν ότι η δειγματοληψία και οι δοκιμές πρέπει να είναι ταυτόχρονες με την αξιολόγηση των πόρων, ήδη από τα πρώτα στάδια σχεδιασμού ενός μεταλλείου (Lapakko 1990a, British Columbia AMD Task Force 1989). Οι τεχνικές δειγματοληψίας που χρησιμοποιούνται για την αξιολόγηση των ανακτήσιμων ορυκτών πόρων (δείγματα ανάλυσης) είναι παρόμοιες με εκείνες που απαιτούνται για την πρόβλεψη του δυναμικού παραγωγής οξέος. Οι ενεργές δραστηριότητες εξόρυξης για τις οποίες δεν πραγματοποιήθηκαν προγνωστικές δοκιμές πριν από την εξόρυξη δεν έχουν το πλεονέκτημα του σχεδιασμού διεπαφής.

Ωστόσο, τα μεταλλεία μπορούν ακόμα να χρησιμοποιούν αυτά τα δείγματα και άλλες πληροφορίες που συλλέγονται για να προσδιορίσουν το δυναμικό παραγωγής οξέος.

Η συλλογή δειγμάτων για δοκιμές παραγωγής ΟΑΜ τόσο για ανενεργά, εν λειτουργία ή νέα μεταλλεία, θα πρέπει να λαμβάνει υπόψη τους γεωλογικούς και τους περιβαλλοντικούς παράγοντες της περιοχής. Οι γεωλογικοί παράγοντες για την επιλογή των δειγμάτων είναι κατά κύριο λόγο η καλή κατανόηση της τοπικής γεωλογίας και μεταλλοφορίας. Για να γίνουν γνωστοί αυτοί οι παράγοντες, λαμβάνονται πληροφορίες από την χαρτογράφηση της περιοχής, υδρογεωλογικές μελέτες, καρτότα γεωτρήσεων ή άλλες διαθέσιμες πηγές στην ευρύτερη περιοχή. Αυτές οι πληροφορίες είναι σημαντικές τόσο για το τον σχεδιασμό του προγράμματος δειγματοληψίας όσο και για την αξιοποίηση των αποτελεσμάτων των δοκιμών. Οι περιβαλλοντικοί παράγοντες περιλαμβάνουν τον εντοπισμό των πιθανών περιβαλλοντικών ρύπων στις μεταβολές που θα υποστούν οι γεωλογικοί σχηματισμοί, ως επακόλουθο της εξορυκτικής δραστηριότητας, αλλά και της έκθεσης των στείρων αποκάλυψης, των φτωχών σε μέταλλευμα απορριμμάτων εξόρυξης αλλά και των τελμάτων εμπλουτισμού στις μεταβολές των κλιματικών συνθηκών της περιοχής μελέτης. Η αξιοπιστία και η ακρίβεια των αποτελεσμάτων προϋποθέτει την ταυτόχρονη εφαρμογή ενός προτύπου ελέγχου/διασφάλισης της ποιότητας τόσο στο επίπεδο της δειγματοληψίας αλλά και στο επίπεδο της ανάλυσης των δειγμάτων. Σε ιδανικές συνθήκες το σύνολο των προαναφερθέντων διαδικασιών εντάσσεται ήδη από τα πρώτα στάδια στο σχεδιασμό της εκμετάλλευσης του ενός μεταλλείου πρόγραμμα διασφάλισης ποιότητας / ελέγχου ποιότητας με το σχέδιο λειτουργίας των μεταλλείων για τη συλλογή δειγμάτων και τον έλεγχο παραγωγής ΟΑΜ.

Οι παράγοντες που λαμβάνονται υπόψη σε ένα πρόγραμμα δειγματοληψίας για υπάρχοντα (ή μελλοντικά) μεταλλεία περιλαμβάνουν τη μέθοδο συλλογής δειγμάτων, το χρονικό διάστημα αποθήκευσης και το περιβάλλον αποθήκευσης των δειγμάτων, τη διαδικασία τυποποίησης αλλά και τις μεθόδους και τα πρότυπα δοκιμών και ανάλυσης που χρησιμοποιεί το εργαστήριο που θα υλοποιήσει τους προσδιορισμούς. Κάθε ένα από αυτά μπορεί να επηρεάσει τα φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά ενός δείγματος. Τα δείγματα που συλλέγονται από πυρήνες που εκτίθενται στο περιβάλλον μπορεί να μεταβληθούν φυσικά και/ή χημικά. Εάν συλλέγονται δείγματα από τον πυρήνα της γεώτρησης και δεν έχει γίνει χρήση

λιπαντικών μέσων, μπορεί να προκληθεί αλλοίωση των αποτελεσμάτων των αναλύσεων. Στα υπάρχοντα μεταλλεία, πρέπει να ληφθούν δείγματα απορριμμάτων σε διάφορα βάθη για να προσδιοριστεί εάν συμβαίνει οξείδωση των ορυκτών θειούχων. Η συλλογή δειγμάτων πετρωμάτων είναι δύσκολη λόγω της ποικιλομορφίας που υπάρχει σε αυτές τις περιπτώσεις (η δειγματοληψία ΔΕΝ πρέπει να γίνεται μετά από κάποια ασβέστωση ή λίπανση επειδή η επίδραση της προσθήκης ασβέστη κατά την άλεση μπορεί να μεταβάλει το pH και να αυξήσει την αλκαλικότητα).

Δεδομένου ότι μεμονωμένα δείγματα θα χρησιμοποιηθούν για τη δοκιμή και την ταξινόμηση μεγαλύτερων όγκων αποβλήτων, είναι σημαντικό να ληφθεί υπόψη ο τρόπος συλλογής αντιπροσωπευτικών δειγμάτων. Η δειγματοληψία σωρών είναι η δυσκολότερη δειγματοληπτική εργασία, ειδικά όταν το εξορυσσόμενο υλικό έχει υψηλή κοκκομετρική ανομοιογένεια. Έτσι, παρατηρούμε ότι τα χονδρομερέστερα και βαρύτερα τεμάχια του μεταφερόμενου υλικού εναποτίθενται στο κατώτερο μέρος του σωρού, ενώ τα μικρότερα και ελαφρύτερα προς την κορυφή. Λόγω της διαφοροποίησης αυτής είναι απαραίτητο στη δειγματοληψία ενός σωρού να λάβουμε υπόψη μας την κοκκομετρική σύσταση. Ο πιο συνηθισμένος τρόπος δειγματοληψίας ενός σωρού είναι η λήψη δειγμάτων από την επιφάνεια του σωρού ανά 2-5 μέτρα κατά μήκος μιας νοητής ελικοειδούς γραμμής η οποία αρχίζει από το βαθύτερο σημείο και τελειώνει στην κορυφή του σωρού. Όταν ο σωρός παρουσιάζει συσσωμάτωση, η δειγματοληψία είναι δυσκολότερη και γίνεται κυρίως με την τοποθέτηση αυλάκων (Vavelidis M. et al., 2007).

Η «σύνθετη» είναι μια συνήθης πρακτική που χρησιμοποιείται για τη δειγματοληψία μεγάλων όγκων υλικού. Συνήθως περιλαμβάνει δείγματα που προέρχονται από πυρήνες γεωτρήσεων που έχουν ανορυχθεί σε επιλεγμένα σημεία (British Columbia AMD Task Force 1990). Η σύνθετη δειγματοληψία τελμάτων μπορεί να είναι χρήσιμη ως πρώτη εκτίμηση για τον χαρακτηρισμό των τελμάτων και σε συνδυασμό με τη μελέτη για τις αλλοιώσεις που έχει υποστεί η λιθολογία της περιοχής που ενδιαφερόμαστε, μπορεί να βοηθήσει στην αποφυγή των προβλημάτων που προκαλούνται από τη μέθοδο των σύνθετων δειγμάτων (Schafer, 1993).

3.2 Μέθοδοι ελέγχου της ΟΑΜ

Η καλύτερη γραμμή άμυνας εναντίον της ΟΑΜ είναι να αποτραπεί η επαφή του υλικού που παράγει ΟΑΜ με το νερό και τον αέρα. Με την υπάρχουσα τεχνολογία, είναι σχεδόν αδύνατο να διακόψουμε την παραγωγή της ΟΑΜ αφού αρχίσουν οι αντιδράσεις δημιουργίας της. Όπως ήδη είναι γνωστό, το βασικό χαρακτηριστικό της ΟΑΜ είναι ότι τόσο οι χημικοί όσο και οι βακτηριακοί μηχανισμοί, που προκαλούν τη δημιουργία της είναι αυτοκαταλυόμενοι (δρουν και παράγουν ΟΑΜ χωρίς την χρήση εξωτερικού καταλύτη π.χ. νερό), αυτό έχει ως αποτέλεσμα ότι από την στιγμή που ξεκινάει η ΟΑΜ είναι σχεδόν αδύνατο να ανασταλεί η δράση της.

Στην περίπτωση που δεν μπορούμε να αποφύγουμε τη δημιουργία της, το κόστος για την αντιμετώπισή της, την αποκατάσταση του υδροφόρου ορίζοντα και την επεξεργασία της προκύπτουσας ιλύος είναι υψηλό. Για οικονομικούς αλλά και περιβαλλοντικούς λόγους, είναι σημαντικό να εφαρμοστούν μέθοδοι ελέγχου της ΟΑΜ.

Οι μέθοδοι ελέγχου της ΟΑΜ μπορούν να ταξινομηθούν σε τρεις κύριες κατηγορίες (Κ. Κομνίτσας, Α. Ξενίδης, 2001):

- α) **Πρωτογενείς** ή προληπτικές μέθοδοι, που στοχεύουν στην πρόληψη της δημιουργίας ΟΑΜ.
- β) **Δευτερογενείς** ή μέθοδοι απομόνωσης ή περιορισμού, που στοχεύουν στον περιορισμό της μετανάστευσης της ΟΑΜ προς το περιβάλλον.
- γ) **Τριτογενείς** ή κατασταλτικές ή διορθωτικές μέθοδοι επέμβασης, που στοχεύουν στη συλλογή και επεξεργασία της ΟΑΜ.

3.2.1 Προληπτικές μέθοδοι

Υπάρχει πληθώρα μεθόδων που αφορούν τον περιορισμό των περιβαλλοντικών επιπτώσεων της ΟΑΜ. Όλες οι μέθοδοι έχουν ως κοινό προσανατολισμό την εξάλειψη ενός ή περισσότερων από τα κύρια στοιχεία στα οποία οφείλεται η παραγωγή της, δηλαδή το οξυγόνο, το νερό και τα θειούχα ορυκτά. Γενικά, ως πιο αποτελεσματική μέθοδος πρόληψης είναι η επί τόπου αποκατάσταση (in situ) (N. Kuyucak, 2002).

Στη συνέχεια αναπτύσσονται οι μέθοδοι αναστολής των μηχανισμών δημιουργίας της ΟΑΜ (Κ. Κομνίτσας & Α. Ξενίδης, 2001).

A. **Εξάλειψη θειούχων** (Bussière et al., 1995, 1998): Αποτελεί μέθοδο που βρίσκει εφαρμογή κυρίως σε ενεργά μεταλλεία. Βασικός προσανατολισμός είναι η απομάκρυνση των θειούχων ορυκτών, με μεθόδους όπως είναι η επίπλευση και ο βαρυμετρικός διαχωρισμός, κατά τις οποίες τα σουλφίδια διαχωρίζονται από τα απορρίμματα. Σπανιότερα, η μέθοδος αυτή εφαρμόζεται σε σωρούς εγκαταλελειμμένων μεταλλείων.

B. **Φράγματα Οξυγόνου** (Aubertin et al 1997a): Είναι μέθοδος που προτιμάται όταν επικρατούν συνθήκες υψηλής υγρασίας και σε περιοχές όπου παρουσιάζουν συχνές βροχοπτώσεις. Στόχος της μεθόδου είναι η δημιουργία ενός φράγματος οξυγόνου μέσω της τοποθέτησης καλύμματος νερού ή ανύψωσης του υδροφόρου ορίζοντα, προκειμένου να δημιουργηθεί ένα τριχοειδούς μορφής φράγμα πάνω από τον χώρο διάθεσης των μεταλλευτικών απορριμμάτων. Αυτό επιτυγχάνεται είτε με τη δημιουργία μίας τεχνητής λίμνης στην οποία βυθίζονται τα στείρα απορρίμματα, είτε με την κατασκευή ενός αναχώματος για την συγκράτηση τόσο των αποβλήτων, όσο και του νερού στο οποίο βυθίζονται. Η τεχνική των φραγμάτων οξυγόνου στηρίζεται στο ότι ο συντελεστής διάχυσης οξυγόνου είναι 10.000 φορές μικρότερος στο νερό απ' ότι στον αέρα, συνεπώς όταν τα απορρίμματα βρίσκονται βυθισμένα στο νερό, μειώνεται ο ρυθμός διάχυσης του οξυγόνου και αναστέλλονται οι αντιδράσεις οξειδωσης των θειούχων ορυκτών. Παρόμοια μέθοδος με τα φράγματα οξυγόνου είναι η τεχνική υπερυψωμένου νερού που βασίζεται στο γεγονός ότι ο συντελεστής διάχυσης οξυγόνου είναι πολύ χαμηλός στα κορεσμένα (ή σχεδόν κορεσμένα) μέσα (Mbonimpa et al., 2003, Achib et al., 2004).

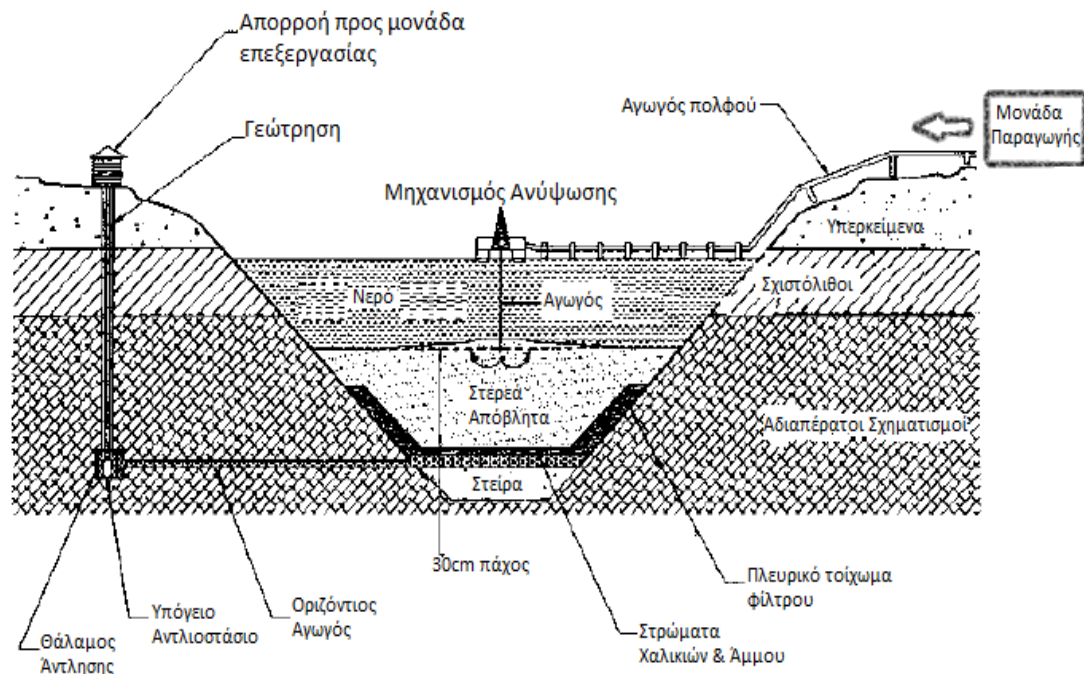
Το βασικό μειονέκτημα των συγκεκριμένων μεθόδων είναι ότι για να εφαρμοστούν, χρειάζονται μεγάλα υδατικά αποθέματα, καθιστώντας δύσκολη τη μακροχρόνια εφαρμογή τους.

Γ. **Κάλυψη νερού** (Kuyucak, 1998): Είναι παρόμοια τεχνική με τα φράγματα οξυγόνου, κατά την εφαρμογή της, τα στείρα υλικά της εκμετάλλευσης βυθίζονται σε νερό. Ο χώρος στον οποίο γίνεται η βύθιση είναι είτε τεχνητή λίμνη είτε φράγμα το

οποίο συγκρατεί τόσο τα απορρίμματα της εξόρυξης, όσο και το νερό στο οποίο βυθίζονται. Όπως και στα φράγματα οξυγόνου, η τεχνική της κάλυψης των απορριμμάτων με νερό, στηρίζεται στο γεγονός ότι το οξυγόνο διαχέεται 10.000 φορές πιο αργά στο νερό, συγκριτικά με τη διάχυσή του στον αέρα, έτσι ώστε να ανασταλεί η παραγωγή της OAM. Βέβαια, η συγκεκριμένη μέθοδος αποτελεί ένα πολύπλοκο και δυναμικό σύστημα, του οποίου η αποτελεσματικότητα εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, όπως, η διάβρωση και η επαναιώρηση των απορριμμάτων, η μετανάστευση οξυγόνου, η οξειδωση θειούχων μέσω αντιδράσεων με διαλυτό οξυγόνο (DO), η απελευθέρωση διαλυμένων μετάλλων και η ανταλλαγή νερού με το περιβάλλον. Οι προηγούμενοι παράγοντες, καθιστούν τα καλύμματα νερού ασταθή μέθοδο πρόληψης της OAM, καθώς επίσης δυσχεραίνουν την μακροχρόνια εφαρμογή τους. Παρά τις πιθανές αστοχίες που μπορεί να προκύψουν, τα καλύμματα νερού, βρίσκουν συχνά εφαρμογή λόγω του ότι είναι πολύ πιο οικονομικά από άλλες μεθόδους πρόληψης της OAM, όπως αυτή των στεγνών καλυμμάτων. Για να μειωθούν οι γεωτεχνικοί κίνδυνοι, πρέπει να υπάρχουν κατάλληλες συνθήκες σε σχέση με την υδρολογία, την τοπογραφία και την παρουσία πηγής νερού στην περιοχή για να μπορεί να εφαρμοστεί αποτελεσματικά η υδατική κάλυψη (Davé, 1992; St-Germain and Kuyucak, 1998). Παρόλα αυτά, ακόμα και αν πληρούνται όλα τα απαραίτητα που καθιστούν αποφυγής αστοχιών, μπορεί να εξακολουθήσει να υπάρχει απελευθέρωση ορισμένων μετάλλων στη στήλη νερού, με αποτέλεσμα ορισμένες συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων, όπως αυτές του μόλυβδου και του ψευδάργυρου, να ξεπερνούν τα επιτρεπόμενα όρια (Aubé et al., 1995). Συνεπώς, το νερό θα χρειαστεί επεξεργασία πριν απορριφθεί στο περιβάλλον. Η επεξεργασία του νερού συνήθως γίνεται με τη χρήση βιολογικών υλικών και την ανάπτυξη υδρόβιων φυτών in situ («Βιολογικά υποστηριζόμενο κάλυμμα νερού»).

Σύμφωνα με πλήθος ερευνών (St-Germain and Kuyucak, 1998; Beckett et al., 1998; St-Germain et. Al., 1997), τα βιολογικά υποστηριζόμενα καλύμματα νερού, αποτελούν μία συνδυαστική και ιδιαίτερα αποτελεσματική μέθοδο πρόληψης (συχνά και αποκατάστασης) της OAM. Αρχικά, το οξυγόνο καταναλώνεται από το οργανικό υλικό μέσω βακτηριακής δραστηριότητας και έτσι αποτρέπεται η διάχυση οξυγόνου από το επιφανειακό νερό σε μεγαλύτερο βάθος. Στη συνέχεια, οι ανοδικές ροές εμπλουτισμένων υδάτων παρεμποδίζονται λόγω της δημιουργίας και καταβύθισης οργανικών και μεταλλικών θειούχων σύμπλοκων ενώσεων. Στη συμπλοκοποίηση

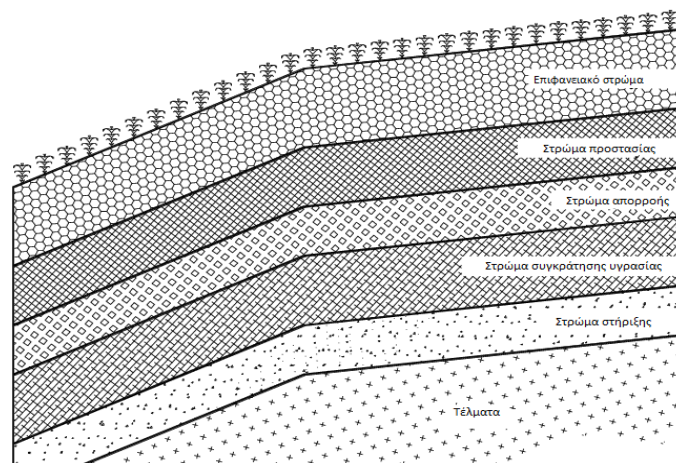
συντελούν ιδιαίτερα τα βακτήρια αναγωγής θειικών (SRB). Τέλος, τα υδρόβια φυτά βιοαπορροφούν τα σύμπλοκα των παραπάνω ενώσεων προκαλώντας φαινόμενα βιοσυσσώρευσης και βιοαπορρόφησης (διεργασίες που βοηθούν περαιτέρω στη συγκράτηση μετάλλων).



Σχήμα 3.1. Η έννοια της βιολογικά υποστηριζόμενης κάλυψης νερού (Κ. Κομνίτσας & Α. Ξενίδης, 2001)

Δ. **Τριχοειδής Φραγμοί** (Bussière et al., 1998): Τα πολυστρωματικά καλύμματα με φαινόμενα τριχοειδούς φράγματος (CCBEs) διατηρούν συνεχή υψηλό βαθμό κορεσμού. Ο υψηλός βαθμός κορεσμού καθιστά το στρώμα που συγκρατεί την υγρασία ένα αποτελεσματικό φράγμα κατά της ροής οξυγόνου, παρεμποδίζοντας την πρόσληψη και τη διάχυσή του. Περιορίζοντας τη ροή οξυγόνου, το κάλυμμα περιορίζει την παραγωγή ΟΑΜ, αφού, όπως έχει προαναφερθεί, το οξυγόνο είναι ένα από τα συστατικά στοιχεία των αντιδράσεων οξειδώσεως των θειούχων ορυκτών. Η αποτελεσματικότητα αυτού του τύπου κάλυψης εξαρτάται από ένα φαινόμενο που ονομάζεται φαινόμενο τριχοειδούς φραγμού. Αυτή η επίδραση υπάρχει όταν ένα λεπτόκοκκο υλικό τοποθετείται πάνω σε χοντρόκοκκο. Τα δύο υλικά έχουν διαφορετικές υδρογεωλογικές ιδιότητες λόγω των διαφορετικών τους υφών. Στο αρχικό στάδιο, το λεπτόκοκκο στρώμα διατηρεί το νερό πιο εύκολα, στη συνέχεια, το χοντρόκοκκο στρώμα, επειδή έχει μικρότερους διάμεσους πόρους, σε συνδυασμό με

την παρουσία αέρα στο χώρο του πόρου αποκόπτει τη διασύνδεση των κενών και κατά συνέπεια μειώνεται η υδραυλική αγωγιμότητά του (k). Η μείωση του k στο χονδρόκοκκο στρώμα μειώνει την κατακόρυφη ροή του νερού από το λεπτό υλικό και έτσι το τελευταίο στρώμα μπορεί να παραμείνει σχεδόν πλήρως κορεσμένο ανά πάσα στιγμή, δημιουργώντας φράγμα οξυγόνου (Aubertin et al. 1995). Τα καλύμματα τριχοειδών φραγμών συνήθως περιέχουν τρία έως πέντε στρώματα διαφορετικών υλικών. Κάθε στρώμα έχει συγκεκριμένο ρόλο, όπως παρουσιάζεται στο παρακάτω σχήμα. Το κατώτερο στρώμα είναι κατασκευασμένο με αρκετά χονδρόκοκκο υλικό που λειτουργεί ως μηχανική υποστήριξη. Το επόμενο στρώμα, αποτελείται από λεπτόκοκκο υλικό και χρησιμοποιείται ως στρώμα συγκράτησης της υγρασίας, τοποθετείται πάνω στο πρώτο στρώμα για να δημιουργηθεί το τριχοειδές φαινόμενο φραγμού. Ένα άλλο χοντρόκοκκο υλικό τοποθετείται πάνω από το λεπτόκοκκο στρώμα για την αποφυγή απώλειας νερού από εξάτμιση και για να βοηθήσει την πλευρική αποστράγγιση. Τα άλλα δύο ανώτερα στρώματα (επιφανειακά στρώματα), προστατεύουν το CCBE από τη διάβρωση και τη «βιο-εισβολή» (Bussière et al. 2003).



Σχήμα 3.2. Τυπική διαμόρφωση CCBE που χρησιμοποιείται για τον περιορισμό της παραγωγής OAM (Bussière et al., 1998)

Ε. **Φράγματα διείσδυσης νερού** (Rowe et al. 2004): Η μέθοδος αυτή στηρίζεται στην αποτροπή της επαφής των απορριμμάτων με το νερό. Στόχος των φραγμάτων διείσδυσης νερού ο έλεγχος της παραγωγής οξέος μέσω της κατασκευής ενός φράγματος πάνω από την περιοχή απόρριψης των στείρων. Τα καλύμματα αυτά, είναι κατασκευασμένα από υλικά με χαμηλή υδραυλική αγωγιμότητα, είτε εδαφικά,

είτε συνθετικά υλικά (όπως π.χ. γεωμεμβράνες ή γεωσυνθέσεις μπεντονίτη). Παρόλο του ότι είναι αρκετά αποτελεσματικά, λόγω αυξημένου κόστους κατασκευής και συντήρησης συγκριτικά με άλλες μεθόδους, δεν βρίσκουν συχνά εφαρμογή (Yanful & Nicholson, 1991).

Στ. **Καλύμματα SR (Store and Release)** (Scanlon et al., 2005): Ένα τυπικό κάλυμμα SR, περιλαμβάνει ένα λεπτόκοκκο στρώμα, τοποθετημένο πάνω σε ένα πιο χονδροκόκκο στρώμα. Η βάση της μεθόδου είναι παρόμοια με αυτή των CCBEs (τριχοειδών φραγμάτων), αφού, εκμεταλλεύεται τα τριχοειδή φαινόμενα που δημιουργούνται μεταξύ του λεπτόκοκκου και του χονδροκόκκου υλικού. Στο λεπτόκοκκο εγκλωβίζεται το εισερχόμενο νερό, το οποίο αργότερα μπορεί να απελευθερωθεί με εξάτμιση. Σε επικλινείς περιοχές, ένα κάλυμμα τριχοειδούς φράγματος ενεργεί επίσης ως πλευρικό σύστημα εκτροπής του νερού. Επιπλέον στρώματα μπορούν επίσης να προστεθούν, ώστε το κάλυμμα να γίνει πιο αποτελεσματικό. Τα καλύμματα SR, πρέπει να έχουν επαρκείς μηχανισμούς απορροής, εξατμισοδιαπνοής, αποθήκευσης και πλευρική διήθηση (σε περίπτωση κεκλιμένων καλυμμάτων) για να αποφευχθεί η διήθηση του νερού στα απορρίμματα. Τα κυριότερα πλεονεκτήματα της μεθόδου SR είναι, η σχετική απλότητα, η μακροπρόθεσμη σταθερότητα και ενδεχομένως, το χαμηλότερο κόστος κατασκευής σε σύγκριση με τα καλύμματα που βασίζονται σε υλικά (φυσικά εδάφη και / ή γεωσυνθετικά) με χαμηλή κορεσμένη υδραυλική αγωγιμότητα (Morris & Stormont, 1997).

3.2.2 Δοκιμές για την πρόληψη της OAM

Οι αναλυτικές δοκιμές που χρησιμοποιούνται για την εκτίμηση του δυναμικού παραγωγής οξέος ενός υλικού είναι είτε στατικής είτε κινητικής φύσης. Μια στατική δοκιμή καθορίζει τόσο το ολικό οξύ που δημιουργείται, όσο και το ολικό δυναμικό εξουδετέρωσης οξέος ενός δείγματος. Η ικανότητα του δείγματος να παράγει όξινη απορροή υπολογίζεται είτε ως η διαφορά των τιμών είτε ως λόγος των τιμών. Αυτές οι δοκιμές δεν αποσκοπούν στην πρόβλεψη του ρυθμού παραγωγής οξέος, αλλά μόνο της δυνατότητας παραγωγής οξέος. Οι στατικές δοκιμές μπορούν να

διεξαχθούν γρήγορα και είναι φθηνότερες σε σύγκριση με τις κινητικές δοκιμές (Larakko, 1988). Οι κινητικές δοκιμές στοχεύουν στην προσομοίωση των διεργασιών που λαμβάνουν χώρα σε περιοχές εξόρυξης, αλλά σε πιο σύντομο χρονικό διάστημα. Οι κινητικές δοκιμές απαιτούν περισσότερο χρόνο και είναι πολύ πιο ακριβές από τις στατικές (U.S. Environmental Protection Agency, 1994). Τα δεδομένα από τις δοκιμές χρησιμοποιούνται για την ταξινόμηση των αποβλήτων ή των υλικών σύμφωνα με το δυναμικό παραγωγής οξέος. Αυτές οι πληροφορίες μπορούν να συλλεχθούν και να αξιολογηθούν κατά την οικονομική ανάλυση. Με βάση αυτές τις πληροφορίες, μπορούν να ληφθούν αποφάσεις σχετικά με συγκεκριμένες πρακτικές πρόβλεψης και μετριασμού του φαινομένου της OAM για την περίπτωση κάθε μεταλλείου ξεχωριστά (U.S. Environmental Protection Agency, 1992).

Ορισμένοι από τους πρωτογενείς και δευτερογενείς παράγοντες που επηρεάζουν την αποστράγγιση και οι τρόποι που προσδιορίζονται προκειμένου να αποφευχθούν φαινόμενα OAM, παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.1.

Η βάση των δοκιμών πρόβλεψης της OAM στηρίζεται στην εκτίμηση του δυναμικού παραγωγής οξέος και στο χρονικό διάστημα που μεσολαβεί από την έναρξη των μεταλλευτικών δραστηριοτήτων μέχρι την εμφάνιση της OAM (Πανεπιστήμιο της Καλιφόρνιας, Berkley 1988). Τα απορρίμματα της εξόρυξης περιλαμβάνουν υλικά, όπως, μεταλλεύματα που προέρχονται από εργασίες έκπλυσης, στείρα πετρώματα ή μη οικονομικά εκμεταλλεύσιμο μέταλλευμα. Συνήθως, τα προηγούμενα υλικά συγκεντρώνονται σε σωρούς οι οποίοι παρουσιάζουν έντονες διακυμάνσεις ως προς την κοκκομετρία, τη χημική/ορυκτολογική σύνθεση και τη συμπεριφορά των εκάστοτε ορυκτών όταν βρίσκονται εκτεθειμένα σε περιβαλλοντικές συνθήκες (Πίνακας 3.2). Αυτό έχει ως αποτέλεσμα μεγάλη δυσκολία (ακόμα και αδυναμία) ακριβούς πρόβλεψης του δυναμικού παραγωγής οξέος και της ποιότητας αποστράγγισης (Doerker 1993). Γενικά, το χονδρόκοκκο υλικό επιτρέπει την κυκλοφορία του αέρα, ενώ το λεπτόκοκκο είναι πιο επιρρεπές στην οξειδωση, λόγω της μεγαλύτερης επιφάνειας που εκτίθεται σε οξειδωτικές συνθήκες (Ferguson and Erickson 1988). Η ποιότητα του νερού αποστράγγισης από σωρούς στείρων σε πολλά μεταλλεία ανά τον κόσμο έχει δείξει μεγάλη ποικιλία ακόμα κι αν το εξορυσσόμενο μέταλλευμα είναι το ίδιο. Αντίθετα, η αποστράγγιση από τέλματα απορριμμάτων φέρει παρόμοιο

μολυσματικό φορτίο, λόγω της πιο ομοιόμορφης ορυκτολογίας και υφής των πετρωμάτων σε σύγκριση με αυτές που επικρατούν στους σωρούς μεταλλείων. Ο παρακάτω πίνακας (Brodie et al., 1991), συγκρίνει τους παράγοντες αποστράγγισης πετρωμάτων των ανοιχτών σωρών με αυτούς των τελμάτων (Tailings impoundment).

Πίνακας 3.1: Πρωτογενείς και δευτερογενείς παράγοντες παραγωγής ΟΑΜ και οι τρόποι προσδιορισμού τους
(U.S. Environmental Protection Agency, 1994)

Απαραίτητες πληροφορίες	Νέο Μεταλλείο	Ενεργό Μεταλλείο
Ταξινόμηση μεταλλικών ορυκτών	Ανοίγματα εκσκαφών Γεωλογικό υπόβαθρο Γεωφυσικές δοκιμές / Γεωτρήσεις	Έλεγχος εκσκαφών Δειγματοληψία παραγόμενων αποβλήτων Γεωτρήσεις Ειδική δειγματοληψία από το πεδίο εργασίας & τους σωρούς
Κατανομή μεταλλικών ορυκτών	Σχεδιασμός Μεταλλείων	Πλήρη καταγραφή των ενεργειών Σχεδιασμός Μεταλλείων Παρακολούθηση και τακτική δειγματοληψία των σωρών
Παραγωγή οξέος - Δυναμικό	Στατικές Δοκιμές Ορυκτολογία Συγκρίσεις Ισοτόπων	Παρατήρηση και σύγκριση προηγούμενων αποτελεσμάτων Δειγματοληψία πεδίου Στατικός έλεγχος περιοχών εργασίας
Ποιότητα νερού απορροής	Κινητικές Δοκιμές Βάθος υδροφόρου ορίζοντα και Ποιότητα νερού	Τακτική παρακολούθηση Κινητικός έλεγχος Διαδοχικές εκχυλίσεις (προσδιορισμός κατανομής των μεταλλικών ρύπων)

Πίνακας 3.2: Σύγκριση παραγόντων αποστράγγισης OAM σε σωρούς απορριμμάτων και τελμάτων (Brodie et al., 1991)

Παράγοντες παραγωγής οξέος που επηρεάζουν	Απορρίμματα σε σωρούς	Τέλματα Απορριμμάτων Επεξεργασίας (Tailings impoundment)*
Πηγή σουλφιδίου	Μεταβαλλόμενες συγκεντρώσεις (Από πλούσια σε θειούχα έως βασικά)	Ομοιόμορφες συγκεντρώσεις, συχνά έχουν πολύ υψηλή περιεκτικότητα σε θειούχα ορυκτά.
Σωματιδιακό Μέγεθος	Μεταβαλλόμενο μέγεθος ορυκτών (συνήθως περίπου 20cm)	Σχεδόν πάντα το μέγεθος των ορυκτών είναι μικρότερο από 0.2mm
Μεταβολή pH	Οι συνθήκες μεταβάλλονται ανάλογα με τις αποστάσεις	Μικρές μεταβολές
Έναρξη οξείδωσης	Συνήθως ξεκινά αμέσως μετά την τοποθέτηση των ορυκτών σε σωρούς	Συνήθως ξεκινά αφού ολοκληρωθεί η απόθεση των στείρων αποβλήτων
Παροχή οξυγόνου	Εποχιακές διακυμάνσεις ροής	Σταθερή. Η διάχυση του οξυγόνου στο νερό είναι αργή. Επομένως, η οξείδωση του θειούχου σιδήρου αναστέλλεται έως ότου μειωθεί η στάθμη του νερού, η οποία μπορεί να συμβεί περιοδικά ή εποχιακά σε ορισμένες περιπτώσεις
Απελευθέρωση της OAM	Παρουσιάζουν μεγάλη διεισδυτική ικανότητα από τα επιφανειακά, στα υπόγεια ύδατα	Μεγάλη απορροή OAM και χαμηλότερη διήθηση

3.2.3 Στατικές δοκιμές για την πρόληψη της OAM

Οι στατικές δοκιμές προβλέπουν την ποιότητα αποστράγγισης συγκρίνοντας το μέγιστο **δυναμικό παραγωγής οξύτητας (AP)** του δείγματος με το μέγιστο **δυναμικό εξουδετέρωσης (NP)**. Ως AP ορίζεται, η τάση ενός στερεού αποβλήτου να οξειδωθεί, με αποτέλεσμα να παράγονται εκχυλίσματα με χαμηλό pH και υψηλές

συγκεντρώσεις τοξικών συστατικών (Κ. Κομνίτσας, 2002) και προσδιορίζεται πολλαπλασιάζοντας το ποσοστό του συνολικού θείου ή θειούχου ορυκτού (ανάλογα με τη δοκιμή) στο δείγμα με έναν συντελεστή μετατροπής 31,25 (Michael Scheske, 1996). Έτσι υπολογίζεται η ποσότητα του CaCO₃ που απαιτείται για να εξουδετερώσει την οξύτητα που θα παραγόταν από την οξειδωση του ολικού θείου στο δείγμα. Το δυναμικό εξουδετέρωσης εξαρτάται από την ποσότητα των αλκαλικών ορυκτών που υπάρχουν στο δείγμα που συλλέχθηκε και υπολογίζεται με βάση την ποσότητα HCl που καταναλώνεται. Στη συνέχεια μετατρέπεται σε μονάδες CaCO₃/tn αποβλήτου. Η σχέση προκύπτει και η αντίδραση από την οποία προκύπτει, είναι (Ferguson & Morin, 1991):

$$\frac{NP, kg CaCO_3}{tn υλικού} = \frac{gr HCl που καταναλώθηκε}{gr δείγματος} * \frac{50}{36.5} * 1000$$



Το NP είναι ένα μέτρο του ανθρακικού υλικού που διατίθεται για την εξουδετέρωση του οξέος. Η τιμή για το NP προσδιορίζεται είτε με προσθήκη οξέος σε ένα δείγμα και **πιπλοδότηση**. Ως πιπλοδότηση, ορίζεται η αντίδραση πλήρους εξουδετέρωσης ενός οξέος από μια βάση και ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης γίνεται με τη μέτρηση του όγκου του διαλύματος του αντιδρώντος, γνωστής συγκέντρωσης (διάλυμα πιπλοδότησης) που απαιτείται για να αντιδράσει πλήρως με συγκεκριμένη ποσότητα διαλύματος άλλου αντιδρώντος για τον προσδιορισμό της ποσότητας οξέος που καταναλώνεται με άμεση ογκομέτρηση οξέος του δείγματος. Το τελικό pH είναι συνήθως 3.5 (Σημειώσεις οργανικής χημείας, Βελώνια Κ., 2015).

Ο Larakko (1992) ανέφερε ότι η χρήση ενός τελικού pH 3.5, μετρά το δυναμικό εξουδετέρωσης οξέος δείγματος κάτω από 6.0. Το καθαρό δυναμικό εξουδετέρωσης (NNP) ή ο λογαριασμός οξέος / βάσης (ABA) προσδιορίζεται αφαιρώντας το AP από το NP:

$$NNP = NP - AP.$$

Οι μονάδες μέτρησης για αποτελέσματα στατικών δοκιμών (AP, NP και NNP) εκφράζονται συνήθως σε μάζα (kg, tn κ.λπ.) ανθρακικού ασβεστίου (CaCO₃) ανά 1000 τόνους ορυκτού, ppt (parts per thousand).

Εάν η διαφορά μεταξύ NP και AP είναι αρνητική, τότε υπάρχει πιθανότητα σχηματισμού ΟΑΜ στα απόβλητα. Εάν είναι θετική, τότε ο κίνδυνος είναι χαμηλότερος. Η πρόβλεψη του δυναμικού οξέος όταν το NNP είναι μεταξύ -20 και 20 είναι πιο δύσκολη. Εάν χρησιμοποιούνται αναλογίες, όταν ο λόγος του δυναμικού εξουδετέρωσης ενός δείγματος και του δυναμικού παραγωγής οξέος είναι μεγαλύτερος από 3:1, η εμπειρία δείχνει ότι υπάρχει χαμηλότερος κίνδυνος ανάπτυξης αποστράγγισης οξέος (Brodie et al. 1991). Για λόγους μεταξύ 3:1 και 1:1, που αναφέρονται ως ζώνη αβεβαιότητας, συνήθως συνιστάται πρόσθετος κινητικός έλεγχος. Τα δείγματα με αναλογία 1: 1 ή λιγότερο είναι πιο πιθανό να παράγουν ΟΑ. Η πρόβλεψη της ποιότητας αποστράγγισης για ένα δείγμα βάσει αυτών των τιμών απαιτεί παραδοχές ότι οι ρυθμοί αντίδρασης είναι παρόμοιοι και ότι τα ορυκτά που καταναλώνουν οξύ θα διαλυθούν (Laracko 1992). Κατά την εξέταση δεδομένων σχετικά με στατικές δοκιμές, ένα σημαντικό ζήτημα είναι το μέγεθος σωματιδίων. Οι στατικές δοκιμές δίνουν πληροφορίες για το ολικό δυναμικό παραγωγής οξύτητας ανεξάρτητα από το χρόνο και υπολογίζουν την ισορροπία των υλικών τα οποία έχουν τη τάση να παράγουν οξύτητα και των υλικών που την καταναλώνουν.

Οι πιο σημαντικές στατικές δοκιμές περιλαμβάνουν (EPA, 1994):

A. Προσδιορισμός Δυναμικού Εξουδετέρωσης - Δοκιμή Acid Base Accounting (ABA) (Sobek et al., 1978):

Από τις πιο συχνά εφαρμοζόμενες στατικές δοκιμές για την πρόβλεψη γένεσης ΟΑ είναι η δοκιμή «Acid Base Accounting (ABA)». Κατά τη δοκιμή αυτή προσδιορίζονται το δυναμικό παραγωγής οξύτητας AP (acid-generating potential) και το δυναμικό εξουδετέρωσης NP (neutralizing potential). Για τον χαρακτηρισμό των δειγμάτων λαμβάνεται υπόψη το **καθαρό δυναμικό εξουδετέρωσης (NPP)** (net neutralizing potential) που υπολογίζεται από τη διαφορά $NPP = NP - AP$ και ο λόγος του δυναμικού εξουδετέρωσης NPR (neutralization potential ratio) που δίνεται από την σχέση $NPR = \frac{NP}{AP}$. Αυτές οι παράμετροι συγκρίνονται με προκαθορισμένες τιμές και το δείγμα κατατάσσεται σε μία κατηγορία όπως φαίνεται στον Πίνακα 3.3.

Στην περίπτωση που χρησιμοποιείται ως κριτήριο το καθαρό δυναμικό εξουδετέρωσης ($NNP = NP - AP$), η αρνητική τιμή δηλώνει ότι υπάρχει η δυνατότητα ανάπτυξης οξύτητας. Αν η τιμή NNP είναι θετική, υπάρχει μικρή πιθανότητα

ανάπτυξης οξύτητας. Σύμφωνα με τους Sobek et al. (1978) και δοκιμές που εκτελέστηκαν από το EPA (1994) οι τιμές NNP μεταξύ -20 και +20 υπάρχει αβεβαιότητα. Όταν χρησιμοποιείται ως κριτήριο ο λόγος δυναμικού εξουδετέρωσης και η τιμή του είναι μεγαλύτερη του 4 και η πιθανότητα ανάπτυξης όξινης απορροής είναι αμελητέα. Όταν η τιμή του λόγου είναι 1:1 ή μικρότερη, η δυνατότητα ανάπτυξης ΟΑ είναι μεγαλύτερη. Στον παρακάτω πίνακα διευκρινίζεται πότε υπάρχει η δυνατότητα παραγωγής οξύτητας.

*Πίνακας 3.3: Πιθανότητα παραγωγής οξύτητας με βάση το NP
(U.S. Environmental Protection Agency, 1994)*

Παραγωγή Οξύτητας	Αρχικό NPR	Παρατηρήσεις
Ισχυρή	$\frac{NP}{AP} < 1$	Σχεδόν βέβαιη παραγωγή οξύτητας.
Πιθανή	$1 < \frac{NP}{AP} < 2$	Ενδεχόμενη παραγωγή οξύτητας εάν το δυναμικό εξουδετέρωσης είναι μη ικανοποιητικά ενεργό ή εξαντλείται με ταχύτερο ρυθμό απ' ό,τι οι θειούχες ενώσεις.
Μικρή	$2 < \frac{NP}{AP} < 4$	Μη ενδεχόμενη παραγωγή οξύτητας, εκτός εάν υπάρχει σημαντική έκθεση των θειούχων ενώσεων ή έντονα ενεργές θειούχες ενώσεις με μη ικανοποιητικά ενεργό δυναμικό εξουδετέρωσης.
Καμία	$\frac{NP}{AP} > 4$	Δεν απαιτούνται άλλες δοκιμές εκτός εάν το υλικό προβλέπεται να χρησιμοποιηθεί ως πηγή δημιουργίας αλκαλικότητας.

B. Τροποποιημένος Προσδιορισμός Δυναμικού Εξουδετέρωσης - Net Acid Production Test (Coastech, 1989):

Το Net Acid Production Test (NAP, Coastech Research Inc., 1989) είναι ένα στατικό τεστ που αναπτύχθηκε λόγω της ανάγκης τόσο μιας εναλλακτικής εργαστηριακής τεχνικής, όσο και μιας απλής διαδικασίας πεδίου για την ταχεία επί τόπου διαχείριση των απορριμμάτων στις περιοχές εξόρυξης. Η δοκιμή NAP χρησιμοποιεί υπεροξείδιο του υδρογόνου για να επιταχύνει την οξειδωση των θειικών ορυκτών που υπάρχουν σε ένα δείγμα απορριμμάτων μεταλλείων και το οξύ που παράγεται στη συνέχεια

αντιδρά με άλλα ορυκτά (ξενιστές). Για παράδειγμα (Coastech Research Inc., 1989), 5gr απορριμμάτων μεταλλείου υπόκεινται σε οξειδωση από 100 ml υπεροξειδίου υδρογόνου (H_2O_2) 15%. Μία ώρα μετά την ολοκλήρωση της αντίδρασης, προσδιορίζεται το pH του μίγματος στερεών και υγρού. Το διάλυμα στη συνέχεια τιτλοδοτείται σε pH 7.0, αποδίδοντας μια τιμή που επιτρέπει στο Δυναμικό Παραγωγής Καθαρού οξέος να μετρηθεί άμεσα.

Γ. Μέθοδος British Columbia Research Initial Test (EPA, 1994):

Το British Columbia Research Initial Test (BC Test) αναπτύχθηκε από τους Duncan και Bruynesteyn (1979), είναι παρόμοιο test με το ABA ως προς τον τρόπο υπολογισμού του APP με βάση το ολικό θείο. Η NP (ικανότητα κατανάλωσης οξέος) προσδιορίζεται με τιτλοδότηση του δείγματος σε pH 3.5. Ο Coastech (1989) σημειώνει ότι αυτό απαιτεί πιο εξελιγμένο εξοπλισμό (δηλαδή, αυτόματο τιτλοδότη) συγκριτικά με τη διαδικασία ABA, επίσης είναι πιο χρονοβόρα διαδικασία. Η κοκκομετρία του δείγματος πρέπει να είναι της τάξης των 0.038mm. Τα αποτελέσματα του BC test μπορούν να επιβεβαιωθούν με κινητική δοκιμή Duncan and Bruynesteyn, 1979.

Δ. Υπολογισμός δυναμικού παραγωγής αλκαλικότητας (APP/S) (Caruccio et al, 1981):

Όπως τα ABA και B.C., η δοκιμή APP/S χρησιμοποιεί ολικό θείο για τον προσδιορισμό του συνολικού δυναμικού οξέος. Το δυναμικό κατανάλωσης οξέος (NP στις προηγούμενες δοκιμές) αναφέρεται ως το αλκαλικό δυναμικό παραγωγής. Η κοκκομετρία του δείγματος πρέπει να είναι της τάξης των 0.023-0.025mm, γίνεται προσθήκη 20 ml NHCl και το αφήνουμε να αντιδράσει για 2 ώρες σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Το δείγμα και το διάλυμα στη συνέχεια τιτλοδοτούνται σε pH 5 για να προσδιοριστεί το αλκαλικό δυναμικό παραγωγής.

Δείγματα διαφόρων αναλογιών APP/S επιλέγονται για κινητικό έλεγχο για να προσδιοριστεί ποιο δείγμα θα παράγει οξύ. Με αυτήν τη βαθμονόμηση, το δυναμικό παραγωγής οξέος μελλοντικών δειγμάτων από τις διάφορες γεωλογικές μονάδες μπορεί να προβάλλεται με βάση την αναλογία APP/S, αντί να εξαρτάται από

κινητικές δοκιμές, που απαιτούν περισσότερο χρόνο. Επειδή αυτή η δοκιμή χρησιμοποιεί ολικό θείο, παρόμοιο με τη δοκιμή ABA, τείνει επίσης να υπερεκτιμά την πιθανή παραγωγή οξέος για δείγματα που περιέχουν θειικά ορυκτά. Ο Coastech (1989) σημείωσε ότι η βραχύτερη έκθεση σε λιγότερο συμπυκνωμένο οξύ που χρησιμοποιείται στην υδρόλυση, τείνει να υποτιμά το Αλκαλικό Δυναμικό Παραγωγής (NP) και να αποκλείει την πλήρη αντίδραση όλων των ανθρακικών ρυθμιστικών που υπάρχουν. Ο Larakko (1992) περιέγραψε και πραγματοποίησε συγκριτικές δοκιμές στατικών μεθόδων χρησιμοποιώντας δείγματα απορριμμάτων από διαφορετικά μεταλλεία.

Ε. Δοκιμή παραγωγής καθαρού οξέος (Coastech 1989):

Στη δοκιμή παραγωγής καθαρού οξέος, το υπεροξειδίο του υδρογόνου χρησιμοποιείται για να επιταχύνει την οξειδωση των σουλφιδίων (Lawrence et al. 1988). Για τη δοκιμή, 5 gr υλικού οξειδώνονται με 100 mL 15% υπεροξειδίου του υδρογόνου (H_2O_2) προκειμένου να οξειδωθούν τα μεταλλικά θειούχα ορυκτά. Η αντίδραση παράγει οξύ το οποίο με τη σειρά του αντιδρά με τα ρυθμιστικά μέταλλα του δείγματος. Η αντίδραση συνεχίζεται για 1 ώρα. Το pH του διαλύματος προσδιορίζεται και μετά τιτλοδοτείται σε pH 7. Αυτό δίνει μια τιμή για το καθαρό οξύ ή το δυναμικό εξουδετέρωσης του δείγματος. Αυτή η δοκιμή είναι διαφορετική από τις στατικές δοκιμές που περιγράφονται παραπάνω διότι μιμείται την αντίδραση των APP και NP και καθορίζει μία μόνο τιμή NNP. Εάν η έκταση της οξειδωσης στο πεδίο είναι μεγαλύτερη από ότι στη δοκιμή, υπάρχει το ενδεχόμενο να υποτιμηθεί κατά τη δοκιμή η παραγωγή οξέων, δημιουργώντας την πιθανότητα για ορισμένα απορρίμματα που παράγουν οξύτητα, να ταξινομηθούν εσφαλμένα ως μη όξινα.

Οι στατικές δοκιμές που αναλύθηκαν παραπάνω, συνοψίζονται στον Πίνακα 3.4 (Larakko, 1993b).

Πίνακας 3.4: Περίληψη μεθόδων στατικών δοκιμών, κόστους, πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα (Larakko, 1993b)

Προσδιορισμός Δυναμικού Εξουδετέρωσης (Sobek et al, 1978)	Τροποποιημένος Προσδιορισμός Δυναμικού Εξουδετέρωσης (Coastech, 1989)	Μέθοδος Duncan and Bruynesteyn, 1979	Υπολογισμός δυναμικού παραγωγής αλκαλικότητας (Caruccio et al, 1981)	Παραγωγή οξέων (Coastech 1989)
ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΟΞΕΩΝ				
APP = 31.25 *Total S	APP = 31.25 *Total S	APP = 31.25 *Total S	Total S χρησιμοποιείται ως δείκτης	300 mL H ₂ O ₂ προστίθενται σε 5 g ορυκτού για να γίνει άμεση οξειδωση των σουλφιδίων
ΔΥΝΑΜΙΚΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΑΠΟΔΟΣΗΣ				
Δείγμα 0.24 mm	Δείγμα 0.24 mm	Δείγμα 0.038 mm	Δείγμα 0.023 mm	Δεν παρουσιάζεται μέγεθος σωματιδίων
Προσθήκη HCL και βρασμός για 1 min	Προσθήκη HCL και αφήνεται 23 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου	Τιτλοδότηση δείγματος σε pH 3.4 με 1.0 NH ₂ SO ₃	Προσθήκη 20 mL 0,1 NHCl για 0,4 g στερεού και αφήνεται για 2 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου	Το οξύ που παράγεται από την οξειδωση του FeS ₂ διαλύει τα ρυθμιστικά ορυκτά
Τελικό σημείο τιτλοδότησης pH 7.0	Τελικό σημείο τιτλοδότησης pH 8.3	Δεν υπάρχει τελικό σημείο τιτλοδότησης	Τελικό σημείο τιτλοδότησης pH 4.0	Τελικό σημείο τιτλοδότησης pH 7.0
Κόστος: 33-95 χιλ €	Κόστος: 33-95 χιλ €	Κόστος: 56- 150 χιλ €	Κόστος: 33-95 χιλ €	Κόστος: 21-60 χιλ €
ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΜΕΘΟΔΟΥ				
Απλή μέθοδος ελάχιστος ειδικός εξοπλισμός και εύκολη ερμηνεία	Απλή μέθοδος, σύντομη σε χρόνο, χωρίς ειδικό εξοπλισμό και εύκολη ερμηνεία	Μέθοδος σύντομη σε χρόνο, χωρίς ειδικό εξοπλισμό και εύκολη ερμηνεία	Απλή μέθοδος, σύντομη σε χρόνο και χωρίς ειδικό εξοπλισμό	Μέθοδος σύντομη σε χρόνο, χωρίς ειδικό εξοπλισμό και εύκολη ερμηνεία

Οι δοκιμές μπορούν να γίνουν σε πολλά δείγματα		Οι δοκιμές μπορούν να γίνουν σε πολλά δείγματα		
ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΜΕΘΟΔΟΥ				
Δεν σχετίζεται με κινητική που υπολογίζει την παράλληλη απελευθέρωση οξέος / βάσης. Αν οι APP και NP είναι κοντά είναι δύσκολο να ερμηνευθούν	Δεν σχετίζεται με την κινητική που υπολογίζει την παράλληλη απελευθέρωση οξέος / βάσης. Αν οι AP και NP είναι κοντά, δύσκολο να ερμηνευθούν	Προϋποθέτει παράλληλη απελευθέρωση οξέος / βάσης και αν το APP και το NP είναι κοντά είναι δύσκολο να ερμηνευτεί	Η ερμηνεία είναι σχετικά δύσκολη	Είναι αβέβαιο αν η έκταση της οξειδωσης των σουλφιδίων που παρουσιάζεται κατά τις δοκιμές προσομοιώνει την αντίστοιχη έκταση της οξειδωσης των σουλφιδίων του πεδίου

3.2.4 Κινητικές δοκιμές για την πρόληψη της OAM

Οι κινητικές δοκιμές αποτελούν εργαστηριακή προσομοίωση των διεργασιών της αποσάθρωσης και της οξειδωσης. Οι περισσότερες κινητικές δοκιμές περιλαμβάνουν την έκθεση των απορριμμάτων στον αέρα και το νερό, τη συλλογή και ανάλυση δειγμάτων των απορροών που προκύπτουν. Είναι μακροχρόνιες (διαρκούν μερικούς μήνες) και δίνουν πληροφορίες για την έκταση λαμβάνουν μέρος οι αντιδράσεις αλλά και για την τελική ποιότητα των νερών (Ferguson και Erickson, 1988).

Οι κινητικές δοκιμές διαφέρουν από τις στατικές δοκιμές ως προς ότι επιχειρούν να προσομοιώσουν τις φυσικές αντιδράσεις οξειδωσης της ρύθμισης πεδίου. Οι δοκιμές συνήθως χρησιμοποιούν μεγαλύτερο όγκο δείγματος και απαιτούν πολύ μεγαλύτερο χρόνο για να ολοκληρωθούν, σε αντίθεση με τις στατικές δοκιμές. Οι δοκιμές αυτές παρέχουν πληροφορίες σχετικά με το ρυθμό οξειδωσης των θειούχων ορυκτών και συνεπώς την παραγωγή οξέος, καθώς και μια ένδειξη της ποιότητας των υδάτων αποστράγγισης. Από τις διαφορετικές κινητικές δοκιμές που χρησιμοποιούνται, δεν υπάρχει κάποια δοκιμή που υπερισχύει (Ferguson και Erickson, 1988).

Οι κινητικές δοκιμές μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την εκτίμηση της επίδρασης διαφορετικών μεταβλητών στην πιθανότητα παραγωγής οξέος. Για παράδειγμα, τα δείγματα μπορεί να «εμβολιάζονται» με βακτήρια (απαίτηση για ορισμένες δοκιμές). Η θερμοκρασία του περιβάλλοντος του δείγματος μπορεί επίσης να ελεγχθεί κατά τη διάρκεια της δοκιμής. Οι περισσότερες δοκιμές απαιτούν το μέγεθος σωματιδίων δείγματος να είναι μικρότερο από ένα καθορισμένο μέγεθος κόσκινου (συνήθως 0.074mm). Μεγαλύτεροι όγκοι δειγμάτων και εξοπλισμός δοκιμής μπορεί να εξετάσουν τη δυνατότητα οξέος από χονδροειδή σωματίδια (Ferguson και Erickson, 1988). Οι μηχανισμοί ελέγχου αποστράγγισης οξέων, όπως η αύξηση της αλκαλικότητας με την προσθήκη ασβέστη, μπορούν επίσης να εξεταστούν χρησιμοποιώντας κινητικές δοκιμές. Όπως και με τις στατικές δοκιμές, είναι σημαντικό να ληφθεί υπόψη το μέγεθος των σωματιδίων του δείγματος δοκιμής, ιδιαίτερα κατά τη σύγκριση των αποτελεσμάτων των δοκιμών με εφαρμογές κλίμακας πεδίου (EPA, 1994). Κάτωθι, αναλύονται οι κύριες κινητικές δοκιμές που εφαρμόζονται για την πρόβλεψη της OAM.

A. Εκχύλιση σε κελιά υγρασίας (Sobek et al., 1978):

Η εκχύλιση σε κελιά υγρασίας (Humidity cells) αποτελούν τεχνική μοντελοποίησης των γεωλογικών συνθηκών του πεδίου, σε εργαστηριακή κλίμακα. Στοιχείει στον προσδιορισμό του ρυθμού παραγωγής οξύτητας και στην εκτίμηση της ποιότητας του νερού απορροής, ενώ λειτουργεί και σαν μέθοδος αποκατάστασης, αφού συντελεί στη συλλογή και απομάκρυνση προϊόντων οξειδωσης λόγω του ότι για την εφαρμογή της μεθόδου απαιτείται έλεγχος του αερισμού του δείγματος, της θερμοκρασίας και της υγρασίας. Επιπλέον, τα κελιά αυτά σχεδιάζονται για να προβλέπουν τον ρυθμό διαλυτοποίησης των ορυκτών που μπορούν να αντιδράσουν στα αρχικά στάδια παραγωγής της OAM, χωρίς την παρεμβολή της συσσώρευσης των δευτερογενών ορυκτών (EPA, 1992).

Οι δοκιμές εκχύλισης σε κελιά υγρασίας, συχνά, εφαρμόζονται παράλληλα με στατικές δοκιμές προκειμένου να εντοπίσουν ή να περιορίσουν σφάλματα και αβεβαιότητες των δοκιμών στατικής πρόβλεψης.

Η τυπική δοκιμή διεξάγεται εργαστηριακά με την χρήση δείγματος περίπου 1 κιλού. Σύμφωνα με τους Sobek et al., 1978, συνήθως, το μέγεθος των δειγμάτων είναι

μικρότερο από 6 mm. Το υλικό στη συνέχεια υποβάλλεται σε εναλλασσόμενους κύκλους ξηρού και υγρού αέρα. Το κύτταρο εμποτίζεται για μια συγκεκριμένη περίοδο με απιονισμένο νερό, και το προϊόν έκπλυσης υπόκειται σε αναλύσεις για τον προσδιορισμό παραμέτρων, όπως, pH, περιεκτικότητα σε θείο, οξύτητα, αλκαλικότητα, αγωγιμότητα και περιεκτικότητα σε μέταλλα (συμπεριλαμβανομένων των Ca και Mg). Η δοκιμαστική σχεδίαση μπορεί να συμπεριλάβει αύξηση / μείωση του μεγέθους των ορυκτών, ή άλλες πιθανές μεταβολές που επηρεάζουν τον ρυθμό ροής.

B. Εκχύλιση Soxhlet (Singleton and Lavkulich, 1978; Sullivan and Sobek, 1982):

Το δείγμα (δεν υπάρχει περιορισμός στο μέγεθος), τοποθετείται σε μία φύσιγγα και γεμίζει σταδιακά με το συμπύκνωμα διαλύτη (συνήθως CHCl_3), ο οποίος προέρχεται από μία φιάλη στην οποία βράζει στους 70°C κατά Singleton & Lavkulic και στους 25°C κατά Sullivan and Sobek. Όταν ο διαλύτης υπερχειλίζει, αναρροφάται από ένα σιφώνιο, απομακρύνεται από τη φύσιγγα και αδειάζεται στη φιάλη στην οποία γίνεται ο βρασμός. Ο διαλύτης που υπέστη αναρρόφηση, περιέχει τα στερεά συστατικά που έχουν εκχυλιστεί και έτσι τα μεταφέρει στον κύριο όγκο του διαλύτη. Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται μέχρις ότου ολοκληρωθεί η εκχύλιση (Garcia-Ayuso L.E., 1998). Η εκχύλιση Soxhlet είναι μία απλή τεχνική που δεν απαιτεί μεγάλο χρόνο εκπαίδευσης και μπορεί να εκχυλίσει μεγαλύτερη ποσότητα δείγματος συγκριτικά με άλλες μεθόδους. Παρόλα αυτά, ο χρόνος που απαιτείται για την ολοκλήρωση της εκχύλισης είναι πολύ μεγάλος, επίσης, η τεχνική βασίζεται στην εκλεκτικότητα του κάθε διαλύτη και δε μπορεί να αυτοματοποιηθεί εύκολα (Priego-Carote F., 2010).

Γ. Εκχύλιση σε δοκιμές στηλών (Bruynesteyn and Hackl, 1982; Hood and Oertel, 1984):

Η εκχύλιση σε δοκιμές στηλών (Column Tests) προσδιορίζει τον ρυθμό και τις διακυμάνσεις της ποιότητας της παραγόμενης απορροής σε συνεχή χρόνο, καθώς επίσης αποτελεί μια εναλλακτική εργαστηριακή μέθοδο για την κατανόηση της κινητικής των γεωχημικών αντιδράσεων της OAM. Το ύψος των στηλών που πληρώνονται με 2-3 κιλά θρυμματισμένου και όχι κονιοποιημένου δείγματος, το

δείγμα υποβάλλεται σε κύκλους διαβροχής και ξήρανσης (AMIRA, 2002). Στο άνω μέρος διοχετεύεται νερό και συλλέγεται το προς ανάλυση εκχύλισμα. Στην περίπτωση αυτή μπορούν να διαφοροποιηθούν διάφορες μεταβλητές όπως είναι οι εβδομαδιαίοι κύκλοι υγρασίας/ξηρασίας, η κινητική της οξειδωσης, η διαλυτότητα των μετάλλων, το ύψος της στάθμης του νερού στη μάζα του απορρίμματος και ο ρυθμός έκπλυσης. Με τους κύκλους υγρασίας/ξηρασίας μπορεί να προσομοιωθεί ικανοποιητικά η βροχόπτωση. Το δείγμα διαβρέχεται (συνήθως με απιονισμένο νερό), στην επιφάνεια του δοκιμαστικού υλικού και στη συνέχεια το νερό της έκπλυσης συλλέγεται και αναλύεται για προκαθορισμένες παραμέτρους. Η περίοδος δοκιμής στήλης έκπλυσης ποικίλλει ανάλογα με τα χαρακτηριστικά του υλικού και τις ανάγκες της έρευνας, συνήθως τα αποτελέσματα επανεξετάζονται περίπου κάθε 6 μήνες. Οι στήλες εκχύλισης λειτουργούν με την προϋπόθεση ότι το οξυγόνο είναι διαθέσιμο σε όλο το δείγμα. Εάν ο ρυθμός έκπλυσης είναι αργός τότε δεν απομακρύνονται όλα τα προϊόντα αντίδρασης με αποτέλεσμα οι δευτερογενείς ενώσεις που δημιουργούνται να παραμένουν εντός της μάζας του υλικού (Steven Pearce & Josh Pearce, 2016).

Δ. British Columbia Research Confirmation Test (Duncan and Walden, 1975):

Αρχικά αναπτύχθηκε από τους Duncan και Bruynesteyn (1979), αυτό το τεστ προορίζεται για να επιβεβαιώσει τα αποτελέσματα του B.C. (βλ. στατικές δοκιμές). Ειδικότερα, προορίζεται να προσδιορίσει εάν τα βακτήρια μπορούν να καταλύσουν αρκετές αντιδράσεις για να ικανοποιήσουν τις απαιτήσεις οξέος τους. Θειικό οξύ (pH 2.5) προστίθεται δείγμα 15 – 30 gr και κοκκομετρίας περί τα 0.037 mm (Larakko 1993b). Το δείγμα αναδεύεται για τέσσερις ώρες και προστίθεται οξύ για να διατηρηθεί το pH μεταξύ 2.5 και 2.8. Στη συνέχεια, το δείγμα εμβολιάζεται με *Thiobacillus ferrooxidans* και επωάζεται στους 35°C, ενώ παράλληλα ανακινείται συνεχώς. Το διάλυμα παρακολουθείται τακτικά, ειδικά για τις πρώτες τρεις ημέρες προκειμένου να εξασφαλίζεται ότι το pH διατηρείται κάτω από 2.8, ενώ παράλληλα προστίθεται απεσταγμένο νερό για να διατηρείται σταθερό το βάρος. Όταν οι τιμές pH και μετάλλου σταθεροποιηθούν, σηματοδοτείται η λήξη της μικροβιολογικής δράσης των *Thiobacillus ferrooxidans*. Στη συνέχεια προστίθεται επιπλέον υλικό δείγματος στη φιάλη και αυτό ανακινείται για 24 ώρες. Εάν το pH είναι 3.5 ή

υψηλότερο, η δοκιμή τερματίζεται. Εάν το pH του διαλύματος είναι μικρότερο από 3.5, προστίθεται περισσότερο δείγμα και ανακινείται για άλλες 24 ώρες και αυτή η διαδικασία επαναλαμβάνεται μέχρι το pH να λάβει τιμές μεταξύ 3.5 και 4 (British Columbia AMD Task Force 1989).

Εάν τα βακτήρια διατηρούνται στο δείγμα, υπάρχει μεγάλη πιθανότητα να δημιουργηθεί όξινη απορροή (British Columbia AMD Task Force, 1989). Εάν η οξύτητα που παράγεται είναι ανεπαρκής, το pH του διαλύματος θα προσεγγίσει το φυσικό pH (πάνω από 3.5), και το δείγμα προσδιορίζεται ως «μη όξινο». Εάν το διάλυμα παραμείνει κάτω από 3,5. τότε υπάρχει μεγάλη πιθανότητα το δείγμα να παράγει οξύτητα.

Η δοκιμή δεν εξετάζει ορυκτολογικές ή μικροβιολογικές αντιδράσεις άνω του pH 2.8, διότι, οι αντιδράσεις πάνω από αυτά τα επίπεδα μπορεί να επηρεάσουν σημαντικά τον προσδιορισμό της δημιουργίας της όξινης απορροής (Lapakko 1993b). Άλλα μειονεκτήματα είναι ότι η δοκιμή αγνοεί το δυναμικό εξουδετέρωσης και τα ποσοστά οξείδωσης των σουλφιδίων (British Columbia AMD Task Force, 1989).

E. Δοκιμή κλίμακας πεδίου (Edger and Lapakko, 1985):

Στη δοκιμή κλίμακας πεδίου (Field Scale Test), χρησιμοποιούνται μεγάλοι όγκοι υλικού για την κατασκευή δοκιμαστικών κυττάρων που είναι εκτεθειμένα σε πραγματικές περιβαλλοντικές συνθήκες, συνήθως στην περιοχή που βρίσκεται και το μεταλλείο ενδιαφέροντος. Αυτές οι δοκιμές είναι πολύ διαφορετικές από τις εργαστηριακές δοκιμές όπου το πείραμα διεξάγεται υπό ελεγχόμενες συνθήκες. Το μέγεθος του δείγματος ποικίλλει, εξαρτάται από τη χωρική διαθεσιμότητα και μπορεί να ξεπερνάει ακόμα και τους 1000 τόνους. Το μέγεθος των σωματιδίων του υλικού δοκιμής συνήθως δεν μεταβάλλεται, ώστε η δοκιμή να προσεγγίζει καλύτερα τις συνθήκες πεδίου. Το δείγμα τοποθετείται μέσα σε μια αδιαπέραστη επένδυση ώστε να είναι ελεγχόμενο και τα υγρά έκπλυσής του συλλέγονται προκειμένου να υποστούν σε χημικές αναλύσεις για τον προσδιορισμό του pH, των θειικών στοιχείων, των διαλυμένων μετάλλων και άλλων παραμέτρων (Lapakko, 1988).

Η εξέταση των κλιματολογικών συνθηκών είναι σημαντική κατά την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων από δοκιμές κλίμακας πεδίου. Ανάλογα με τις κλιματικές μεταβολές και επιδράσεις, παρακολουθείται η συμπεριφορά του δείγματος ως προς την

παραγωγής οξέος, εξουδετέρωσης και διάλυσης μετάλλων. Αυτό είναι απαραίτητο επειδή οι κλιματολογικές επιπτώσεις, ιδιαίτερα η καθίζηση, καθορίζουν τον ρυθμό έκπλυσης αλλά δεν επηρεάζουν τον ρυθμό αντίδρασης και την επακόλουθη χημική σύνθεση των υγρών έκπλυσης (British Columbia AMD Task Force 1989).

Ο Larakko (1988) απέδειξε ότι οι προσεκτικά κατασκευασμένες κινητικές δοκιμές στο εργαστήριο θα μπορούσαν να επεκταθούν και να εφαρμοστούν σε συνδυασμό με τις δοκιμές κλίμακας πεδίου.

Οι δοκιμές κλίμακας πεδίου έχουν το πλεονέκτημα της διεξαγωγής υπό τις ίδιες περιβαλλοντικές συνθήκες που υπόκεινται τα απορρίμματα. Επιτρέπουν επίσης την παρακολούθηση της επίδρασης των βακτηρίων και των μέτρων ελέγχου σε πραγματικό χρόνο. Το βασικό μειονέκτημα στις δοκιμές πεδίου είναι ότι απαιτούν μεγάλη έκταση εφαρμογής και χρόνου. Σε αντίθεση με άλλες κινητικές δοκιμές, η δοκιμή πεδίου δεν επιταχύνει τις περιβαλλοντικές συνθήκες, οι οποίες τείνουν να εκτιμούν την πιθανότητα παραγωγής οξέος πιο γρήγορα. Κατά συνέπεια, οι δοκιμές πεδίου θα παρέχουν πληροφορίες σχετικά με το δυναμικό παραγωγής οξύτητας από πριν την κατασκευή του μεταλλείου και μέχρι την απόθεση των απορριμμάτων. Για ορισμένες δοκιμές μπορεί να διαρκέσουν 10 χρόνια ή περισσότερο, καθώς επίσης τα αποτελέσματα των δοκιμών μπορούν να χρησιμοποιηθούν ακόμη και για τη βελτιστοποίηση του σχεδιασμού και της εφαρμογής μεθόδων αποκατάστασης (Larakko 1993b).

Σύντομες περιγραφές των κινητικών δοκιμών που αναλύθηκαν παραπάνω παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.5 (EPA, 1994):

Πίνακας 3.5: Συνοπτικές περιγραφές κινητικών δοκιμών (EPA, 1994)

Εκχύλιση σε κελιά υγρασίας (Sobek et al., 1978)	Εκχύλιση Soxhlet (Singleton and Lavkulich, 1978; Sullivan and Sobek, 1982)	Εκχύλιση σε στήλες (Bruyneste yn and Hackl, 1982; Hood and Oertel, 1984)	British Columbia Research Confirmation Test (Duncan and Walden, 1975)	Δοκιμή Batch Reactor (Halbert et al., 1983)	Δοκιμή κλίμακας πεδίου (Edger and Lapakko, 1985)
ΠΕΡΙΛΗΨΗ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ					
Δείγμα με μέγεθος σωματιδίων 2.38mm	Δεν υπάρχει περιορισμός στο μέγεθος του δείγματος	Μεταβλητό μέγεθος δείγματος	Δείγμα με μέγεθος σωματιδίων 0.037mm	Δείγμα με μέγεθος σωματιδίων 0.074mm	Δείγμα μεγέθους κλίμακας πεδίου
200 g πετρώματος, εκτίθενται σε ξηρό αέρα για 3 ημέρες, έπειτα σε υγρό αέρα 3 ημερών και ξεπλένονται με 200 mL νερού την 7η ημέρα	T = 70 °C ή T = 25 °C . Το νερό που διέρχεται από το δείγμα αποστραγγίζεται και ανακυκλώνεται	Στήλες που περιέχουν απορρίμματα μεταλλείων υπόκεινται σε έκπλυση	Εμβολιασμός με 15-30g βακτηρίων, pH διαλύματος 2.2 έως 2.5, Σε T = 35 °C: Εάν το pH αυξηθεί, το δείγμα δεν παράγει ΟΑ, Εάν το pH μειωθεί, τότε προστίθεται 1/2 αρχική μάζα δείγματος σε κάθε μία από τις δύο προσαυξήσεις	200gr δείγματος αναμιγνύεται με 500mL νερού	800 έως 1300 tη δοκιμαστικών πασσάλων κατασκευασμένοι σε δοκιμές ροής και συλλογής δεδομένων ποιότητας νερού
Κόστος: 365-735 χιλ €	Κόστος: 182-425 χιλ €	Εξαρτάται από την κλίμακα της δοκιμής	Κόστος: 146-295 χιλ €	Κόστος: 365-732 χιλ €	Ακριβή αρχική κατασκευή με μικρά οικονομικά κόστη συντήρησης
ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΜΕΘΟΔΟΥ					
Προσεγγίζουν τις συνθήκες πεδίου και το ρυθμό οξύτητας ανά μονάδα δείγματος.	Διεξαγωγή αποτελεσμάτων σε σύντομο χρονικό διάστημα, καλή αξιολόγηση της αλληλεπίδρασης μεταξύ AP και NP.	Μπορεί να εφαρμοστεί σε διαφορετικό ύψ τύπους πετρωμάτων και σε διαφορετικά μεγέθη κόκκων	Δυνατότητα αξιολόγησης της βιολογικής έκπλυσης	Δυνατότητα επεξεργασίας πολλών δειγμάτων ταυτόχρονα	Χρησιμοποιεί απορρίμματα μεταλλείων σε πραγματικές περιβαλλοντικές συνθήκες
	Απλή μέθοδος		Απλή μέθοδος με χαμηλό κόστος εφαρμογής	Χρήση σχετικά απλού εξοπλισμού	Χρησιμοποιείται και σε μεθόδους περιορισμού του όγκου της

					αποστράγγισης
ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΜΕΘΟΔΟΥ					
Μέτρια ευκολία στη χρήση	Μέτρια ευκολία στη χρήση	Δύσκολη ερμηνεία αποτελεσμάτων	Μέτρια ευκολία στη χρήση	Υπόκειται σε μεγάλα σφάλματα κατά τη δειγματοληψία	Ακριβή αρχική κατασκευή
Τα αποτελέσματα χρειάζονται πολύ χρόνο και ειδικό εξοπλισμό	Ανάγκη ειδικού εξοπλισμού	Δεν είναι πρακτική μέθοδος για μεγάλο αριθμό δειγμάτων	Ανάγκη ειδικού εξοπλισμού	Έλλειψη ακρίβειας	Χρονοβόρα μέθοδος
Μέτρια ευκολία ερμηνείας για μεγάλο όγκο δεδομένων	Μέτρια ευκολία ερμηνείας	Χρονοβόρα μέθοδος	Χρονοβόρα μέθοδος		
	Η σχέση με τις φυσικές διεργασίες δεν είναι σαφής		Δύσκολη ερμηνεία αποτελεσμάτων όταν η μεταβολή του pH είναι μικρή		

Παρά το γεγονός ότι τα υπάρχοντα μοντέλα πρόληψης OAM έχουν μελετηθεί αρκετά, μέχρι σήμερα δεν έχουν βρει εκτεταμένες εφαρμογές στην πρόβλεψη των ποσοστών οξειδωσης και της ποιότητας των εκροών σε ενεργά ή μελλοντικά μεταλλεία (Ferguson και Erickson 1988). Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, τα μοντέλα είναι απλουστεύσεις της πραγματικότητας, και συνεπώς υπόκεινται σε υψηλό βαθμό αβεβαιότητας. Μεταξύ των πηγών αβεβαιότητας είναι η ατελής ή μη έγκυρη δομή μοντέλου, η φυσική μεταβλητότητα ορισμένων παραμέτρων και η έλλειψη βαθμονόμησης παραμέτρων και επαλήθευσης του μοντέλου (British Columbia AMD Task Force, 1989).

Ανάμεσα στις μεγαλύτερες ανησυχίες που αντιμετωπίζει η αξιοπιστία των μοντέλων πρόληψης, είναι η βαθμονόμηση και επικύρωση του μοντέλου. Οι παράμετροι του μοντέλου πρέπει να προσαρμοστούν ώστε να ταιριάζουν με τις συνθήκες που επικρατούν σε ένα πραγματικό μεταλλείο. Επομένως, πρέπει να συλλέγονται και να ενσωματώνονται στη δομή του μοντέλου αξιόπιστα και αντιπροσωπευτικά δείγματα, υδρολογικά και γεωχημικά δεδομένα. Η επικύρωση απαιτεί σύγκριση των

προβλέψεων του μοντέλου με τα πραγματικά αποτελέσματα δειγματοληψίας πεδίου. Μέχρι σήμερα, η διαθεσιμότητα των δεδομένων πεδίου είναι πολύ περιορισμένη.

3.2.5 Ο ρόλος των μικροοργανισμών στον περιορισμό της OAM

Οι μικροοργανισμοί μπορούν να συμμετέχουν στον περιορισμό της OAM, κυρίως μέσω της μείωσης μετάλλων και θειικών ενώσεων καθώς και άλλων διαδικασιών παραγωγής αλκαλικότητας. Ο βαθμός στον οποίο κάθε διεργασία μπορεί να συμβάλει στην εξουδετέρωση της OAM εξαρτάται από τη χημική σύνθεση της όξινης απορροής, από τις συνθήκες θερμοκρασίας και pH που επικρατούν στο περιβάλλον των απορριμμάτων.

Τα οξύφιλα ετεροτροφικά βακτήρια που υπάρχουν στο περιβάλλον της OAM, μπορεί να συμμετέχουν στον περιορισμό της. Μερικά από αυτά τα βακτήρια όπως το *Acidiphilicum* sp. έχουν την ικανότητα να μεταβολίζουν οργανικά υλικά με τα οποία τρέφονται τα οξειδωτικά βακτήρια του σιδήρου, με το ανταγωνιστικό πλεονέκτημα ανάπτυξης των *Acidiphilicum* sp. Αναστέλλονται οι βιολογικά μεσολαβούμενες αντιδράσεις οξείδωσης του σιδήρου (Johnson, 1995).

Η μείωση του μαγγανίου και του σιδήρου μπορεί επίσης να συμβάλει στη διαδικασία εξουδετέρωσης. Μικροοργανισμοί όπως τα ετεροτροφικά βακτήρια *Pseudomonas*, *Clostridium* και *Desulfonibrio* μπορούν να μειώσουν άμεσα το μαγγάνιο και το σίδηρο χρησιμοποιώντας τους ως τελικούς δέκτες ηλεκτρονίων υπό αναερόβιες συνθήκες. Η ικανότητα μείωσης του δισθενή σιδήρου είναι ευρέως διαδεδομένη μεταξύ των όξυφιλικών ετεροτροφικών βακτηρίων όπως του *Thiobacillus ferrooxidans*. Όταν το δισθενές σίδηρο ανάγεται σε τρισθενές, είναι πιο εύκολο να απομακρυνθεί, επειδή το τρισθενές σίδηρο αντιδρά με θειούχες ενώσεις. Ως αποτέλεσμα αυτών των αντιδράσεων έχουμε την απελευθέρωση αερίου υδρόθειου ($H_2S \uparrow$) και την παραγωγή αλκαλικότητας.

Άλλες βιολογικές διεργασίες που μπορούν να συμβάλουν στην εξουδετέρωση της OAM, καταναλώνοντας ιόντα υδρογόνου (H^+), είναι (N. Kuyucak, 2002):

- **Αμμωνιοποίηση** (μετατροπή του αζώτου των οργανικών ουσιών σε απλές αμμωνιακές μορφές (NH_4^-) από ετερότροφους μικροοργανισμούς και ένζυμα)
- **Απονιτροποίηση** (βιολογική αναγωγή των νιτρικών σε νιτρώδη, οξείδιο του αζώτου, πρωτοξειδίου του αζώτου και άζωτο (Carlson, 1983) όπου βακτήρια

όπως τα *Pseudomonas*, *Paracoccus*, *Flavobacterium*, *Alcaligenes* και *Bacillus* sp. μετατρέπουν την αμμωνία σε νιτρικά άλατα υπό αναερόβιες συνθήκες) και

- **Παραγωγή μεθανίου** από μεθανογόνα βακτήρια, υπό ανοξικές συνθήκες.

Να σημειωθεί ότι η δημιουργία ανοξικών συνθηκών δεν παρεμποδίζει μόνο τις δραστηριότητες των βακτηρίων που οξειδώνουνθειούχες ενώσεις, αλλά ενισχύει τις δραστηριότητες βακτηρίων που ανάγουν το θείο και συμβάλουν στην πρόληψη και την αποκατάσταση φαινομένων OAM. Αρκετές μέθοδοι για τον έλεγχο, την πρόληψη και τη θεραπεία της OAM έχουν αναπτυχθεί με βάση το SRB.

3.3 Μέθοδοι αντιμετώπισης της OAM

«Η εφαρμογή διορθωτικών ή κατασταλτικών μεθόδων επέμβασης αποτελεί το τελευταίο στάδιο της αντιμετώπισης των επιπτώσεων της OAM και στοχεύει στη συλλογή, επεξεργασία και διαχείριση των παραγομένων αποβλήτων» (Κ. Κορνίτσας & Α. Ξενίδης, 2002). Όπως επισημάνθηκε σε προηγούμενο κεφάλαιο, πριν την υλοποίηση της κατασκευής του μεταλλείου, ο φορέας εκμετάλλευσης πρέπει να αξιολογήσει την πιθανότητα δημιουργίας OAM και να συνυπολογίσει στο συνολικό κόστος της κατασκευής, το κόστος πρόληψης και αντιμετώπισής της. Θα πρέπει επίσης, να εξετάσει την πιθανότητα του ότι η αποκατάσταση μπορεί να χρειάζεται να συνεχιστεί και στο μέλλον, ειδικά μέχρις ότου τα τελικά απορρίμματα να ανταποκρίνονται στα πρότυπα όρια που ορίζονται από τη νομοθεσία (Aljoe W.W. and J.W. Hawkins, 1991).

Οι διάφορες προσεγγίσεις βιολογικής και αβιοτικής αποκατάστασης μπορούν να ταξινομηθούν ως εξής (Carlito Baltazar Tabelin, 2016):

i. Αβιοτικές διεργασίες:

- Εξουδετέρωση με την χρήση ασβέστη σε συνδυασμό με αερισμό (ενεργητική μέθοδος)
- Χρήση άσβεστου, ασβεστόλιθου και υδροξειδίου του νατρίου (ενεργητική μέθοδος)
- Προσθήκη αλκαλίων, όπως, ανοξικοί ασβεστόλιθοι (παθητική μέθοδος)

ii. Βιολογικές διεργασίες:

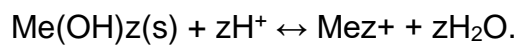
- Χρήση συστημάτων υβριδικών βιοαντιδραστήρων (ενεργητική μέθοδος)
- Αεριζόμενοι υγρότοποι (παθητική μέθοδος)
- Διαπερατά φράγματα (παθητική μέθοδος)

3.3.1 Ενεργητικές μέθοδοι

Ως ενεργητικές μέθοδοι επεξεργασίας ορίζονται ως **«Οι μέθοδοι που στοχεύουν στη βελτίωση της ποιότητας των υδάτων και απαιτούν συνεχή προσθήκη ενέργειας και/ή (βιο)χημικών αντιδραστηρίων»** (Wardell Armstrong LLP, 2008). Η ενεργητική επεξεργασία περιλαμβάνει την προσθήκη χημικών στην πηγή της ΟΑΜ και στα ύδατα που έχουν μολυνθεί από την ΟΑΜ, γεγονός που αυξάνει το pH του νερού και των ιζημάτων σε τιμές 8.5-9.5, ώστε να καταβυθιστούν όλα τα ιόντα υπό μορφή υδροξειδίων, τα οποία στη συνέχεια πρέπει να διαχωριστούν από τα διαλύματα πριν την τελική διάθεση. Ωστόσο, οι χημικές ουσίες είναι ακριβές όπως και η εγκατάσταση επεξεργασίας για την κατασκευή και τη λειτουργία των ενεργητικών μεθόδων (Skousen et al., 1990). Το σύστημα επεξεργασίας της ΟΑΜ είναι αρκετά πολύπλοκο κι αυτό οφείλεται στο ότι επηρεάζεται από πολλούς παράγοντες, όπως, τα χημικά χαρακτηριστικά των ορυκτών που προκαλούν την ΟΑΜ, την προς επεξεργασία ποσότητα της ΟΑΜ, οι κλιματικές συνθήκες, τα εδαφικά χαρακτηριστικά, τα χαρακτηριστικά της παραγόμενης ιλύος και ο προβλεπόμενος χρόνος ζωής του μεταλλείου. Η εφαρμογή ενεργητικών διορθωτικών μεθόδων επέμβασης αποσκοπεί στην παραγωγή απορροής που πληροί τις περιβαλλοντικές προδιαγραφές για ασφαλή διάθεση υγρών αποβλήτων και ιλύος (από την καταβύθιση των βαρέων μετάλλων), η οποία μπορεί να διατεθεί με περιβαλλοντικά κατάλληλες τεχνικές. «Η μέθοδος, που χρησιμοποιείται συχνότερα, στοχεύει στην εξουδετέρωση της ΟΑΜ με προσθήκη βάσεων (αντιδραστήρια), προκαλώντας έτσι αύξηση του pH και καταβύθιση των βαρέων μετάλλων υπό μορφή υδροξειδίων» (Κ. Κομνίτσας & Α. Ξενίδης, 2002). Εκτός από την προσθήκη βάσεων, ως αντιδραστήρια, μπορεί να χρησιμοποιηθούν οργανικά πολυμερή κροκιδωτικά ή πιο σπάνια αέρια υπό πίεση. Οι δυναμικές μέθοδοι επεξεργασίας έχουν σκοπό την παραγωγή ενός τελικού κατεργασμένου υγρού αποβλήτου, το οποίο ικανοποιεί τα

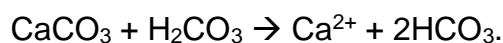
θεσμοθετημένα περιβαλλοντικά όρια απόρριψης σε υδάτινους αποδέκτες. Η περιεχόμενη οξύτητα εξουδετερώνεται και οι περιεχόμενοι ρυπαντές (βαρέα και τοξικά μέταλλα) καταβυθίζονται ως αδιάλυτες ενώσεις (υδροξειδία, θειούχες), σχηματίζοντας μία λάσπη εξουδετέρωσης, η οποία μπορεί να αποθεθεί με περιβαλλοντικά ασφαλή τρόπο σε ειδικά διαμορφωμένες λεκάνες απόθεσης (Κ. Αδάμ, 2010).

Οι τελικές συγκεντρώσεις των ιόντων στα παραγόμενα κατεργασμένα απορρίμματα, καθορίζονται από την τελική τιμή του pH με βάση την ισορροπία της αντίδρασης (Jüttner I.,2000):



Οι συχνότερες χημικές ουσίες/αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται για τις ενεργές θεραπείες είναι ασβεστόλιθος, ενυδατωμένη άσβεστος, ανθρακικό νάτριο, καυστική σόδα και σε ορισμένες περιπτώσεις αμμωνία (Carlito Baltazar Tabelin, 2016).

- **Ασβεστόλιθος** (Brady et. al, 1990): Χρειαζόμαστε ασβεστόλιθο (CaCO_3) υψηλής περιεκτικότητας σε ασβέστιο (Ca^{2+}). Ο ασβεστόλιθος (ανθρακικό ασβέστιο) αυξάνει το pH του νερού καταναλώνοντας ιόντα υδρογόνου και προσθέτοντας αλκαλικότητα μέσω διπτανθρακικών ιόντων (bicarbonate ions). Καθώς το pH του όξινου νερού αυξάνεται, έχουμε καθίζηση βαρέων μετάλλων και τον σχηματισμό υδροξειδίων, σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις (Brady et. al, 1990):



Η εξουδετέρωση συμβαίνει τόσο με τη διάλυση του ασβεστόλιθου όσο και με την εξώθηση (exsolution) του διοξειδίου του άνθρακα από το νερό.

Το κύριο πλεονέκτημα της χρήσης του ασβεστόλιθου ως χημικό υλικό για την αποκατάσταση φαινομένων ΟΑΜ είναι το χαμηλό κόστος, η ευκολία στην χρήση και ο σχηματισμός λάσπης υψηλής πυκνότητας. Η παραγόμενη λάσπη, έχει μεγαλύτερη πυκνότητα, αυτό συνεπάγεται και ότι καταλαμβάνει μικρότερο όγκο, τα δύο προηγούμενα κριτήρια συντελούν στην πιο εύκολη επεξεργασία της ιλύος (σημειώσεις Ανδρεαδάκη Α., ΕΜΠ). Η επεξεργασμένη

λάσπη μπορεί να χρησιμοποιηθεί μετέπειτα κατά το στάδιο αποκατάστασης του μεταλλείου.

Ως μειονεκτήματα της χρήσης του ασβεστόλιθου, είναι ότι απαιτείται αρκετός χρόνος για να πραγματοποιηθεί η αντίδραση εξουδετέρωσης. Η καθυστέρηση προκύπτει λόγω του ότι τα σωματίδια του ασβεστόλιθου καλύπτονται από σιδηρούχα ιζήματα τα οποία δημιουργούν μία μορφή κρούστας, παρεμποδίζοντας τις αντιδράσεις εξουδετέρωσης (Κ. Κομνίτσας & Α. Ξενίδης, 2001). Επίσης, ενώ η ασβεστολιθική λάσπη επεξεργάζεται εύκολα, υπάρχει δυσκολία στην επεξεργασία των στραγγιδίων που προκύπτουν από την παραπάνω τεχνική. Εκτός από την κάλυψη του ασβεστόλιθου με σιδηρούχα ιζήματα, ως προϊόν εξουδετέρωσης έχουμε καταβύθιση γύψου και υδροξειδίων του τρισθενούς σιδήρου. Τα προϊόντα αυτά καλύπτουν την επιφάνεια του ασβεστολιθικού πυθμένα και παρεμποδίζουν την άμεση επαφή του ασβεστόλιθου με το όξινο νερό, αναχαιτίζοντας τις αντιδράσεις εξουδετέρωσης. Η καταβύθιση γύψου δημιουργεί επιπρόσθετα προβλήματα σε σωληνώσεις και αντιδραστήρες. Παράλληλα, το διοξείδιο του άνθρακα ρυθμίζει την αντίδραση, επομένως, καθιστά δύσκολη την αύξηση του pH πάνω από το 6, κάτι που περιορίζει την χρήση του (Akcil & Koldas, 2006). Τέλος, ο ασβεστόλιθος είναι αναποτελεσματικός για απομάκρυνση μαγγανίου και για ΟΑΜ με επίπεδα οξύτητας άνω των 50 mg/L.

- **Δολομίτης** (Α. Φιλιππίδης, 2006): Έχοντας παρόμοια χημική σύσταση με τον ασβεστόλιθο, βρίσκουν αντίστοιχη εφαρμογή. Ο δολομίτης ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), συνεισφέρει Ca^{2+} και Mg^{2+} , εξουδετερώνοντας τις φωσφορικές, θειικές και νιτρικές ενώσεις και προκαλεί καταβύθιση μικρότερων ποσοτήτων ιλύος (Pulles et al, 1996). Τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα της χρήσης δολομιτικών αντιδραστηρίων ταυτίζονται με αυτά των ασβεστολιθικών, με μόνη εξαίρεση, ότι, λόγω της αναγκαιότητας απομάκρυνσης των θειικών ιόντων (με τη μορφή γύψου) που προκύπτουν, παρουσιάζουν μεγαλύτερο κόστος εφαρμογής. Ωστόσο, σύμφωνα με τους Κ. Κομνίτσας & Α. Ξενίδης (2002), τα θειικά ιόντα, που παραμένουν στο διάλυμα, μπορεί να χρησιμοποιηθούν για παραγωγή υδροθείου, το οποίο στη συνέχεια

χρησιμοποιείται για την καταβύθιση των μετάλλων υπό μορφή θειούχων ενώσεων.

- **Ενυδατωμένη Άσβεστος** (Caruccio and Geidel, 1989): Είναι συνήθως εξουδετερωτικός παράγοντας που επιλέγεται σε μεταλλεία εξόρυξης άνθρακα κι αυτό γιατί είναι ασφαλής στην χρήση και σχετικά οικονομική (Πασπαλιάρης I. et al., 2008). Προτιμάται συχνά έναντι άλλων αλκαλικών αντιδραστηρίων, ιδιαίτερα για τη θεραπεία της ΟΑΜ σε μεγάλες ποσότητες, λόγω της υψηλής αντιδραστικότητας και της αφθονίας του (Kuyucak, 2001b). Τα σημαντικότερα μειονεκτήματα είναι ο μεγάλος όγκος της παραγόμενης ιλύος (συγκριτικά με τον ασβεστόλιθο) και το υψηλό αρχικό κόστος κατασκευής της μονάδας επεξεργασίας.
- **Σόδα** (Πασπαλιάρης I. et al., 2008): Η χρήση ανθρακικού νατρίου (Na_2CO_3) είναι ιδιαίτερα αποτελεσματική για την επεξεργασία της όξινης απορροής σε απομακρυσμένες περιοχές. Μειονεκτήματα αποτελούν το υψηλό κόστος αντιδραστηρίων σε σχέση με τον ασβεστόλιθο και οι κακές ιδιότητες καθίζησης της ιλύος.
- **Καυστική σόδα** (K. A. Natarajan, 2018): Το υδροξείδιο του νατρίου (NaOH) είναι ιδιαίτερα αποτελεσματικό χημικό στοιχείο για την επεξεργασία χαμηλών ροών σε απομακρυσμένες περιοχές και για την επεξεργασία ΟΑ με υψηλή περιεκτικότητα σε μαγγάνιο. Σημαντικά μειονεκτήματα είναι το υψηλό κόστος, οι κίνδυνοι που συνεπάγεται η διαχείριση των χημικών ουσιών, η κακή ποιότητα παραγόμενης ιλύος και τα προβλήματα ψύξης που προκαλούνται σε χαμηλές θερμοκρασίες.
- **Αμμωνία**: Η άνυδρη αμμωνία (NH_3), είναι αποτελεσματική στην επεξεργασία όξινης απορροής υψηλής περιεκτικότητας σιδήρου και μαγγανίου (Faulkner, B., 1991). Η αμμωνία κοστίζει λιγότερο από την καυστική σόδα και έχει κοινά πλεονεκτήματα. Ωστόσο, η χρήση της αμμωνίας είναι δύσκολη και επικίνδυνη, διότι, μπορεί να επηρεάσει τις βιολογικές συνθήκες. Πιθανές επιπτώσεις της χρήσης της είναι η τοξικότητα στα ψάρια και σε άλλους υδρόβιους οργανισμούς, ο ευτροφισμός και η νιτροποίηση. Η χρήση αμμωνίας δεν επιτρέπεται σε όλα τα κράτη και όπου επιτρέπεται, απαιτείται συνεχή παρακολούθηση (K. A. Natarajan, 2018).

Οι σχετικές τιμές των παραπάνω αντιδραστηρίων, συνοψίζονται στον Πίνακα 3.6 (Guide for Acid Rock Drainage).

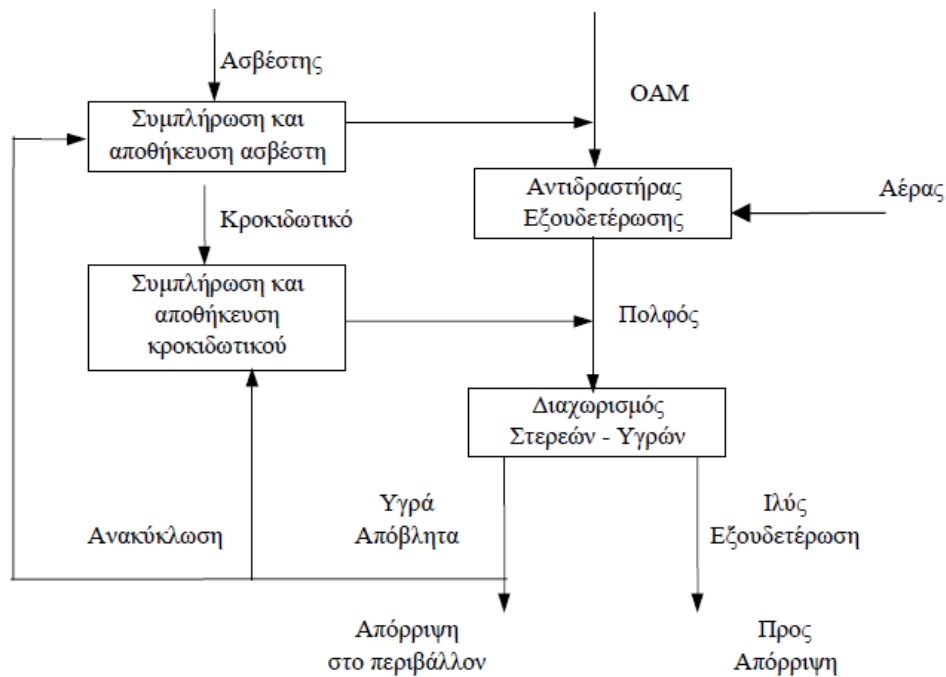
Πίνακας 3.6: Αλκαλικά αντιδραστήρια για την κατεργασία της ΟΑΜ (GARD Guide 3)

Αλκαλικά Αντιδραστήρια	Αξιοποίηση Δυναμικού Εξουδετέρωσης (% αξιοποίηση του προστιθέμενου δυναμικού εξουδετέρωσης)	Κόστος (€ / tn)
Ασβεστόλιθος (CaCO ₃)	30 – 50	8 - 13
Δολομίτης (CaMg(CO ₃) ₂)	90	50 - 85
Ενυδατωμένη άσβεστος (CaO)	90	70 - 210
Σόδα (Na ₂ CO ₃)	60 – 80	170 - 300
Καυστική σόδα (NaOH)	100	550 - 770
Αμμωνία (NH ₃)	70 – 90	420 - 515

Εναλλακτικά αντιδραστήρια που εφαρμόζονται με μικρότερη συχνότητα για την κατεργασία της ΟΑΜ περιλαμβάνουν H₂S, NA₂S, CaS, με την προσθήκη των οποίων τα διαλυμένα μέταλλα καταβυθίζονται ως θειούχες ενώσεις. Τα εναλλακτικά αντιδραστήρια συνήθως παρουσιάζουν μειωμένα κόστη (Πασπαλιάρης Ι. et al., 2008).

Εάν η ποιότητα του τελικού διαλύματος δεν πληροί τα κριτήρια ασφαλούς περιβαλλοντικής διάθεσης, τότε μπορούν να εφαρμοσθούν και συμπληρωματικές μέθοδοι, όπως καταβύθιση των ρύπων υπό μορφή θειούχων ενώσεων, προσρόφηση και ιονεναλλαγή.

Οι Κ. Κομνίτσας & Α. Ξενίδης (2001), απεικόνισαν σε ροϊκό διάγραμμα τη χημική μέθοδο επεξεργασίας της ΟΑΜ (Σχήμα 3.3):



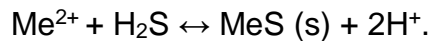
Σχήμα 3.3. Τυπικό διάγραμμα επεξεργασίας ΟΑΜ με συμβατική εξουδετέρωση (Κ. Κορνίτσας & Α. Ξενίδης, 2001)

Σύμφωνα με το Σχήμα 3.3, ως αντιδραστήριο χρησιμοποιείται πολφός ασβέστη, ο οποίος αναμιγνύεται με την όξινη απορροή σε αντιδραστήρες εξουδετέρωσης. Για τον διαχωρισμό των στερεών από τα υγρά προστίθεται κροκιδωτικό ώστε να ευνοηθεί η συσσωμάτωση των στερεών υλικών και να κατακρημνισθούν ταχύτερα (Κ. Κορνίτσας & Α. Ξενίδης, 2001). Τα πιο συχνά ανόργανα κροκιδωτικά μέσα που χρησιμοποιούνται είναι το θειικό αργίλιο ($Al_2(SO_4)_3$), το χλωριούχο αργίλιο ($AlCl_3$), ο τρισθενής θειικός σίδηρος ($Fe_2(SO_4)_3$) και ο χλωριούχος τρισθενής σίδηρος ($FeCl_3$). Τα υγρά απόβλητα καταλήγουν σε δεξαμενές καθίζησης ή υπόκεινται σε διαύγαση. Μετά το διαχωρισμό στερεών/υγρών και την ασφαλή περιβαλλοντική διάθεση της παραγόμενης ιλύος, μέρος των αξιοποιήσιμων μεταλλικών στοιχείων της παραγόμενης ιλύος μπορεί να ανακτηθεί μέσω κατάλληλης επεξεργασίας (Jiang & Gaham, 1998).

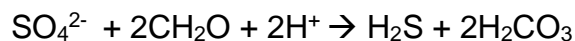
Για να μειωθούν οι συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων στα υδατικά διαλύματα έγιναν προσπάθειες για εναλλακτικές μεθόδους αποκατάστασης. Μία από αυτές ήταν η καταβύθιση των βαρέων μετάλλων ως θειούχες ενώσεις. Οι θειούχες ενώσεις έχουν το πλεονέκτημα να παρουσιάζουν πολύ χαμηλότερη διαλυτότητα σε σχέση με αυτή των αντίστοιχων μεταλλικών ιόντων. Τα περισσότερα βαρέα μέταλλα μπορούν

να απομακρυνθούν με τη μορφή θειούχων ενώσεων. Μόνο το Al δεν έχει αυτή την ικανότητα και απομακρύνεται αποκλειστικά ως υδροξείδιο (Κ. Κομνίτσας & Α. Ξενίδης, 2001).

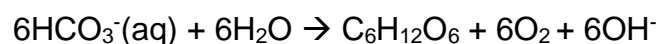
Οι Pedro Ayala-Parra et al. (2016) περιέγραψαν με την ακόλουθη αντίδραση, την καταβύθιση ιόντων των δισθενών μετάλλων (όπως Fe, Zn ή Cu) με χρήση υδροθείου:



Εκτός από χημικές μεθόδους, η μετατροπή των θειικών ενώσεων σε θειούχες, μπορεί να γίνει με βιοχημικό τρόπο και συγκεκριμένα με την δράση μίας ομάδας βακτηριδίων που ονομάζονται “SBR” (π.χ. *Desulphovibrio* sp.). Αυτά τα βακτήρια, μπορεί να μετατρέψουν τις θειικές ενώσεις που περιέχονται στην OAM, σε θειούχες ενώσεις, παράγοντας HCO_3^- (N. Kuyucak, 2002). Κατά την αναγωγή θειικών ενώσεων παράγεται πρώτα HS^- που προσελκύει ελεύθερα ιόντα υδρογόνου (H^+) και ως τελικό προϊόν έχουμε το H_2S . Το παραγόμενο υδρόθειο σχηματίζει αδιάλυτα σύμπλοκα και οδηγεί στην απομάκρυνση των μετάλλων. Το HCO_3^- που απελευθερώνεται οδηγεί σε αύξηση της αλκαλικότητας (δηλ. αύξηση του pH). Οι αντιδράσεις εξηγούνται με τις παρακάτω εξισώσεις (Bruno Bussière, 2002):



Η ένωση CH_2O χρησιμοποιείται για την περιγραφή οργανικού υλικού (π.χ. γλυκόζη $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) όπως αυτή προκύπτει με χρήση φωτοσυνθετικών μικροοργανισμών (Bruno Bussière, 2002):



Όπου οι CH_2O και Me αντιπροσωπεύουν την οργανική ύλη και τα βαρέα μέταλλα, αντίστοιχα.

Σύμφωνα με τον Bruno Bussière (2002), τα SRB είναι φυσικά βακτήρια του εδάφους. Απαιτούν ενώσεις οργανικού άνθρακα χαμηλού μοριακού βάρους (π.χ. απλά οργανικά οξέα), κατάλληλες συγκεντρώσεις θειικού (> 200 mg/L), pH μεγαλύτερο από 4.5 και χαμηλά επίπεδα Eh (< -150mV). Τα SRB μπορούν να λειτουργήσει απουσία οξειδωτικών παραγόντων όπως O_2 και Fe^{3+} . Μια μεγάλη ποικιλία υλικών, ανάλογα με το κόστος και τη διαθεσιμότητά τους, μπορεί να χρησιμοποιηθούν ως

θρεπτικά συστατικά για το υπόστρωμα στο οποίο θα αναπτυχθούν τα βακτήρια. Τέτοιου τύπου θρεπτικά είναι: μελάσα, λυματολάσπη, κοπριά, πολτός ξύλου ή χάρτου, απορρίμματα ζυθοποιίας και σανό. Τα φυσικά οργανικά υλικά παρέχουν αργές, μακροπρόθεσμες θρεπτικές πηγές για τα SRB. Τα υλικά αυτά μπορούν να ενισχυθούν με προϊόντα που περιέχουν άζωτο και / ή φωσφόρο για να ληφθεί η απαιτούμενη βέλτιστη θρεπτική σύνθεση (δηλ. Υπόστρωμα). Τα βακτήρια που βρίσκονται σε φυσικά οργανικά υποστρώματα εκτός από τα SRB χρησιμοποιούν οξυγόνο για την αποικοδόμηση του υλικού και, με τη σειρά τους, δημιουργούν ανοξικές συνθήκες που απαιτούνται για την ανάπτυξη SRB (Zaluski, M.H., Trudnowski, 2003).

Οι απαιτήσεις pH εξασφαλίζονται με την αλκαλικότητα που δημιουργείται από τις μικροβιολογικές διεργασίες και τη διάλυση των ανθρακικών. Η θερμοκρασία επηρεάζει σημαντικά το ρυθμό μικροβιολογικών διεργασιών. Σε επίπεδα χαμηλής θερμοκρασίας (<10°C), ο ρυθμός αντίδρασης μειώνεται περισσότερο από 50% συγκριτικά με τον ρυθμό ανάπτυξης των αντιδράσεων στους 20°C. Ωστόσο, δεδομένου ότι η μέση θερμοκρασία των απορροών και των υπόγειων υδάτων είναι πάνω από 10°C όλο το χρόνο, χωρίς εποχικές διακυμάνσεις, οι απαιτήσεις θερμοκρασίας δεν θέτουν σοβαρούς περιορισμούς για την επεξεργασία αυτών των υδατικών συστημάτων (Bruno Bussière, 2002).

Η αποκατάσταση με την χρήση SRB μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως οικονομικά αποδοτική εναλλακτική λύση στη συμβατική διαδικασία εξουδετέρωσης ασβέστη για τη θεραπεία της OAM. Η λειτουργία του SRB μπορεί να χρησιμοποιηθεί είτε στα συστήματα υγροτόπων, είτε σε βιοαντιδραστήρες που λειτουργούν υπό ελεγχόμενες συνθήκες. Οι ευνοϊκότερες συνθήκες για την ανάπτυξη των βακτηρίων αυτών είναι η ύπαρξη χαμηλού δυναμικού οξειδοαναγωγής σε ουδέτερη περιοχή pH. Χαρακτηριστικά αναφέρεται ότι η θειοαναγωγική μέθοδος με SRB έχει εφαρμοστεί με μεγάλη απόδοση (>99 %) σε εκχυλίσματα OAM με ιδιαίτερα χαμηλό pH (Boonstra et al., 1999).

3.3.2 Παθητικές μέθοδοι

Τα παθητικά συστήματα αντιμετώπισης της ΟΑΜ, παρουσιάζουν αρκετά πιο χαμηλό, ακόμα και μηδενικό λειτουργικό κόστος συγκριτικά με αυτό των ενεργητικών μεθόδων αποκατάστασης διότι, δεν απαιτούν ιδιαίτερη παρακολούθηση ως προς τη λειτουργία και τη συντήρηση, αφού εκμεταλλεύονται τις φυσικές διεργασίες για τη θεραπεία των ρυπασμένων υδάτων (Hedin et al., 1994). Στα πλεονεκτήματα των παθητικών μεθόδων, προστίθεται η δυνατότητα να εγκατασταθούν σε εγκαταλελειμμένα μεταλλεία και σε απομακρυσμένες ή δυσπρόσιτες περιοχές καθώς επίσης είναι ιδανικά για περιοχές όπου η θερμοκρασία, ο ρυθμός βροχοπτώσεων και η χημική σύνθεση δεν παρουσιάζουν έντονες μεταβολές κατά τη διάρκεια του έτους (Eger & Wagner, 1995).

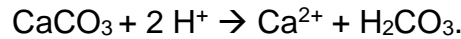
Τα πιο συνηθισμένα συστήματα παθητικής αποκατάστασης είναι τα: Anoxic Limestone Drain (ALD), τεχνητοί αναερόβιοι και αερόβιοι υγρότοποι και η μέθοδος της βιοαπορρόφησης. Η απόδοση μεμονωμένων συστημάτων είναι συνυφασμένη τόσο με την ποιότητας όσο και με την ποσότητας της αποστράγγισης των μεταλλείων. Ο ρυθμός ροής, οι συγκεντρώσεις ρύπων, το pH και η αλκαλικότητα (ή οξύτητα) είναι εξαιρετικά σημαντικές παράμετροι για την απόδοση του συστήματος (Bruno Bussière, 2002).

Πιο αναλυτικά οι παθητικές μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για την αντιμετώπιση της ΟΑΜ, είναι:

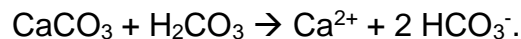
A. Anoxic Limestone Drain (ALD) (Robert S. Hedin George R. Watzlaf, 1994):

Τα συστήματα ALD (Ανοξικές Ασβεστολιθικές Τάφροι), αντιμετωπίζουν την ΟΑΜ προσθέτοντας αλκαλικότητα στο νερό. Είναι αβιοτικά συστήματα και αποτελούνται από ένα ασβεστολιθικό (CaCO_3) υπόστρωμα (CaCO_3) το οποίο έχει τον ρόλο του αγωγού. Το υπόστρωμα τοποθετείται κάτω από την επιφάνεια του εδάφους και καλύπτεται με υφασμάτινο φίλτρο και άργιλο (ή άλλα υλικά), προκειμένου να μην έρχεται σε επαφή με το περιβάλλον και να δημιουργούνται ανοξικές συνθήκες (Brodie et al., 1992). Σε αρκετές εφαρμογές, μεταξύ του ασβεστολιθικού υποστρώματος και του αργιλικού καλύμματος τοποθετείται πλαστική μεμβράνη που αποσκοπεί στην πλήρη αποφυγή εισροής οξυγόνου. Στα συστήματα αυτά, μπορεί επιπλέον να πραγματοποιηθεί και μερική απομάκρυνση ιόντων δισθενούς σιδήρου (Fe^{2+}), ψευδαργύρου (Zn^{2+}) και μαγγανίου (Mn^{2+}), τα ιόντα αυτά, καταβυθίζονται με

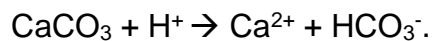
τη μορφή ανθρακικών ενώσεων. Η ροή της OAM μέσω συστημάτων ALD καθοδηγείται από τη βαρύτητα, επιτρέποντας στα όξινα στοιχεία των υδάτων να αντιδράσουν με τον ασβεστόλιθο και να απελευθερωθεί ανθρακικό οξύ (H_2CO_3), σύμφωνα με την αντίδραση (Brant et al., 1995; Brodie et al., 1991):



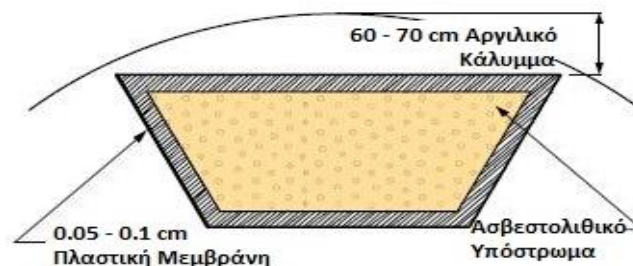
Το ανθρακικό οξύ στη συνέχεια αντιδρά με τον ασβεστόλιθο για να παραχθεί αλκαλικότητα (HCO_3^-), κατά συνέπεια, αυξάνεται το επίπεδο pH του ύδατος (Brant et al., 1995; Brodie et al., 1991):



Όταν το pH στο νερό αυξάνεται πάνω από 6.4, το HCO_3^- επικρατεί το διαλυμένο ανθρακικό άλας. Σε αυτό το στάδιο, η όξινη απορροή αντιδρά με τον ασβεστόλιθο δημιουργώντας αλκαλικότητα (Brant et al., 1995; Brodie et al., 1991):



Ο βαθμός διάλυσης αυξάνεται σε αναερόβια περιβάλλοντα λόγω της μείωσης του σχηματισμού ιζήματος δισθενούς σιδήρου, επίσης, λόγω της αύξησης του διαλυμένου CO_2 που επηρεάζει άμεσα τη διαλυτότητα των ανθρακικών ενώσεων (Hedin and Nairn, 1992). Με την αύξηση του CO_2 , αυξάνεται και η αλκαλικότητα (Kilborn, 1996). Η όξινη απορροή που παρουσιάζει χαμηλά ποσοστά διαλυμένου οξυγόνου ($DO < 1\text{mg/L}$), αλουμινίου ($Al^{3+} < 1\text{mg/L}$) και τρισθενούς σιδήρου ($Fe^{3+} < 1\text{mg/L}$) είναι ιδανικές συνθήκες για τη θεραπεία της OAM με σύστημα ALD (Faulkner & Skousen, 1994). Εάν δεν είναι, ο κίνδυνος πρόωρης αποτυχίας αυξάνεται (Hedin et. Al., 1994). Τα συστήματα ALD χρησιμοποιούνται κυρίως ως στάδιο προεπεξεργασίας της OAM. Η εκροή στην έξοδο των ALD χαρακτηρίζεται από pH 6.5 – 7.5 και αλκαλικότητα 300 mg $CaCO_3/L$.



Σχήμα 3.4. Σχηματική απεικόνιση συστήματος ALD (Skousen et al., 1996a)

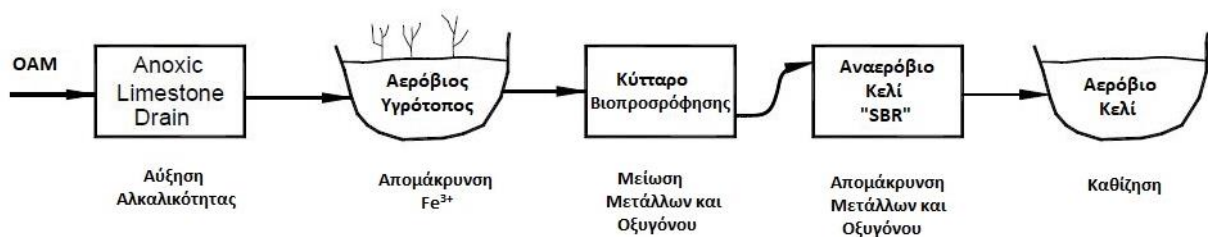
B. Τεχνητοί Υγρότοποι:

Οι τεχνητοί υγρότοποι είναι σύνθετα συστήματα όπου λαμβάνουν μέρος ποικίλες φυσικές, χημικές, μικροβιολογικές και φυτοδιαμεσολαβούμενες διεργασίες που μπορούν να προκαλέσουν σημαντικές αλλαγές στη χημεία των υδάτων. Έρευνες, έδειξαν ότι οι υγρότοποι έχουν σημαντική ικανότητα απομάκρυνσης ιχνοστοιχείων και αύξησης των τιμών χαμηλού pH (MEND, 1990; Pett et al., 1990; Wheeler et al., 1991). Με την προσθήκη οργανικών και θρεπτικών ουσιών, εκτός από αύξηση της αλκαλικότητας, παρατηρήθηκε μείωση της περιεκτικότητας σε μέταλλα και περιορισμός της παραγόμενης οξύτητας.

Οι γενικοί μηχανισμοί απομάκρυνσης που έχουν αναγνωριστεί τόσο σε φυσικούς όσο και σε τεχνητούς υγρότοπους περιλαμβάνουν οξειδωση και καταβύθιση μεταλλικών οξειδίων, προσρόφηση και συμπλοκοποίηση μετάλλων από οργανικά υποστρώματα, καθίζηση, διήθηση αιωρούμενων και κολλοειδών σωματιδίων και μείωση του θειικού οξέος, η οποία ακολουθείται από καθίζηση θειούχων μετάλλων (Cohen, 1996). Η ανάπτυξη και η αποσύνθεση των φυτών σε έναν υγρότοπο αποτελούν σταθερή πηγή οργανικού υποστρώματος. Η οργανική ύλη συντελεί στην ανταλλαγή ιόντων και προσρόφησης ενώ ενεργοποιεί βακτηριακές δραστηριότητες και αντιδράσεις, οι οποίες προωθούν μια σειρά βιοτικών και αβιοτικών διεργασιών. Η χλωρίδα που αναπτύσσεται σε έναν τεχνητό υγρότοπο ευνοεί την προσκόλληση θρεπτικών στοιχείων για την ανάπτυξη βακτηρίων και αποτελεί δίαυλο της υδατικής ροής, αυξάνοντας έτσι την επαφή με τους μικροοργανισμούς, τα θρεπτικά συστατικά, ενώ παράλληλα προάγει την ομαλή κατανομή ροής υδάτων εντός του συστήματος (N. Kuyucak, 2002).

Στους περισσότερους τεχνητούς υγρότοπους, όπου υπάρχει ελεύθερη επιφάνεια νερού, οι συνθήκες που επικρατούν είναι αερόβιες. Οι αναερόβιες συνθήκες αναπτύσσονται κυρίως κάτω από την επιφάνεια του ιζήματος, δηλαδή στον πυθμένα του υγροτόπου. Τα μέταλλα απομακρύνονται στις αερόβιες ζώνες με αντιδράσεις οξειδωσης, καθίζησης, προσρόφησης και συμπλοκοποίησης. Στις αναερόβιες ζώνες, η εξουδετέρωση επιτυγχάνεται κυρίως με δραστηριότητα SRB (εδαφικά βακτήρια, βλ. κεφ. 3.3.1) και με την αύξηση της αλκαλικότητας που σχετίζεται με χημικές και μικροβιακές αντιδράσεις, όπως η διάλυση ασβεστολιθικών στρωμάτων.

Τα τελευταία χρόνια, η μέθοδος των τεχνητών υγροτόπων εφαρμόζεται πολύ συχνά για τη θεραπεία της ΟΑΜ. Υπάρχουν τρεις κατηγορίες τεχνητών υγροτόπων, οι αερόβιοι, οι αναερόβιοι και ο συνδυασμός αυτών των δύο. Η εφαρμογή ενός συνδυασμού αερόβιων και αναερόβιων υγροτόπων έχει βρεθεί ότι είναι ιδιαίτερα αποτελεσματική μέθοδος όσον αφορά την παραγωγή αλκαλικότητας και την εξασθένιση της ΟΑΜ (Kerler & McCleary, 1994). Ένα παράδειγμα σταδιακών αερόβιων και αναερόβιων κατασκευασμένων υγροτόπων απεικονίζεται παρακάτω στο Σχήμα 3.5 (N. Kuyucak, 2002).

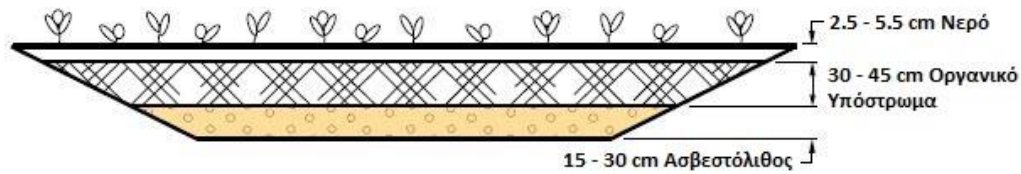


Σχήμα 3.5. Παράδειγμα συνδυασμού μεθόδων ανοξικών και αερόβιων υγροτόπων (N. Kuyucak, 2002)

Γ. Αναερόβιοι Υγρότοποι:

Οι αναερόβιοι υγρότοποι χρησιμοποιούνται γενικά για την επεξεργασία υδάτων αποστράγγισης που περιέχουν υψηλό φορτίο οξύτητας (>300 g/L), αυξημένες συγκεντρώσεις σιδήρου (Fe³⁺), αλουμινίου (Al²⁺) και διαλυμένου οξυγόνου (DO) ή pH μικρότερο από 4 (Hedin et al., 1994). Η ροή κάτω από την επιφάνεια του νερού και μέσω οργανικού υποστρώματος (μίγμα κομπόστ) βάθους 30cm - 45cm, δεσμεύεται το οξυγόνο και δημιουργούνται αναερόβιες συνθήκες οι οποίες εντείνουν τη διαλυτοποίηση του ασβεστόλιθου που βρίσκεται ως υποκείμενος σχηματισμός του οργανικού υποστρώματος (Kleinmann & Hedin, 1993). Επιπλέον, ενισχύονται χημικές και μικροβιακές διεργασίες, οι οποίες αυξάνουν την αλκαλικότητα. Το υπόστρωμα αποτελείται συνήθως από ένα χαμηλού κόστους, αλλά υψηλής οργανικής περιεκτικότητας υλικό, όπως κομπόστ μανιταριών, πριονίδι, κοπριά, φύλλα, σανό ή τύρφη. Τέτοιου είδους υπόστρωμα δρα ως θρεπτική πηγή για την ανάπτυξη των SBR (θειοαναγωγικά βακτήρια). Τα δύο πιο αποδοτικά υλικά που

χρησιμοποιούνται για το υπόστρωμα είναι αρκετά φρέσκο λίπασμα ή κοπριά αναμεμιγμένη με σανό (Skousen, 1997).



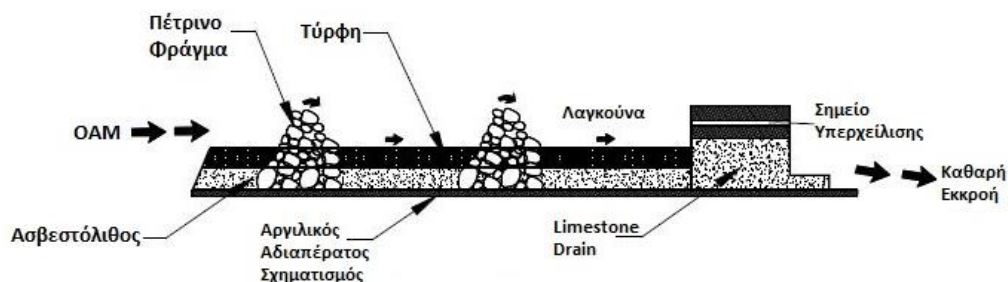
Σχήμα 3.6. Σχηματική απεικόνιση αναερόβιου υγρότοπου (John J. Metesh, 1998)

Δ. Αερόβιοι Υγρότοποι:

Οι αερόβιοι υγρότοποι αποτελούν το πιο σύνηθες παθητικό σύστημα επεξεργασίας. Έχουν συνήθως βάθος 15 cm - 45 cm και μοιάζουν με φυσικούς υγρότοπους. Κατασκευάζονται έτσι ώστε να μεγιστοποιούν τις αντιδράσεις οξειδωσης που προκαλούν την καθίζηση μετάλλων (στον πυθμένα του υγρότοπου), κυρίως σιδήρου ή / και μαγγανίου με τη μορφή οξειδίων και υδροξειδίων. Οι αερόβιοι υγρότοποι είναι πιο αποτελεσματικοί τα εκχυλίσματα περιέχουν υψηλή αλκαλικότητα. (Hedin, 1996). Καθώς τα διαλυμένα μέταλλα οξειδώνονται, παρατηρείται αύξηση της οξύτητας λόγω της απελευθέρωσης ιόντων H^+ και της κατανάλωσης αλκαλικότητας που σχετίζεται με αντιδράσεις οξειδωσης.

Οι περισσότεροι αερόβιοι υγρότοποι περιέχουν φυτά που αναπτύσσονται σε υπόστρωμα από άργιλο ή ιλύ. Οι πυκνές βάσεις των φυτών που αναπτύσσονται χρησιμεύουν ως μέσο προσκόλλησης για βακτήρια και φύκια, με αποτέλεσμα να λειτουργούν ως υδραυλικός φραγμός για τη μείωση της ροής του νερού, ενισχύοντας τον χρόνο παραμονής του στον υγρότοπο. Στους αερόβιους υγρότοπους, λαμβάνουν χώρα πολλές αντιδράσεις οξειδωσης. Ως αποτέλεσμα αυτών των αντιδράσεων είναι, η καθίζηση των μετάλλων (π.χ. Fe, Mn) ως οξείδια και υδροξείδια, καθώς επίσης και η αποσύνθεση οργανικού υλικού (Hedin et al., 1994). Τα μέταλλα μπορούν να σχηματίσουν σύμπλοκα με τα οργανικά υλικά του υποστρώματος, έτσι ακινητοποιούνται και ως εκ τούτου παραμένουν στο σύστημα. Ο υγρότοπος λειτουργεί επίσης ως φίλτρο και ενισχύει την καθίζηση των αιωρούμενων στερεών. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αερόβιου υγρότοπου είναι αυτό που παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.7, ο οποίος εφαρμόστηκε για την αποκατάσταση

της OAM σε περιοχές ορυχείων που βρίσκονται στις Ηνωμένες Πολιτείες και στο Κεμπέκ του Καναδά (Eger et al., 1997; Kuyucak, 2001b). Όπως φαίνεται στο Σχήμα, κατασκευάστηκε μια ανοιχτή τάφρος γύρω από σωρούς πετρωμάτων που παρήγαγαν OA. Η όξινη απορροή συλλεγόταν στον αερόβιο υγρότοπο, ο οποίος είχε τη μορφή τάφρου. Η τάφρος εφοδιάστηκε με ένα στρώμα ασβεστόλιθου και τύρφης προερχόμενη από μια κοντινή περιοχή ελών. Επίσης τοποθετήθηκαν στοιβαγμένα, πέτρινα διάτρητα φράγματα για να ελέγχεται η ροή της OAM. Η OAM ερχόταν σε επαφή με τον ατμοσφαιρικό αέρα με αποτέλεσμα την οξείδωση του σιδήρου και τελικά την κατακρήμνισή του εντός της τάφρου. Ένα μικρό σύστημα ALD εγκαταστάθηκε στην έξοδο της τάφρου για να εξουδετερώσει την οξύτητα του νερού. Το σύστημα που εγκαταστάθηκε στο Κεμπέκ του Καναδά το 1997 έχει υψηλή αποδοτικότητα και παράγει καλή ποιότητα εκροής που μπορεί να πληροί τα ρυθμιζόμενα πρότυπα, ακόμη και στις δύσκολες χειμερινές συνθήκες που επικρατούν στον Καναδά (Kuyucak, 2001b, N. Kuyucak, 2002).



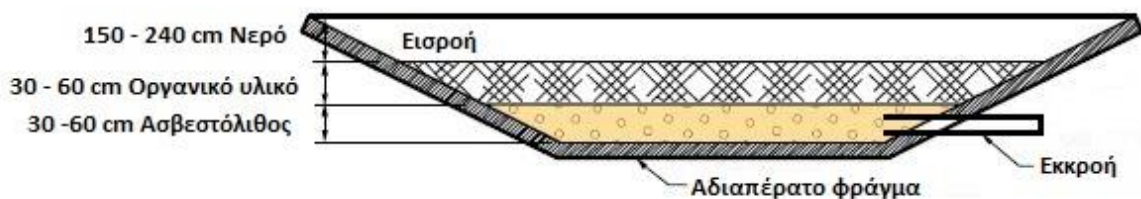
Σχήμα 3.7. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αερόβιου υγρότοπου (N. Kuyucak, 2002).

Δύο είναι τα κύρια μειονεκτήματα κατά τη χρήση τεχνητών υγροτόπων ως μέθοδο αποκατάστασης, λόγω εποχιακής διακύμανσης, ο ρυθμός απομάκρυνσης της όξινης απορροής δεν είναι σταθερός και οι επιδιορθώσεις στον σχεδιασμό τέτοιου είδους συστημάτων είναι ανέφικτες (John J. Metesh, 1998). Επίσης, η ικανότητα μείωσης οξέος / απομάκρυνσης μετάλλων εξασθενεί με την πάροδο του χρόνου (Eger & Wagner, 1995) καθώς το υπόστρωμα γεμίζει με μέταλλα. Ωστόσο, εάν οι ροές εισόδου είναι χαμηλές και πραγματοποιείται περιοδική συντήρηση, οι υγρότοποι μπορούν να παρέχουν μακροχρόνια επεξεργασία της OAM (Eger et al., 1994).

Ε. Συστήματα παραγωγής αλκαλικότητας (APS):

Τα συστήματα παραγωγής αλκαλικότητας (Alkalinity Producing Systems), είναι ένας συνδυασμός ALD και αναερόβιου υγρότοπου. Αποτελεί εναλλακτική λύση για την επεξεργασία υδάτων αποστράγγισης που περιέχουν αυξημένες συγκεντρώσεις σιδήρου (Fe^{3+}), αλουμινίου (Al^{2+}) και διαλυμένου οξυγόνου (DO) (Kepler & McCleary, 1994). Έχει τη μορφή δεξαμενής καθίζησης αποτελείται από ένα ασβεστολιθικό ($CaCO_3$) υπόστρωμα, το οποίο καλύπτεται με οργανικό υλικό.

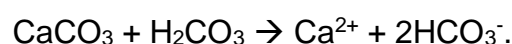
Ο σχεδιασμός λειτουργίας αυτών των συστημάτων, βασίζεται στη δημιουργία αναγωγικών συνθηκών εντός του υποστρώματος, προκειμένου να έχουμε αναγωγή του τρισθενούς σιδήρου σε δισθενή ($Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$). Ένα σύστημα APS έχει τη μορφή δεξαμενής καθίζησης (Σχήμα 3.8) και σχεδόν σε όλες τις εφαρμογές του ακολουθείται από αερόβιο υγρότοπο (Kepler & McCleary, 1994).



Σχήμα 3.8. Σχηματική απεικόνιση συστήματος APS (John J. Metesh, 1998)

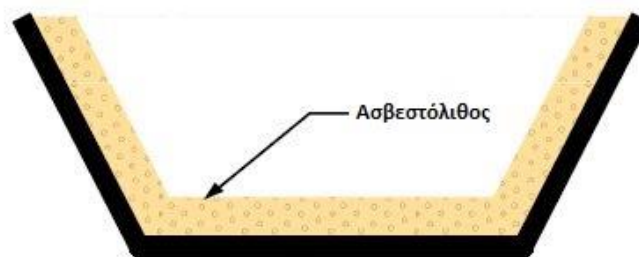
Στ. Ανοιχτά Ασβεστολιθικά Κανάλια:

Τα ανοιχτά ασβεστολιθικά κανάλια (open limestone channels) είναι από τις πιο απλές και φθηνές παθητικές μεθόδους αποκατάστασης της ΟΑΜ. Κατασκευάζονται με δύο τρόπους. Ο πρώτος τρόπος είναι η κατασκευή μίας ασβεστολιθικής τάφρου στην οποία συλλέγεται η όξινη απορροή της ΟΑΜ, κάτω από τον ασβεστόλιθο χρησιμοποιούνται αδιαπέρατες επενδύσεις για να αποφευχθεί η διείσδυση της ΟΑΜ στον υπόγειο υδροφόρο ορίζοντα (EnviroSci Inquiry). Ο δεύτερος τρόπος είναι, η τοποθέτηση θραυσμάτων ασβεστόλιθου απευθείας σε μολυσμένο νερό από ΟΑΜ. Η διάλυση του ασβεστόλιθου προσθέτει αλκαλικότητα στο νερό και αυξάνει το pH από την αντίδραση του ασβεστίτη με το ανθρακικό οξύ, σύμφωνα με την αντίδραση (Paul Ziemkiewicz, 1994):



Η ύπαρξη Fe^{3+} στην ΟΑ προκαλεί οξείδωση του $Fe(CO)_3$ και $Fe(OH)_3$, δημιουργώντας το φαινόμενο της επικάλυψης του ασβεστολίθου λόγω της καταβύθισης των οξειδωμένων υδροξειδίων, με αποτέλεσμα τη μείωση της παραγωγής αλκαλικότητας και την απαίτηση μεγάλων ποσοτήτων ασβεστόλιθου για να εξασφαλιστεί μακροπρόθεσμη επιτυχία στη λειτουργία αυτών των συστημάτων. Ωστόσο, αρκετές μελέτες έχουν δείξει ότι εξακολουθεί να προσθέτει αλκαλικότητα στο νερό αν και με μειωμένο ρυθμό και έτσι τα ανοιχτά κανάλια ασβεστόλιθου μπορεί να είναι αποτελεσματικά εάν σχεδιαστούν σωστά (John J. Metesh et al., 1998).

Τα ανοικτά κανάλια ασβεστόλιθου είναι ιδιαίτερα χρήσιμα σε εδάφη με μεγάλη κλίση, όπου κανένα άλλο παθητικό σύστημα δεν είναι κατάλληλο. Τα πιο λειτουργικά κανάλια έχουν κλίσεις μεγαλύτερες από 20% και χρησιμοποιούν ασβεστολιθικό στρώμα μεγάλου πάχους. Τόσο η κλίση του καναλιού, όσο και το μέγεθος του στρώματος του ασβεστόλιθου μπορούν να ελαχιστοποιήσουν την καθίζηση των εναιώρηση μετάλων, εμποδίζοντας τη σύνδεση του καναλιού (Ziemkiewicz et al., 1997).

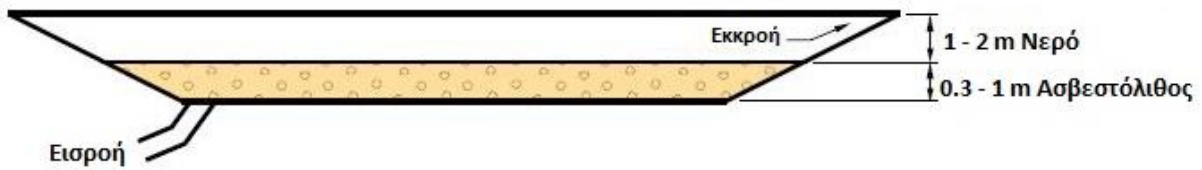


Σχήμα 3.9. Σχηματική απεικόνιση Ανοιχτού Ασβεστολιθικού Καναλιού (Skousen et al., 1996a)

Άλλα παθητικά συστήματα που βρίσκουν πιο σπάνια εφαρμογή από τα προηγούμενα, είναι τα εξής:

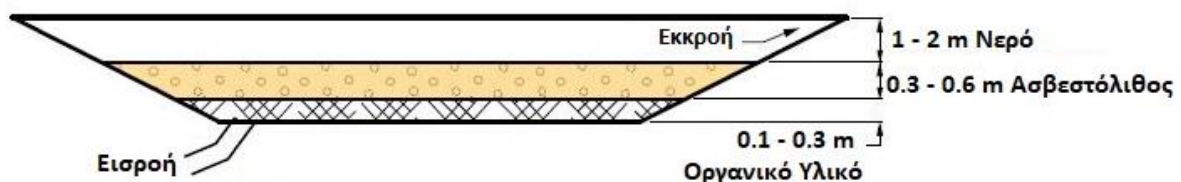
- **Ασβεστολιθικές Λίμνες:** Παρέχουν λύση στην αποκατάσταση της ΟΑΜ, ασβεστόλιθος τοποθετείται στον πυθμένα της λίμνης και το νερό ρέει διαμέσου αυτού και πρέπει να έχει χρόνο παραμονής 1 έως 2 ημέρες για να προκύψει διάλυση του ασβεστόλιθου (Σχήμα 8). Ως προς την κατασκευή, χρειάζεται επάρκεια χώρου, δυνατότητα συγκράτησης 1 – 3 m νερού, 0.3 – 1

m πάχος στρώματος ασβεστόλιθου, ενώ ο σχεδιασμός της εξαρτάται από την τοπογραφία της περιοχής (Daniel Kirby, 2014).



Σχήμα 3.10. Σχηματική απεικόνιση ασβεστολιθικής λίμνης (John J. Metesh et al., 1998)

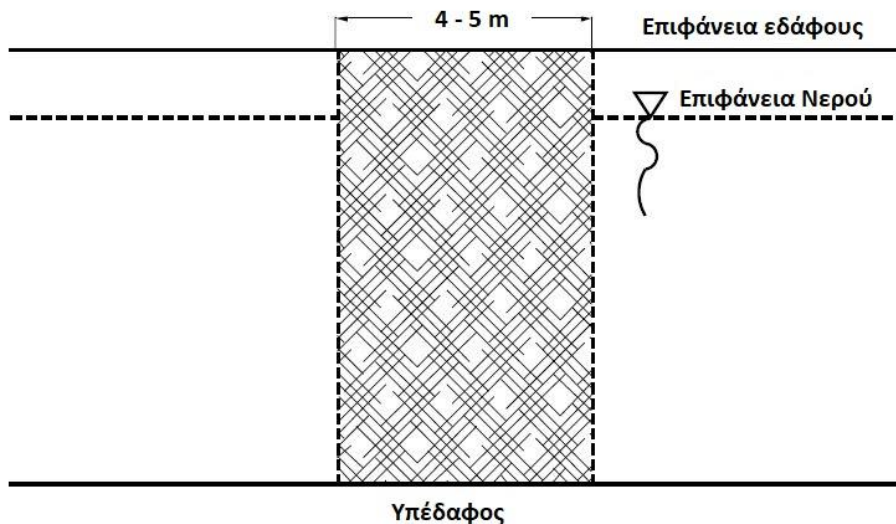
- **Συστήματα παραγωγής αντίστροφης αλκαλικότητας (RAPS):** Η εφαρμογή των συστημάτων παραγωγής αντίστροφης αλκαλικότητας (Reverse Alkalinity Producing Systems) είναι παρόμοια με τα συστήματα ασβεστολιθικών λιμνών (Σχήμα 9). Οργανικό υλικό (π.χ. κόμποστ), επιστρώνεται στον πυθμένα της λίμνης και επικαλύπτεται με ασβεστόλιθο (Skousen et al., 1996b). Τα μέταλλα φιλτράρονται και αφαιρούνται καθώς διαπερνούν το οργανικό υλικό. Περίπου 1 έως 2 m νερού καλύπτουν την οργανική ύλη και τον ασβεστόλιθο για τη διατήρηση αναερόβιων συνθηκών. Αυτό το σύστημα λειτουργεί αποδοτικά για χαμηλές έως μέτριες ροές όξινης απορροής.



Σχήμα 3.11. Σχηματική απεικόνιση συστήματος RAPS (John J. Metesh et al., 1998)

- **Διαπερατά κατακόρυφα φράγματα:** Αποτελούνται από μία ζώνη (έχει τη μορφή τοίχους) εντός του μολυσμένου υδροφορέα (Σχήμα 9). Η ζώνη αυτή πρέπει να είναι τοποθετημένη έτσι ώστε όλη η ποσότητα των μολυσμένων υδάτων να διέρχεται μέσω αυτής συνήθως και ως υλικό επιλέγεται οργανικό υλικό (λίπασμα, κομπόστ φύλλων και κομμάτια ξύλου αναμεμιγμένα με χαλίκι), καυστική σόδα ή ζεόλιθος. Τα υλικά αυτά έχουν τη δυνατότητα είτε να αφαιρέσουν τους ρύπους από το νερό, είτε να τους μειώσουν. Επιπλέον, το υλικό που χρησιμοποιείται πρέπει να είναι επαρκώς αντιδραστικό για τη μείωση των συγκεντρώσεων θειικών, διαπερατό, να μην προκαλούνται

εύκολα προβλήματα έμφραξης και να διατηρείται η αντιδραστικότητα του για μεγάλο χρονικό διάστημα (Benner et al, 1997).



Σχήμα 3.12. Σχηματική απεικόνιση διαπερατού κατακόρυφου φράγματος (John J. Metesh et al., 1998)

Συχνά τα παθητικά συστήματα αποκατάστασης προτιμώνται από τα ενεργητικά, αυτή η προτίμηση έγκειται στο ότι (Bruno Bussièrre, 2002):

- Τα παθητικά συστήματα είναι μια βιώσιμη εναλλακτική λύση συγκριτικά με τις ακριβές ενεργητικές μεθόδους.
- Το κόστος συντήρησης, παρακολούθησης, επιλογής υλικών, καθώς και οι ενεργειακές απαιτήσεις είναι ελάχιστες.
- Τα παθητικά συστήματα προστατεύουν τους υπόγειους υδροφορείς, συντελούν στην αποκατάσταση μολυσμένων υδάτων και εγκλωβίζουν τα επιβλαβή στοιχεία της ΟΑΜ εντός του συστήματος.
- Ενσωματώνουν μια σειρά φυσικών, χημικών και βιολογικών διεργασιών, μειώνοντας τις συγκεντρώσεις των μετάλλων σε πολύ χαμηλά επίπεδα, παρόμοια τις συγκεντρώσεις μετάλλων που προκύπτουν από διαδικασίες καθίζησης με την χρήση χημικών.
- Τα παθητικά συστήματα εξαλείφουν τα προβλήματα συλλογής και διάθεσης ιλύος.
- Σε παθητικά συστήματα χρησιμοποιούνται φυσικά υλικά αντί για χημικά αντιδραστήρια, έτσι, τα παθητικά συστήματα αποτελούν μεθόδους που

διαταράσσουν λιγότερο το φυσικό περιβάλλον και την αισθητική του τοπίου που υφίσταται αποκατάσταση. Επιπλέον, με την επιλογή της μεθόδου τεχνητού υγροτόπου ως μέσο αποκατάστασης της OAM, μπορεί με την κατάλληλη παρακολούθηση να γίνει ένα πολύτιμο καταφύγιο άγριας ζωής.

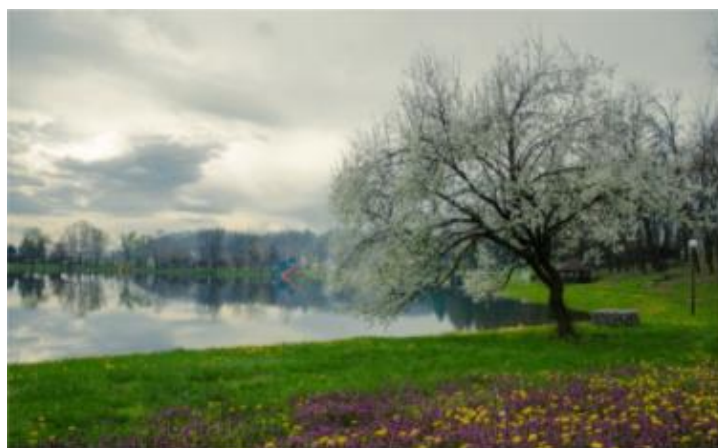
Από την άλλη πλευρά, παρά τα αρκετά οφέλη που προσφέρουν τα συστήματα παθητικής θεραπείας, η εφαρμογή τους συχνά είναι περιορισμένη αφού είναι άμεσα εξαρτώμενη από τις περιβαλλοντικές και γεωλογικές συνθήκες της περιοχής που προβλέπεται να γίνει η εφαρμογή τους. Εκτός από τα συστήματα ALD, η απόδοσή τους εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη θερμοκρασία. Σε θερμοκρασίες χαμηλότερες από 10°C, δεν λειτουργούν καλά (Kuyucak & St-Germain, 1994a, b). Η απόδοσή τους είναι περιορισμένη και εξαρτάται από το ρυθμό ροής και τη χημική σύνθεση της όξινης απορροής. Τα παθητικά συστήματα, δεν μπορούν να χειριστούν υψηλές καταστάσεις φόρτισης και διακυμάνσεις τόσο στο ρυθμό ροής όσο και στη χημική σύνθεση. Οι αλλαγές στη ροή συμβαίνουν συχνά και προκαλούν αναποτελεσματική επεξεργασία της OAM.

Σε γενικές γραμμές οι παθητικές μέθοδοι επεξεργασίας, όπως ήδη έχει αναφερθεί είναι πιο οικονομική επιλογή από τις ενεργητικές μεθόδους, όμως το κόστος των παθητικών συστημάτων εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τις περιβαλλοντικές και γεωλογικές συνθήκες που επικρατούν στην περιοχή εφαρμογής, τη χημική σύνθεση της OA και τις απαιτήσεις επεξεργασίας της. Σε ορισμένες περιπτώσεις, η εφαρμογή παθητικών συστημάτων μπορεί να είναι ακριβότερη ή εξίσου ακριβή όσο η εφαρμογή χημικής επεξεργασίας (Hedin et al., 1994; Kuyucak and St-Germain, 1994). Το μέγεθος του συστήματος, η απλότητα της κατασκευής, η ποσότητα και η διαθεσιμότητα των απαιτούμενων θρεπτικών ουσιών υπαγορεύουν το κόστος της διαδικασίας. Επομένως, συνιστάται η χρήση τοπικά διαθέσιμων υλικών ως θρεπτικών ή οργανικών υποστρωμάτων σε αυτά τα συστήματα. Στις περισσότερες περιπτώσεις, δεν επαρκεί μία μόνο μέθοδος για την επίτευξη των απαιτήσεων αποκατάστασης. Ένα συνδυασμένο παθητικό σύστημα όπως το ALD με έναν αερόβιο και / ή αναερόβιο υγρότοπο θα μπορούσε να παρέχει ένα ολοκληρωμένο, αποδοτικό και σχετικά οικονομικό μέσο αποκατάστασης.

3.4 Οικονομικό όφελος αποκατάστασης εγκαταλελειμμένων μεταλλείων

Τα οφέλη περιβαλλοντικής αποκατάστασης των εγκαταλελειμμένων μεταλλείων είναι πολλά και έχουν καθοριστικό ρόλο στην αειφόρο ανάπτυξη της περιοχής που αποκαθίσταται, έχει αντίκτυπο στην οικονομική και κοινωνική ευημερία αλλά και στην υγιεινή και ποιοτική διαβίωση. Συχνά, σε διεθνές και κρατικό επίπεδο, η αποκεντρωμένη διοίκηση και οι εκάστοτε κυβερνήσεις, αδυνατούν να παρακολουθούν και να επιβάλλουν την ορθή τήρηση των περιβαλλοντικών προτύπων όσον αφορά τα μεταλλεία. Μέσω της κατάλληλης εκπαίδευσης, ενημέρωσης, ανάπτυξης του αισθήματος της περιβαλλοντικής ευθύνης και επιβολής αυστηρών νομοθετικών πλαισίων σε ατομικό και κοινωνικό επίπεδο, μπορούμε να κατανοήσουμε πόσο αναγκαία είναι η πρόληψη και κατ' επέκταση η αντιμετώπιση των επιπτώσεων της ΟΑΜ.

Όσον αφορά την αντιμετώπιση της ΟΑΜ έχουν γίνει πολλές οικονομικές αναλύσεις οφελών σε παγκόσμιο επίπεδο, όπως για παράδειγμα η αποκατάσταση του ορυχείου στην περιοχή Basigonci της Βοσνίας (Gammons et al., 2009), ήταν έναυσμα για την ανάπτυξη δραστηριοτήτων και χόμπι (π.χ. ψάρεμα) και τη δημιουργία ενός πάρκου ψυχαγωγίας, με αποτέλεσμα την οικονομική ανάπτυξη της περιοχής. Άλλο ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η αποκατάσταση του μεταλλείου Magmont στην πολιτεία Μιζούρι των ΗΠΑ, όπου η υιοθέτηση και εφαρμογή της αειφόρου ανάπτυξης κατάφερε να επαναφέρει την περιοχή σχεδόν στην αρχική φυσική της μορφή και να αναβαθμίσει την οικονομική αξία της περιοχής (Interstate Technology & Regulatory Council –ITRC-, 2010).



Σχήμα 3.13. Basigonci Βοσνίας, στην περιοχή μέχρι τη δεκαετία του '90 υπήρχε ενεργό ορυχείο (Gammons et al., 2009)



Σχήμα 3.14. Μεταλλείο Magmont πριν και μετά την αποκατάσταση του φυσικού τοπίου

Οι Austin et al. (2007) σε οικονομική ανάλυση που αφορούσε τον έλεγχο της ρύπανσης των υδάτων από εξορυκτικές δραστηριότητες στην περιοχή των Μεγάλων Λιμνών της Β. Αμερικής κατέληξαν ότι με την πρόληψη της ΟΑΜ, τον έλεγχο ρύπανσης των υδάτων, τη λήψη κατάλληλων μέτρων για την αποφυγή των αρνητικών επιπτώσεων εξορυκτικών δραστηριοτήτων και την ανάπλαση του φυσικού περιβάλλοντος της προς εκμετάλλευση περιοχής μπορούν να δημιουργηθούν μεγάλα οικονομικά οφέλη. Τα οφέλη αυτά προέρχονται από τις δραστηριότητες αναψυχής και την αύξηση αντικειμενικής αξίας των ακινήτων της περιοχής. Μάλιστα, τα αποτελέσματα της οικονομικής ανάλυσης προέβλεψαν μακροπρόθεσμα κέρδη άνω των 50 δισεκατομμυρίων δολαρίων (Austin et al., 2007).

Άλλη μία οικονομική ανάλυση που διεξήχθη από τους Schrecongost & Hansen (2005) για την αποκατάσταση των ρυπασμένων από ΟΑΜ υδάτων του ποταμού «Deckers Creek DAS» που διασχίζει τη Βορειο-Κεντρική Βιρτζίνια έδειξε ότι το κόστος αντιμετώπισης της ΟΑΜ ανήλθε περίπου στα 10 εκατομμύρια δολάρια. Το πλάνο αποκατάστασης προέβλεπε την ανάπτυξη χώρου αναψυχής που μπορεί να υποστηρίξει πολιτιστικές εκδηλώσεις, να χρησιμοποιηθεί ως ποδηλατικός ή κολυμβητικός προορισμός. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των οικονομικών αναλύσεων, τα κέρδη από την εφαρμογή του παραπάνω σχεδίου μπορεί να αποφέρουν περισσότερα από 14 εκατομμύρια δολάρια στις τοπικές επιχειρήσεις και τους εργαζόμενους. Επιπλέον, πρόσθετα ετήσια οφέλη άνω των 2 εκατομμυρίων δολαρίων ετησίως θα επιτυγχάνονται μέσω τοπικών δαπανών από τον τουρισμό, με

αποτέλεσμα την αναβάθμιση της ποιότητας ζωής της περιοχής (Schrecongost & Hansen, 2005).

Οι Evan E. Hjerpe et al. (2016) ανέπτυξαν τη μέθοδο “Willingness To Pay (WTP)”. Για τη διεξαγωγή της μεθόδου, συγγράφηκαν ερωτηματολόγια τα οποία δόθηκαν σε κατοίκους της Νότιας Αλάσκας, οι περιοχές που επιλέχθηκε να διεξαχθεί η έρευνα είχαν υποστεί περιβαλλοντική επιβάρυνση λόγω εξορυκτικών ή άλλων βιομηχανικών δραστηριοτήτων. Τα ερωτηματολόγια αφορούσαν το κατά πόσο οι κάτοικοι των πληγέντων ήταν πρόθυμοι να πληρώσουν επιπλέον φόρους για την περιβαλλοντική βελτίωση των περιοχών που διέμεναν. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το 70% των κατοίκων ήταν πρόθυμοι να αυξηθεί η φορολογία προκειμένου να επέλθει περιβαλλοντική αποκατάσταση.

Πίνακας 3.7: Τύποι τοπικών οικονομικών οφελών αποκατάστασης της ΟΑΜ (Evan Hansen et al., 2008)

Οφέλη	Περιγραφή
Δαπάνες Περιβαλλοντικής Αποκατάστασης	Για την κατασκευή έργων αποκατάστασης, δαπανώνται χρήματα για το εργατικό δυναμικό, την αγορά υλικών και κατασκευαστικού εξοπλισμού. Η τοπική ζήτηση για αυτά τα αγαθά και τις υπηρεσίες διεγείρει την τοπική οικονομία, ενισχύοντας την τις επιχειρήσεις και δημιουργώντας νέες θέσεις εργασίας, οι οποίες με τη σειρά τους γίνονται μια νέα πηγή τοπικής αγοραστικής δύναμης.
Δαπάνες Αναψυχής	Οι καθαρές και καλαίσθητες περιοχές, σημαίνουν περισσότερες δαπάνες αναψυχής. Για παράδειγμα, σε μία λεκάνη απορροής, η αποκατάσταση των ρευμάτων που επηρεάζονται από την ΟΑΜ θα έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση των εσόδων από τις δραστηριότητες αναψυχής.
Αύξηση Αξίας Ακινήτων	Οι τιμές ιδιοκτησίας κοντά σε περιοχές που επηρεάζονται από την ΟΑΜ, είναι αρκετά υποβαθμισμένες και αυξάνονται ληφθούν ενέργειες αποκατάστασης της ΟΑΜ.
Βελτίωση Ποιότητας των Υδάτων	Οι καθαρές ροές υδάτων παρέχουν επίσης προνόμια για αξιοποίησή του.

A. Δαπάνες Περιβαλλοντικής Αποκατάστασης: Τα τοπικά οικονομικά οφέλη από την αντιμετώπιση της OAM προστίθενται σε μια κοινότητα ή περιοχή με διάφορους τρόπους (Hansen et al., 2008). Οικονομική ανάλυση που διεξήχθη για την αποκατάσταση OAM του ποταμού Susquehanna της Πενσυλβάνιας (Hansen et al., 2008), εκτιμά τις περιφερειακές οικονομικές επιπτώσεις όσον αφορά τους τοπικούς μισθούς, τις συμβάσεις και τις αγορές που θα προκύψουν από τις δαπάνες για την αποκατάσταση των περιοχών όπου εντοπίζονται προβλήματα OAM. Ένα από τα συμπεράσματα της ανάλυσης ήταν ότι οι επιχειρήσεις και οι εργαζόμενοι της περιοχής, όχι μόνο κερδίζουν ως προς την ποιότητα ζωής, λόγω του καθαρότερου και ασφαλέστερου περιβάλλοντος, αλλά λαμβάνουν επίσης έσοδα που υπερβαίνουν τις δαπάνες αποκατάστασης. Τα νέα συστήματα θεραπείας δημιουργούν άμεσες θέσεις εργασίας για την κατασκευή και συντήρηση των συστημάτων, καθώς και έμμεσες θέσεις εργασίας που βασίζονται στη δευτερογενή αγορά. Με τη δημιουργία νέων θέσεων εργασίας συνεπάγονται, αύξηση των μισθών, κίνηση της αγοράς και οικονομική ανάπτυξη της κοινωνίας .

Από την πλευρά της τοπικής αυτοδιοίκησης, προβλέπεται να προκύψουν πρόσθετα φορολογικά έσοδα, τα οποία μπορούν να επενδυθούν στην ανάπτυξη και διαμόρφωση της περιοχής, όπως για παράδειγμα με την κατασκευή χώρων πρασίνου, ή δικτύων ψυχαγωγίας.

B. Δαπάνες Αναψυχής: Η υπαίθρια αναψυχή είναι σημαντική για την ψυχική υγεία, ενώ παράλληλα μπορεί να αποτελέσει πηγή εσόδων στην περιοχή που υφίσταται αποκατάσταση. Η ύπαρξη της OAM έχει έμμεσες αρνητικές επιπτώσεις στον τουρισμό της περιοχής, αφού την υποβαθμίζει. Η αντιμετώπιση της OAM θα αναβαθμίσει την περιοχή ως προς το περιβαλλοντικό και το αισθητικό κομμάτι, έτσι θα ενισχυθούν δραστηριότητες όπως είναι το ψάρεμα, η πεζοπορία, ο εναλλακτικός τουρισμός κ.α.. Για τη συμμετοχή σε τέτοιου είδους δραστηριότητες δαπανώνται χρήματα για τη σίτιση, τη διαμονή και άλλες ανάγκες που προκύπτουν στους επισκέπτες. Σύμφωνα με έρευνα που δημοσιεύτηκε στην Pennsylvania Wilds (2008), από τους ερωτηθέντες που συμμετείχαν στην έρευνα, το 77% δήλωσε ότι η καλή ποιότητα υδάτων επηρεάζει θετικά τις επιλογές για την αναψυχή τους και το 85% δήλωσε ότι το η καλή ποιότητα υδάτων είναι σημαντική για τους έμβιους

οργανισμούς του οικοσυστήματος της περιοχής. Σύμφωνα με την ίδια δημοσίευση, μετά την αποκατάσταση της λεκάνης απορροής των ποταμών της Πενσυλβάνιας, αναμένονται έσοδα της τάξης των 22.3 εκατομμύριων δολαρίων ανά έτος από αθλητικές και αλιευτικές δραστηριότητες.

Γ. Αύξηση Αξίας Ακινήτων: Η τιμή ενός ακινήτου διαμορφώνεται σύμφωνα με χαρακτηριστικά που αφορούν το μέγεθος, την τοποθεσία, την εκπαίδευση, την περιοχή και την ποιότητα του περιβάλλοντος. Η τιμή γης ανά στρέμμα αυξάνεται καθώς τα αγροτεμάχια βρίσκονται μακρύτερα από τις επιπτώσεις της ΟΑΜ. Οι περιοχές που έχουν μολυνθεί από την ΟΑΜ μειώνουν σημαντικά τις τιμές ιδιοκτησίας των περιφερειακών αγροτεμάχιων. Ωστόσο, αυτές οι απώλειες θα μπορούσαν να μετατραπούν σε κέρδη αξίας και εκμετάλλευσης ακινήτου εάν η ΟΑΜ αποκατασταθεί.

Δ. Βελτίωση Ποιότητας Υδάτων: Η ρύπανση της ΟΑΜ επηρεάζει τη διαθεσιμότητα καθαρού και πόσιμου νερού. Τόσο οι δημόσιες, όσο και οι ιδιωτικές πηγές πόσιμου νερού επηρεάζονται από την ΟΑΜ. Αν και είναι δύσκολο να ποσοτικοποιηθεί, η αποκατάσταση της ΟΑΜ είναι πιθανό να δημιουργήσει φθηνότερες επιλογές για δημόσιες παροχές νερού και να αποτρέψει την ανάγκη για μελλοντικές επεκτάσεις των δικτύων υδάτων.

Ε. Περιβαλλοντική Βελτίωση (*WTP = Willingness To Pay): Οι κάτοικοι και στην περίπτωση της Πενσυλβάνιας αντιμετωπίζουν θετικά την ιδέα του WTP για αποκατάσταση της ΟΑΜ, λόγω των διάφορων βελτιώσεων που σχετίζονται με τις αξίες ιδιοκτησίας, την αναψυχή και την ποιότητα του των υδάτων. Η αποκατάσταση της ΟΑΜ απαιτεί μεγάλες επενδύσεις κεφαλαίου και ετήσιες δαπάνες λειτουργίας και συντήρησης. Ένα έργο αυτής της κλίμακας απαιτεί τη συνεργασία των κυβερνήσεων, της τοπικής αυτοδιοίκησης και την υποστήριξη των τοπικών ενδιαφερομένων. Ωστόσο, εκ του αποτελέσματος, με την επιβολή αυτών των δαπανών, η αποκατάσταση της όξινης απορροής θα αποφέρει πολλά τοπικά οικονομικά οφέλη.

3.5 Κριτήρια βέλτιστης τεχνολογίας αντιμετώπισης της OAM

Για την επιλογή της βέλτιστης μεθόδου αποκατάστασης της OAM χρειάζεται να αναλυθούν και να ληφθούν υπόψη τα τεχνολογικά κριτήρια, τα οικονομικά κριτήρια και τα περιβαλλοντικά κριτήρια.

Στα τεχνολογικά κριτήρια συμπεριλαμβάνονται τα εξής:

A. Αξιοπιστία μεθόδου: Η απόδοση της μεθόδου που θα επιλεγεί για την αντιμετώπιση φαινομένων της OAM, είναι στενά συνυφασμένη με την αξιοπιστία των μετρήσεων και τη συνέπεια ως προς την παρακολούθηση μέσω της επαναληψιμότητας του αποτελέσματος της μέτρησης, δηλαδή την αναγκαιότητα επανάληψης των μετρήσεων υπό αντίστοιχες - όμοιες συνθήκες, και της αναπαραγωγής αποτελεσμάτων με μικρή μεταβλητότητα (Cohen, Manion & Morrison, 2007).

Η έννοια της αξιοπιστίας δεν αποκλείει την αβεβαιότητα, η οποία είναι αναγκαία να βρίσκεται εντός αποδεκτών ορίων. Η αβεβαιότητα αποτυπώνεται με το διάστημα εμπιστοσύνης (αποδεκτά όρια συνήθως 95%).

B. Αποδοτικότητα Μεθόδου: Μία μέθοδος για να θεωρηθεί αποδοτική, χρειάζεται να αποφέρει τα επιθυμητά αποτελέσματα, δηλαδή, ελαχιστοποίηση τη συγκέντρωση βαρέων μετάλλων (Taverniers I., 2004). Κάθε μέθοδος, όπως αναλύθηκε και παραπάνω, ευνοείται από διαφορετικά κριτήρια (χαρακτηριστικά της OAM, γεωλογία της περιοχής κ.α.) και η αποδοτικότητά της μεταβάλλεται, σύμφωνα με αυτά. η αποδοτικότητα εξαρτάται κυρίως από το πλήθος και το είδος των ρυπαντών (βαρέα μέταλλα που συμμετέχουν στην OAM). Η αποδοτικότητα αποτελεί ίσως το πιο σημαντικό τεχνολογικό παράγοντα για την επιλογή μίας μεθόδου επεξεργασίας της OAM.

Γ. Απαιτούμενος χρόνος εφαρμογής της μεθόδου: Είναι ο αθροιστικός χρόνος που χρειάζεται για να γίνει η εγκατάσταση του συστήματος, ο χρόνος έναρξης της λειτουργίας του και το χρονικό διάστημα που απαιτείται μέχρι να αρχίσουν να επιτυγχάνονται τα επιθυμητά αποτελέσματα (Σημειώσεις Κουππάρης Μ., ΕΚΠΑ).

Δ. Προοπτικές βελτίωσης της μεθόδου: Αναφέρονται στην δεκτικότητα της μεθόδου σε τεχνολογικές μεταβολές και τροποποιήσεις βελτιστοποίησης. Η αξιολόγηση των προοπτικών βελτίωσης εξαρτάται εκτός από τεχνολογικά και από

οικονομικά κριτήρια, δηλαδή το κόστος που χρειάζεται για να επιτευχθούν οι βελτιστοποιήσεις (Σημειώσεις Κουππάρης Μ., ΕΚΠΑ).

Ε. Ιστορικό της τεχνολογίας: Ουσιαστικά αναφέρεται στα αποτελέσματα της μεθόδου από άλλες εφαρμογές, καθώς και τη συχνότητα την οποία εφαρμόζεται σε αντίστοιχες περιπτώσεις. Όσο πιο διαδεδομένη και μελετημένη είναι μια μέθοδος, τόσο πιο ώριμη θεωρείται, διότι είναι ευρέως γνωστά τα πλεονεκτήματα, τα μειονεκτήματα και οι ιδιαιτερότητές της. Αυτό καθιστά πιο εύκολη την εφαρμογή, τον έλεγχο και την επιλογή τροποποιήσεων ή βελτιωτικών δράσεων στην εφαρμογή της (Taverniers I., 2004).

Στα **οικονομικά** κριτήρια συμπεριλαμβάνονται (Καρκαλάκος Σ. & Πολέμης Μ., 2015):

A. Αρχικό κεφάλαιο (capital cost): Είναι το κεφάλαιο (χρήματα) που απαιτούνται για να καλυφθούν οι πάγιες αρχικές επενδύσεις της μεθόδου σε μηχανολογικό εξοπλισμό, κόστος εγκατάστασης, μισθοδοσίας των εργαζόμενων και λοιπά πιθανά έξοδα που χρειάζονται και είναι γνωστά από το πρώτο στάδιο εφαρμογής της μεθόδου (π.χ. ενοικίαση χώρου, αγορά αγροτεμαχίων κλπ.).

B. Κόστος λειτουργίας (operating cost): Το λειτουργικό κόστος είναι αυτό που δημιουργείται κατά την εφαρμογή της μεθόδου. Περιλαμβάνει τις δαπάνες της μισθοδοσίας των εργαζόμενων, της αγοράς των υλικών και των αναλώσιμων, τα έξοδα συντήρησης εξοπλισμού, τα ενεργειακά κόστη που απαιτούνται για τη λειτουργία του συστήματος και τα έκτακτα έξοδα που μπορεί να προκύψουν (Καρκαλάκος Σ. & Πολέμης Μ., 2015).

Γ. Κόστος συλλογής, μεταφοράς και διαχείρισης των παραγόμενων αποβλήτων: Κατά την επεξεργασία και αποκατάσταση της ΟΑΜ υπάρχουν παραγόμενα στερεά ή αέρια απόβλητα, τα οποία συλλέγονται, απομακρύνονται από την αρχική εγκατάσταση και μεταφέρονται είτε σε χώρους προσωρινής αποθήκευσης, είτε απευθείας σε μονάδες διαχείρισης, στις οποίες θα γίνει επεξεργασία του απόβλητου. Αυτή η διαδικασία είναι απαραίτητη και κοστοβόρα. Οι δαπάνες μεταβάλλονται ανάλογα με τον τρόπο φόρτωσης των παραγόμενων αποβλήτων, την απόσταση από τη μονάδα αποθήκευσης ή επεξεργασίας και το κόστος διαχείρισής τους. Συχνά μπορεί να γίνει εκμετάλλευση των παραγόμενων προϊόντων (π.χ. χρήση ιλύος για την επιχωμάτωση της περιοχής κατά το στάδιο της

αποκατάστασης, συλλογή αέριου υδρόθειου και επαναχρησιμοποίησή του κατά τη διάρκεια εφαρμογής της μεθόδου κ.α.) έτσι ώστε να μειωθεί το κόστος μεταφοράς και διαχείρισης των παραγόμενων αποβλήτων.

Δ. Κόστος αποκατάστασης φυσικού τοπίου: Η εξορυκτική εκμετάλλευση επηρεάζει αισθητά το τοπίο της περιοχής που λειτουργεί το μεταλλείο κατά τη διάρκεια αλλά και μετά το πέρας των δραστηριοτήτων (Corbley, 1994). Συνεπώς, είναι αναγκαίο να γίνουν οι απαιτούμενες ενέργειες για την αποκατάσταση και αναβάθμιση της αισθητικής του τοπίου. Με την έννοια αποκατάσταση νοείται η επαναφορά των απολεσθεισών λειτουργιών ενός οικοσυστήματος, δηλαδή την επαναφορά της περιοχής που διαταράχθηκε και τροποποιήθηκε από την ανθρώπινη δραστηριότητα στην αρχική της φυσική κατάσταση. Με τον όρο αναβάθμιση εννοούμε την κατοίκηση από φυτά και ζώα στην ίδια σύνθεση όταν οι εργασίες ολοκληρωθούν (Τσιούρης Σ., 2015).

Ως περιβαλλοντικά κριτήρια, αναφέρονται:

A. Διάθεση των αποβλήτων που προκύπτουν από την αποκατάσταση: Με ποιο τρόπο θα γίνει η επεξεργασία των αποβλήτων εξαρτάται από τη μέθοδο που έχει επιλεγεί για να γίνει η αποκατάσταση της ΟΑΜ και από την ποιότητα των παραγόμενων αποβλήτων. Σύμφωνα με την Οδηγία 2006/21/ΕΚ, η ορθή διαχείριση των εξορυκτικών αποβλήτων, περιλαμβάνει την αξιολόγηση εναλλακτικών επιλογών για την επιλογή κατάλληλης μεθόδου εκμετάλλευσης (χρήση ως αδρανές οδοποιίας 3Α, χρήση για την αποκατάσταση άλλων μεταλλείων, χρήση για λιθογόμωση κ.α.), και αν είναι απαραίτητο, την πρόσθετη κατεργασία των παραγόμενων αποβλήτων σε ειδικά διαμορφωμένες και αδειοδοτημένες μονάδες διαχείρισης, έτσι ώστε να πληρούνται τα κριτήρια ασφαλούς διάθεσής τους στο περιβάλλον.

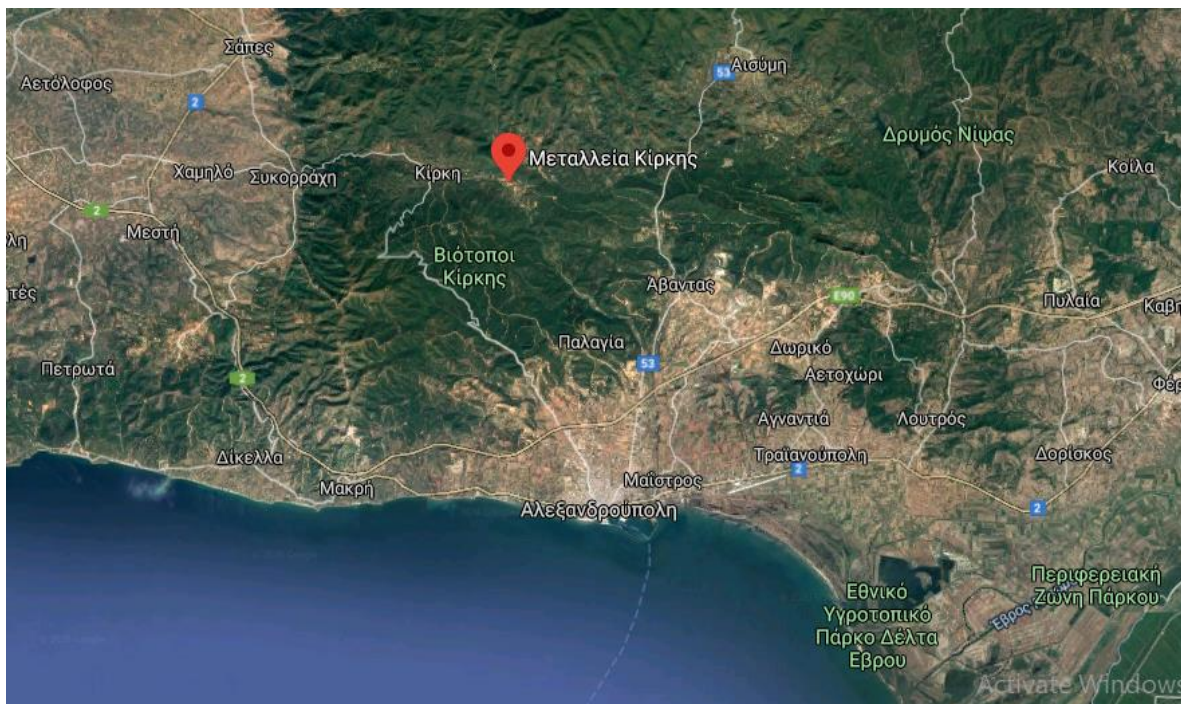
B. Υλικά που χρησιμοποιούνται για την αποκατάσταση: Εξετάζεται το είδος των πρώτων υλών (π.χ. θρεπτικά συστατικά, οργανικά υποστρώματα, κ.λπ.) που χρησιμοποιεί κάθε μέθοδος και ελέγχεται εάν αυτές είναι φιλικές προς το περιβάλλον (Bruno Bussière, 2002).

Γ. Χωροθέτηση: Υπολογισμός της έκτασης και των γεωλογικών συνθηκών που απαιτούνται για την εφαρμογή της εκάστοτε μεθόδου (Daniel Kirby, 2014).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: Η ΠΕΡΙΠΤΩΣΗ ΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ ΤΗΣ ΚΙΡΚΗΣ

Η Κίρκη είναι οικισμός νοτιοδυτικά του νομού Έβρου, στην κοιλάδα του μικρού ποταμού Ειρήνη, 22 χιλιόμετρα βορειοδυτικά της Αλεξανδρούπολης. Στην περιοχή που εκτείνεται από βόρεια έως βορειοανατολικά του χωριού εντοπίζονται μεταλλοφόρες πηγές, όπως αυτές του Αγίου Φιλίππου, King Arthur, Αρμουτσούκ, Αχατκιοί, Επτάδενδρο, Αχλά Ταρλά, Παγώνη Ράχη (Voudouris et al., 2005).

Κατά τη διάρκεια του δευτέρου παγκοσμίου πολέμου, οι Γερμανοί οικοδόμησαν σε σύντομο χρονικό διάστημα τις εγκαταστάσεις, στις οποίες απασχολήθηκαν αρκετοί εργαζόμενοι. Με το τέλος του Β' παγκοσμίου πολέμου, η ελληνική κυβέρνηση παραχώρησε σε διάφορες ελληνικές και ξένες εταιρείες το χώρο για μεταλλευτικές δραστηριότητες. Αθροιστικά, το μεταλλείο ήταν ενεργό για περίπου μία εικοσαετία (1973 – 1995). Έκτοτε καμία μεταλλευτική ή μεταλλουργική εργασία δεν έγινε. Κατά την κατασκευή των μεταλλείων δε λήφθηκε σχεδόν κανένα περιβαλλοντικό μέτρο πρόληψης, με αποτέλεσμα την υποβάθμιση της περιοχής και τη συνεχή επιβάρυνση του περιβάλλοντος ακόμα και μετά την παύση της λειτουργίας του (Λιακόπουλος Α., 2009).



Σχήμα 4.1. Τοποθεσία των μεταλλείων της Κίρκης (δεδομένα από Google Maps)

4.1 Γενικά στοιχεία περιοχής μελέτης (γεωλογικοί σχηματισμοί, σεισμικότητα, μετεωρολογικά στοιχεία, υδρολογία)

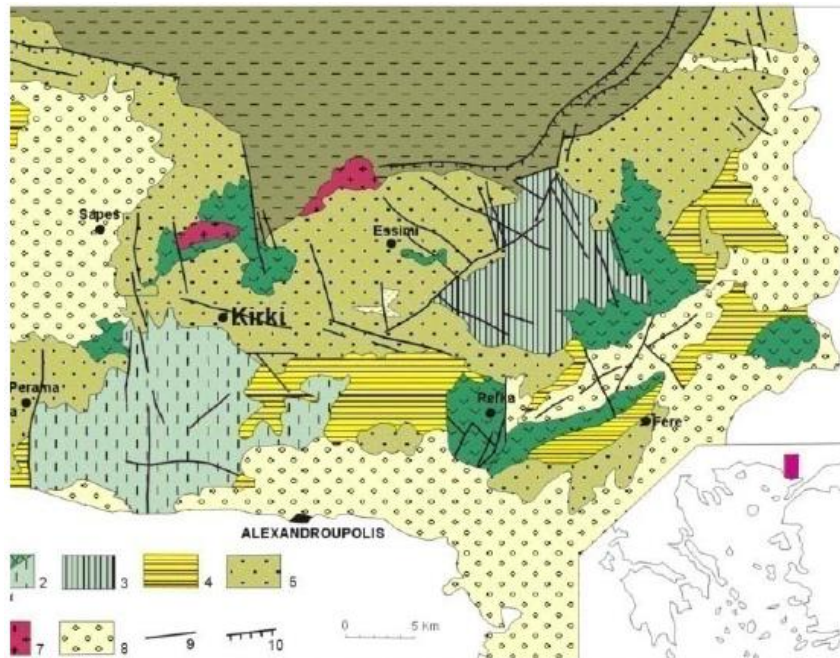
Η προς μελέτη περιοχή, γεωλογικά ανήκει στην περι-Ροδοπική ενότητα. Χαρακτηριστικό γνώρισμα αυτής της ενότητας, σύμφωνα με τους Kiliias et al. (2013), είναι, οι «εφελκυστικές αποκολλήσεις του Καινοζωικού, με κανονικά ρήγματα μικρής κλίσης και με συχνές οριζόντιες ολισθήσεις, που εμπλέκουν παλαιογενή μολασικά ιζήματα της λεκάνης της Θράκης».

Οι γεωλογικοί σχηματισμοί όπου απαντώνται στην υδρολογική λεκάνη του ρέματος Κιρκάλον, αλλά και σε μεγαλύτερη έκταση, στην υδρολογική λεκάνη του ρέματος Ειρήνη, αποδίδονται σε χαρτογραφήσεις οι οποίες έχουν διεξαχθεί από το Ινστιτούτο Γεωλογικών και Μεταλλευτικών Ερευνών (ΙΓΜΕ) (Μιχαήλ & Δημάδης, 2006).

Τα ηφαιστειοϊζηματογενή πετρώματα χαρακτηρίζονται από ρυθμικές εναλλαγές (τύπος φλύσχη) πηλιτών, ψαμμιτών, γραουβακών και τεφροπράσινων πυριτικών τόφφων (Άγιος Φίλιππος). Η έντονη ηφαιστειακή δραστηριότητα εκδηλώνεται στο βόρειο τμήμα της περιοχής και νοτιοδυτικά του Μεταλλείου του Αγίου Φιλίππου. Τα μαγματικά πετρώματα στην περιοχή αντιπροσωπεύονται από υποηφαιστειακά σώματα ανδεσιτικής - δακιτικής σύστασης (περιοχή Άγιος Φίλιππος - Μαυρόπετρα) και από πλουτώνιο σώμα μονζοδιοριτικής σύστασης (βόρεια Αγίου Φιλίππου). Στη σειρά φλύσχη, όμοια της μολασικής σειράς, αναπτύσσεται βιοκλαστικός γκρι ασβεστόλιθος. Τα ανθρακικά πετρώματα αναπτύσσονται κυρίως στο νότιο - νοτιοανατολικό τμήμα της περιοχής, νότια των Αγίων Θεοδώρων και στην περιοχή του εργοστασίου εμπλουτισμού. Τα ανθρακικά πετρώματα διαχωρίζονται στη σειρά των υφαλογενών ασβεστόλιθων και στη μαργαϊκή σειρά (Μιχαήλ & Δημάδης, 2006).

Πιο συγκεκριμένα, η υποενότητα στην οποία υπάγεται η περιοχή της μεταλλοφορίας της Κίρκης, είναι αυτή της «Μάκρης» (Παπανικολάου Δ., 2015). Είναι μία χαμηλού-μέτρου βαθμού, μεταμορφωμένη ενότητα. Αποτελείται από μη υδροπερατούς σχηματισμούς, τα πετρώματα που επικρατούν είναι φυλλίτες, πρασινοσχιστόλιθοι και μάρμαρα τριαδικής ηλικίας (κατώτερο στρώμα τεκτονικής ακολουθίας), βασικά πλουτώνια πετρώματα (Ιουρασικού) και ασβεστόλιθους του κατώτερου Κρητιδικού (Παπανικολάου Δ., 2015). Πάνω από την ενότητα της Μάκρης, εντοπίζονται συμπαγή συνεκτικά κροκαλολατυποπαγή με ασβεστοπυριτική συγκολλητική ύλη, βραδυφόρο στρώμα, ως προς την υδροπερατότητα. Ο υπερκείμενος σχηματισμός

που αντιστοιχεί στην κύρια σειρά χαρακτηρίζεται ως ηφαιστειοϊζηματογενής, συντίθεται από ψαμμίτες, πηλίτες, τόφφους και τοφφίτες και χαρακτηρίζεται από χαμηλή υδροπερατότητα (Μιχαήλ & Δημάδης, 2006).

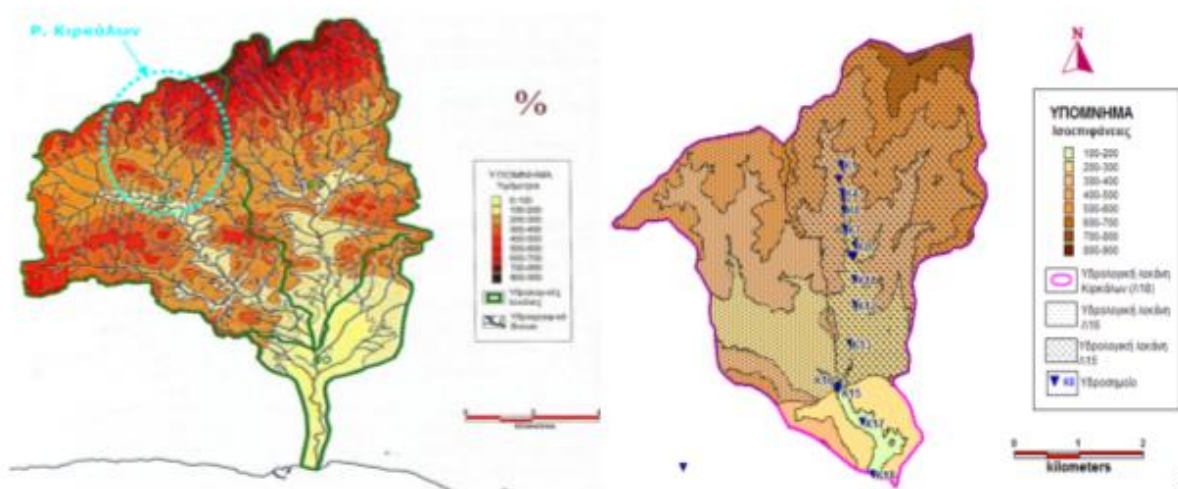


Σχήμα 4.2. Γεωλογικός χάρτης της Δυτικής Θράκης (Π. Παπαδόπουλος 1989, Κ.Μιχαήλ 2003)

Αναφορικά με τη **μετεωρολογία** της περιοχής, τα στοιχεία για την περιοχή των μεταλλείων παρέχονται από το σταθμό της Εθνικής Μετεωρολογικής Υπηρεσίας στην Αλεξανδρούπολη. Για την παρακολούθηση της βροχόπτωσης στην περιοχή, το ΙΓΜΕ, έχει εγκαταστήσει βροχόμετρο πλησίον του εργοστασίου εμπλουτισμού σε υψόμετρο 190m. Το κλίμα, το οποίο μπορεί να είναι ένας σημαντικός αποσταθεροποιητικός παράγοντας, είναι σκληρό στην περιοχή της Κίρκης, με ζεστές και ξηρές συνθήκες το καλοκαίρι και κρύες, βροχερές μέρες το χειμώνα (εύκρατο ηπειρωτικό μεσογειακό κλίμα). Η μέση θερμοκρασία στην Αλεξανδρούπολη κυμαίνεται από 8,5 °C (Ιανουάριος) έως 30,1 °C (Αύγουστος) (Romaidis, 2007). Το εύρος των θερμοκρασιών είναι έντονα κυμαινόμενο, λόγω του τοπικού μικροκλίματος (Liakopoulos A. et al., 2009).

Αξίζει να επισημανθεί πως το ΙΓΜΕ, πραγματοποίησε μελέτη των υδρογεωλογικών χαρακτηριστικών, στα πλαίσια της εκτίμησης των επιπτώσεων της μεταλλευτικής δραστηριότητας στην περιοχή της Κίρκης. Η ευρύτερη περιοχή του μεταλλείου Αγίου Φιλίππου εντάσσεται στην υδρολογική λεκάνη του μικρού ποταμού «Ειρήνη», όπου

καλύπτει έκταση 229.5 km², όπως αναπαρίσταται στο Σχήμα 4.3 (Λιακόπουλος κ.α., 2008).



Σχήμα 4.3. Μορφολογικός-υδρογραφικός χάρτης ρέματος Ειρήνη και Κιρκάλων (Κούρτης Α. κ.α., 2008)

Η λεκάνη του ρέματος Κιρκάλων, βρίσκεται στον βόρειο κλάδο του ποταμού Ειρήνη. Εκεί εντοπίζεται το μεταλλείο του Αγίου Φιλίππου, οι εγκαταστάσεις εμπλουτισμού και οι χώροι απόθεσης των μεταλλευτικών απορριμμάτων (Ρωμαΐδης, 2007). Το ρέμα Κιρκάλων διαθέτει μήκος κεντρικού άξονα 7 χιλιομέτρων, μέση κλίση μικρότερη από ποσοστό του 85% και έκταση λεκάνης απορροής 18,5 Km² (Ρωμαΐδης, 2007).

4.2 Μεταλλείο Αγίου Φιλίππου και εργοστάσιο εμπλουτισμού

Το κύριο μεταλλείο της της Κίρκης είναι αυτό του Αγ. Φιλίππου, το οποίο καλύπτει έκταση επιφάνειας 118.000 στρεμμάτων. Αποτελεί το μεγαλύτερο μεταλλείο της Θράκης, ενώ συγκαταλέγεται ως ένα από τα σημαντικότερα της Βορείου Ελλάδας. Χαρακτηρίζεται από πολυμεταλλική μεταλλοφορία (περιλαμβάνει πάνω από 20 τύπους ορυκτών), με μεταβαλλόμενη σύσταση και ανάπτυξη (οριζόντια και κάθετη). Ειδικά ως προς την κάθετη ανάπτυξη, παρουσιάζονται έντονες μεταβολές στην ποιότητα του μεταλλεύματος. Εκτείνεται σε ζώνη μήκους 750 μέτρων. Η ζώνη, αποτελείται από δύο υπο-παράλληλα Β-ΒΔ ρήγματα (Λιακόπουλος Α., 2009). Σύμφωνα με έρευνα την οποία υλοποίησε το ΙΓΜΕ (1988), σε μεγάλα βάθη, το μετάλλευμα μετατρέπεται σε χαλκούχο με μεγάλη περιεκτικότητα σε αρσενικό

τεναντίτη ($\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$). Τα κύρια μεταλλικά ορυκτά που απαντώνται στην περιοχή, είναι ο σιδηροπυρίτης (FeS), ο σφαλερίτης (ZnS), ο γαληνίτης (PbS) και ο βουρτσίτης (Zn, FeS), τα ορυκτά αυτά είναι χαρακτηριστικά της παραγένεσης PBG (Pyrite, Blende, Galena) (Κατερινόπουλος Α., 2008). Άλλα μεταλλικά ορυκτά που απαντώνται, είναι ο Κιρκίτης ($\text{Pb}_{10}\text{Bi}_3\text{As}_3\text{S}_{17}$), ο Ιορδανίτης ($\text{Pb}_{14}\text{As}_6\text{S}_{23}$), ο Λοζωνίτης (Cu_3AsS_4), ο εναργίτης (Cu_3AsS_4), κ.α. Λόγω της μεγάλης περιεκτικότητας σε PBG, οι επενδυτές επικεντρώθηκαν στην εξόρυξή αυτών με παραγωγή μεταλλεύματος που αντιστοιχούσε σε 40.000 tn/έτος και συμπυκνωμάτων γαληνίτη-σφαλερίτη-βουρτσίτη 3.000 tn/έτος. Αρχικά η εξόρυξη γινόταν σε υπόγειες στοές, συνολικού μήκους 1600m (Arikas et al., 2007) και μετέπειτα έγινε επιφανειακή εκμετάλλευση (Λιακόπουλος κ.α., 2009). Η ανοιχτή εκσκαφή περιβάλλεται από ηφαιστειογενή σχηματισμούς φλισχοειδούς τύπου (Κούρτης Α. κ.α., 2008) έχει ελλειψοειδές σχήμα και καλύπτει συνολική επιφάνεια περίπου 4.700m². Στον πυθμένα της ανοιχτής εκσκαφής υπάρχει μία μικρή λίμνη, βάθους 2 έως 8 μέτρων, η οποία δημιουργήθηκε από τη συγκέντρωση όμβριων υδάτων και απορροών (Liakopoulos A. et al., 2009). Συχνά, λόγω των έντονων βροχοπτώσεων η λίμνη μπορεί να υπερχειλίσει.



Σχήμα 4.4. Φωτογραφία της ανοιχτής εκσκαφής, από το αρχείο του ΙΓΜΕ (Λιακόπουλος κ.α., 2007)
Μεταξύ των ετών 1973-1992, έγινε η μεγαλύτερη εκμετάλλευση των κοιτασμάτων του μεταλλείου. Τα απορρίμματα εξόρυξης έφτασαν να έχουν συνολική ποσότητα 252.000 tn ακατέργαστου μεταλλεύματος (υψηλής και χαμηλής ποιότητας),

υπερκειμένων στρωμάτων και στερίων, τα οποία τοποθετήθηκαν ως μη διαχειριζόμενοι σωροί, ποικίλου μεγέθους (από μέγεθος αργίλου έως ογκόλιθου), πλησίον της ανοιχτής εκσκαφής και εντός της κοίτης του ρέματος Κιρκάλον (Liakopoulos A. et al., 2009). Οι σωροί των απορριμμάτων εκτίθενται από τότε μέχρι και σήμερα σε περιβαλλοντικές συνθήκες, με αποτέλεσμα τη διάλυση σουλφιδίων και άλλων ορυκτών και τον σχηματισμό δευτερογενών ορυκτών (π.χ. αλουμίτη, $KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$) (Liakopoulos et al., 2009), καθώς και τη δημιουργία φαινομένων ΟΑΜ. Συναρτήσεως της έλλειψης βλάστησης και εδαφοκάλυψης των σωρών, το φαινόμενο της διάβρωσης των πετρωμάτων, εντείνεται.

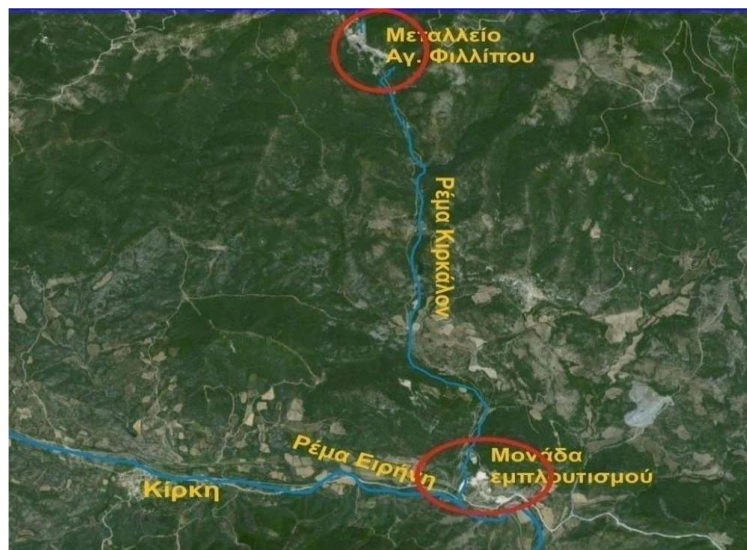
Νοτιότερα, σε απόσταση 5 km, από το μεταλλείο του Αγ. Φιλίππου, βρίσκεται το εργοστάσιο εμπλουτισμού, εξοπλισμένο με μονάδες θραύσης, λειοτρίβησης και μονάδα επεξεργασίας εμπλουτισμού (Arikas et al., 2007), όπου με τη μέθοδο της επίπλευσης και με την χρήση χημικών αντιδραστηρίων, γινόταν ο διαχωρισμός του μεταλλεύματος από τα στείρα και έτσι παράγονταν συμπυκνώματα μολύβδου και ψευδαργύρου, με ποσοστά ανάκτησης της τάξεως των 55% και 50% αντίστοιχα (Μυλωνά Ε. κ.α., 2007). Από τη διαδικασία του εμπλουτισμού προέκυψαν στερεά λεπτόκοκκα απορρίμματα, αλλά και υγρά απόβλητα που εμπεριέχουν, χαμηλότερά σε περιεκτικότητα, συγκριτικά με τους σωρούς του μεταλλείου, αλλά σημαντικές ποσότητες βαρέων μετάλλων (Cu, Pb, Zn, As, S, Mn, Fe), καθώς και υπολείμματα χημικών αντιδραστηρίων, τα οποία αποτέθηκαν σε (7) λεκάνες τελμάτων κοντά στο εργοστάσιο εμπλουτισμού, με κάποιες από αυτές σε άμεση επαφή με την κοίτη του ρέματος Κιρκάλον (Μηχαήλ Κ. & Δημαδίτης Ε., 2006).

4.3 Πηγές ρύπανσης και περιβαλλοντικές επιπτώσεις

Η συνολική επιφάνεια της περιοχής λειτουργίας που διαταράχθηκε από την εξόρυξη, έφτασε τα 77.000m² (Papassiopri et al., 2009), ενώ ο συνολικός όγκος των σωρών των αποβλήτων εκτιμήθηκε από τους Michael και Dimadis (2006b) στα 90.000m³ (Papassiopri N. et al., 2014).

Σύμφωνα με τους Λιακόπουλος Α. κ.α. (2007, 2008, 2009), τρεις είναι οι βασικές πηγές ρύπανσης, η ανοιχτή εκσκαφή στο μεταλλείο του Αγ. Φιλίππου, οι σωροί που βρίσκονται στο Β τμήμα της προς εκμετάλλευση περιοχής και οι λίμνες τελμάτων

που βρίσκονται στη συμβολή του ρέματος Κρικάλον με το ρέμα Ειρήνη, όπως φαίνεται και στην εικόνα που ακολουθεί. Το ΙΓΜΕ, πραγματοποίησε συστηματικές δειγματοληψίες και μετρήσεις (από τον Ιούνιο 2005 έως τον Οκτώβριο 2007) και χημικές αναλύσεις στα λιμνάζοντα ύδατα της ανοιχτής εκσκαφής, στα επιφανειακά ύδατα του ρέματος Κικάλον και Ειρήνης από την ανοιχτή εκσκαφή έως τις εκβολές του δευτέρου στον κόλπο της Αλεξανδρούπολης, σε γεωτρήσεις ύδρευσης και άρδευσης, σε πηγάδια αλλά και σε γεωτρήσεις που ανορύχθηκαν για τον σκοπό αυτό σε επιλεγμένα σημεία στην περιοχή του μεταλλείου, γύρω από το εργοστάσιο εμπλουτισμού καθώς και στο ρέμα Ειρήνης. Παράλληλα πραγματοποιήθηκε συστηματική δειγματοληψία και μετρήσεις στους σωρούς (σύνθετα δείγματα), στα ιζήματα της ανοιχτής εκσκαφής και κατά μήκος των ρεμάτων Κικάλον και Ειρήνης, στις λεκάνες απόθεσης τελμάτων εμπλουτισμού και σε εδαφικά δείγματα καλύπτοντας τη λεκάνη απορροής των ρεμάτων και τον χώρο γύρω από το εργοστάσιο εμπλουτισμού (Γεωχημική περιβαλλοντική μελέτη πιλοτικής περιοχής Κίρκης, ΙΓΜΕ 2008, τεύχη 2). Ο περιβαλλοντικός χαρακτηρισμός των δειγμάτων των απορριμμάτων (εξορυκτικών και τελμάτων) και οι δοκιμές εκτίμησης παραγωγής ΟΑ έγιναν σε συνεργασία με το ΕΜΠ στα πλαίσια σύμβασης του ΙΓΜΕ με την σύμπραξη CINAR ΑΕ-ΕΜΠ.

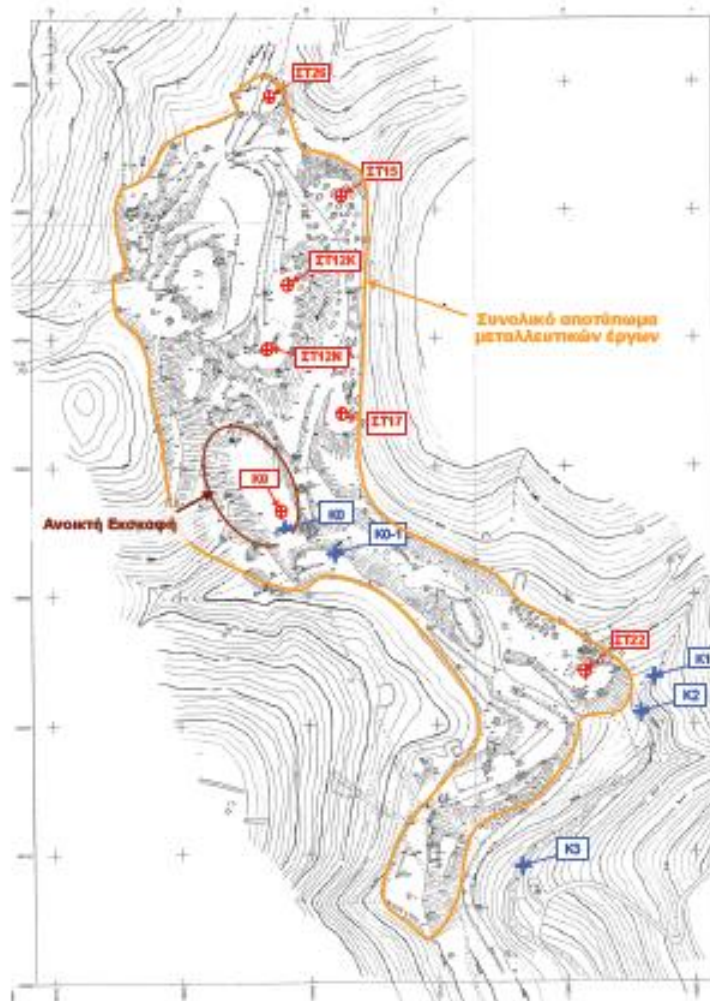


Σχήμα 4.5. Δορυφορική εικόνα των πηγών ρύπανσης από τις εξορυκτικές και μεταλλουργικές δραστηριότητες που έλαβαν δράση στην περιοχή της Κίρκης (Λιακόπουλος Α. κ.α., 2009)

Α. Ανοιχτή εκσκαφή: Η ανοιχτή εκσκαφή λειτουργεί ως υδάτινος ταμιευτήρας όπου συγκεντρώνονται περίπου 4.000m³ νερού, το ισοζύγιο του ταμιευτήρα, εκφράζεται με τις εισροές, περίπου 6.670 m³/y (όμβρια ύδατα, επιφανειακές απορροές και υπόγεια

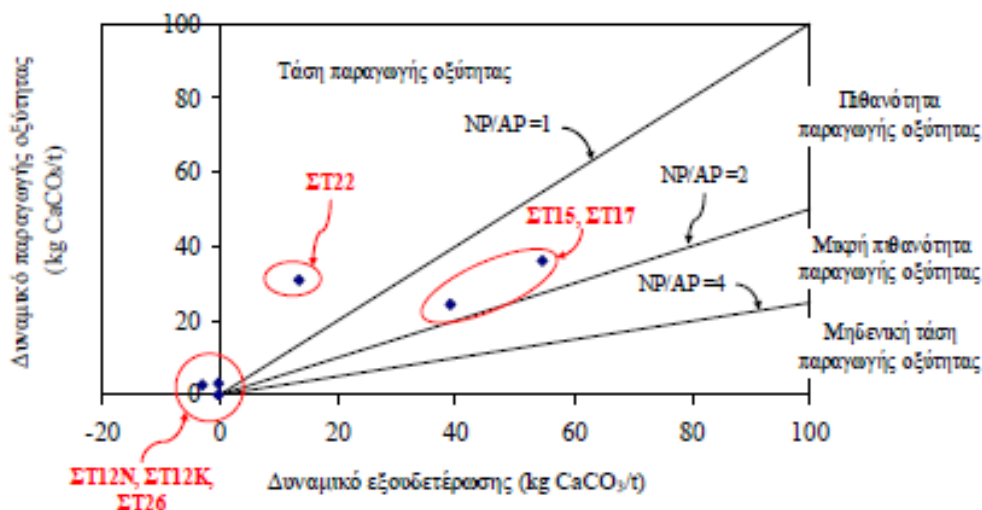
νερά των πλευρικών τοιχωμάτων) και τις εκροές, 8.460 m³/y (εξάτμιση και διείσδυση του νερού από τον πυθμένα της εκσκαφής στους κατώτερους γεωλογικούς σχηματισμούς και κατ' επέκταση στα υπόγεια νερά) (Μυλωνά Ε. κ.α., 2007). Από τις χημικές αναλύσεις των ιζημάτων της ανοιχτής εκσκαφής του μεταλλείου Αγ. Φιλίππου, προκύπτει νερό με πού χαμηλό pH (2.68-3.42), και υψηλές συγκεντρώσεις διαλυμένων μετάλλων, κυρίως μολύβδου, ψευδάργυρου και αρσενικού, το οποίο είναι ευδιάλυτο σε χαμηλά pH και κινητοποιείται (Pb=0.45%, Zn=0.31%, As=1737mg/kg). Επίσης, παρουσιάζει ιδιαίτερα αυξημένες ποσότητες Fe⁺³ 20.09%, ποσοστό που υποδηλώνει την καταβύθιση του σιδήρου και σε συνδυασμό με την καφεκίτρινη χρώση των νερών και των πετρωμάτων γύρω από τη λίμνη ανοιχτής εκσκαφής, αποτελεί χαρακτηριστική ένδειξη παραγωγής όξινης απορροής. Η προέλευση της όξινης απορροής οφείλεται τόσο στην τροφοδοσία της λίμνης με νερά μεταλλείου από τις πλευρικές στοές, όσο και στη διάβρωση των πλευρικών τοιχωμάτων της εκσκαφής (τα οποία αποτελούνται από θειούχα ορυκτά που οξειδώνονται με την έκθεση τους στις ατμοσφαιρικές συνθήκες) και στις απορροές που προέρχονται από τους σωρούς των απορριμμάτων, που έχουν τοποθετηθεί ανάντη. Όσο απομακρυνόμαστε από τη λίμνη, τόσο το pH του διαλύματος αυξάνεται και οι συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων μειώνονται, ενώ ταυτόχρονα καθιζάνουν ωχροκίτρινα ιζήματα υδροξειδίων. Με μόνη εξαίρεση, τις βρόχινες περιόδους, λόγω της τροφοδότησης της λίμνης με νερό, οι αντιδράσεις οξείδωσης επιταχύνονται, με αποτέλεσμα να παρουσιάζονται χαμηλότερες τιμές pH και στην ευρύτερη περιοχή (Λιακόπουλος κ.α., 2009).

B. Σωροί στείρων και μεταλλεύματος: Κατά μήκος του ρέματος Κιρκάλων, διακρίνονται πέντε κύριοι σωροί, συνολικής επιφάνειας 77.000m², από τους οποίους λήφθηκαν τα δείγματα για την εκπόνηση του έργου.



Σχήμα 4.6. Περιοχή του μεταλλείου του ΑΓ. Φίλιππου, στην εικόνα, σημειώνονται τα σημεία που λήφθηκαν τα δείγματα από την επιστημονική ομάδα του ΙΓΜΕ. Με Κ0 συμβολίζεται η δειγματοληπτική θέση της ανοιχτής εκσκαφής και με ΣΤ οι θέσεις που αποτέθηκαν οι σωροί στείρων από τις οποίες έγινε δειγματοληψία (Λιακόπουλος κ.α., 2009)

Το δείγμα που συλλέχθηκε από τον θέση ΣΤ22 (νότιο τμήμα της εκσκαφής), είναι αυτό που παρουσιάζει έντονη τάση για παραγωγή οξύτητας σύμφωνα με τον λόγο NP/AP ($0.4 < 1$). Τα υπόλοιπα δείγματα που συλλέχθηκαν από τους σωρούς, χαρακτηρίζονται από πιθανή παραγωγή οξύτητας ($NP/AP > 1$), ειδικά τα δείγματα των σημείων ΣΤ15, ΣΤ17 παρουσιάζει αυξημένο δυναμικό εξουδετέρωσης (NP), το οποίο αποδίδεται στα αυξημένα ποσοστά ασβεστίου που περιέχουν, 1.6% και 1.9% αντίστοιχα.



Σχήμα 4.7. Γραφική απεικόνιση του λόγου NP/AP και η πιθανότητα παραγωγής OA, για τα δείγματα των στειρών εξόρυξης (N. Parassiori et al., 2009)

Σε κάθε περίπτωση, οι σωροί βρίσκονται εκτεθειμένοι σε περιβαλλοντικές συνθήκες, όπως φαινόμενα βροχόπτωσης, διάβρωση από το νερό και τους ανέμους, με αποτέλεσμα τη διαλυτοποίηση και έκπλυση βαρέων μετάλλων, τη διήθηση και μόλυνση των νερών του ρέματος Κιρκάλων (Κούρτης Α. κ.α., 2008). Εκτός από την OA που εισέρχεται στα επιφανειακά νερά, μέσω της βροχόπτωσης και του αέρα, τα λεπτόκοκκα υλικά των σωρών μεταφέρονται στους υδάτινους και εδαφικούς χώρους της ευρύτερης περιοχής προκαλώντας περιβαλλοντική επιβάρυνση. Συνεπώς, κρίνεται απαραίτητος ο σχεδιασμός και η υλοποίηση των ενδεδειγμένων για την περίπτωση μέτρων προστασίας με στόχο την αδρανοποίηση της παραγωγής OA και την ελαχιστοποίηση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων.

Γ. Λεκάνη απόθεσης τελμάτων εμπλουτισμού: Τα τέλματα αποτελούν πηγή πολλαπλής ρύπανσης. Γύρω από τα τέλματα έχουν αποθεθεί σωροί με συμπυκνώματα μετάλλων Pb και Zn, τα οποία λόγω της λεπτόκοκκης σύνθεσής τους μεταφέρονται εύκολα και σε μεγάλες αποστάσεις, μέσω του νερού και του αέρα, προκαλούν όξινη απορροή εξαιτίας της μεγάλης περιεκτικότητάς τους σε βαρέα μέταλλα, τέλος, λόγω των χημικών αντιδραστηρίων που χρησιμοποιήθηκαν η σύστασή τους διαφέρει από αυτή της ανοιχτής εκσκαφής και των σωρών (παρουσία ουρανίου και αυξημένα ποσοστά χαλκού και αρσενικού). Οι συγκεκριμένοι σωροί, ελλοχεύουν άμεσους, σοβαρούς κινδύνους και πρέπει να αντιμετωπιστούν

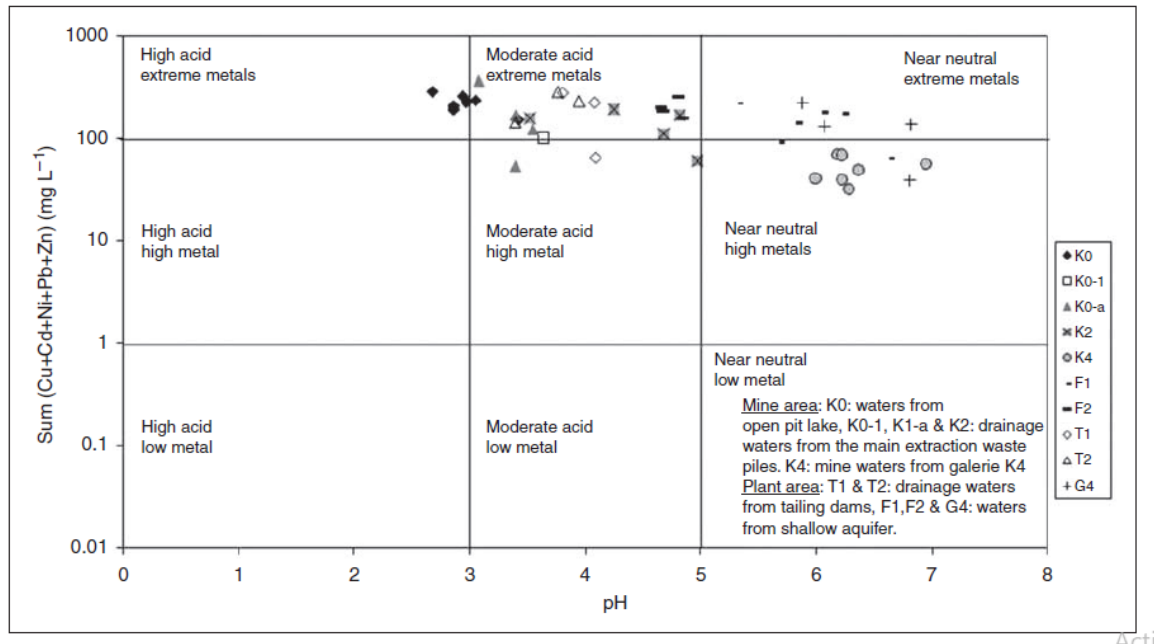
επειγόντως με προσεκτική αφαίρεση, καθώς οι εργασίες καθαρισμού ολοκλήρωσαν τμηματική αφαίρεση αυτών (Papassiopri N. et al., 2014). Τα αποτελέσματα των αναλύσεων της απορροής των τελμάτων, έδειξαν χαμηλά pH (3-4), υψηλά ποσοστά Fe και βαρέων μετάλλων. Σύμφωνα με τους Papassiopri et al. (2009), η αναλογία δυναμικού εξουδετέρωσης προς δυναμικό οξέος (NP/AP) κυμαίνεται μεταξύ 0.0 και 0.2 (μικρή πιθανότητα παραγωγής ΟΑ).



Σχήμα 4.8. Λεκάνη απόθεσης, έπειτα από βροχόπτωση (Λιακοπουλος, 2009)

Ως προς τη ρύπανση των υδάτων και για τις τρεις παραπάνω περιπτώσεις, σύμφωνα με τις μετρήσεις που έγιναν από την επιστημονική ομάδα του ΙΓΜΕ, στα επιφανειακά και υπόγεια νερά (διάνοιξη γεωτρήσεων), παρατηρήθηκε ότι, οι επιφανειακοί αποδέκτες επιβαρύνονται με μεγάλες ποσότητες ρύπων της ΟΑ και των ιζημάτων που μεταφέρονται από τους σωρούς (στεύρων και συμπυκνωμάτων). Η πιο επιβαρυμένη περιοχή, είναι το ρέμα Κιρκάλων, γι' αυτό η Διεύθυνση Υδάτων της Περιφέρειας Ανατολικής ΜΑ.ΘΡΑ., έχει απαγορεύσει τη χρήση του νερού του ρέματος. Όσο απομακρυνόμαστε από τις πηγές παραγωγής ΟΑΜ, τόσο το pH αυξάνεται και εξαλείφεται η ΟΑΜ. Αυτό οφείλεται στο ότι μετά τη συμβολή των ρεμάτων Κιρκάλων και Ειρήνης, τα ρυπασμένα νερά αναμιγνύονται με μεγάλες ποσότητες καθαρού νερού και αραιώνονται, επίσης τα άλατα που περιέχουν τα καθαρά νερά, σε συνδυασμό με το αλκαλικό υπόβαθρο εξουδετερώνει την ΟΑΜ, τα βαρέα μέταλλα συμπλοκοποιούνται και καθιζάνουν με μορφή ιζήματος στον πυθμένα του υδροφορέα. Επίσης, όταν υπάρχουν έντονες βροχοπτώσεις, παρατηρούμε

μείωση του pH και αύξηση της περιεκτικότητας των υδάτων σε βαρέα μέταλλα, γεγονός που οφείλεται στην έκπλυση των μετάλλων από τους σωρούς. Τα μέταλλα παρασύρονται από τα νερά της βροχής και καταλήγουν στους επιφανειακούς υδροφόρους ορίζοντες, τους οποίους και ρυπαίνουν (Λιακόπουλος Α., 2009).



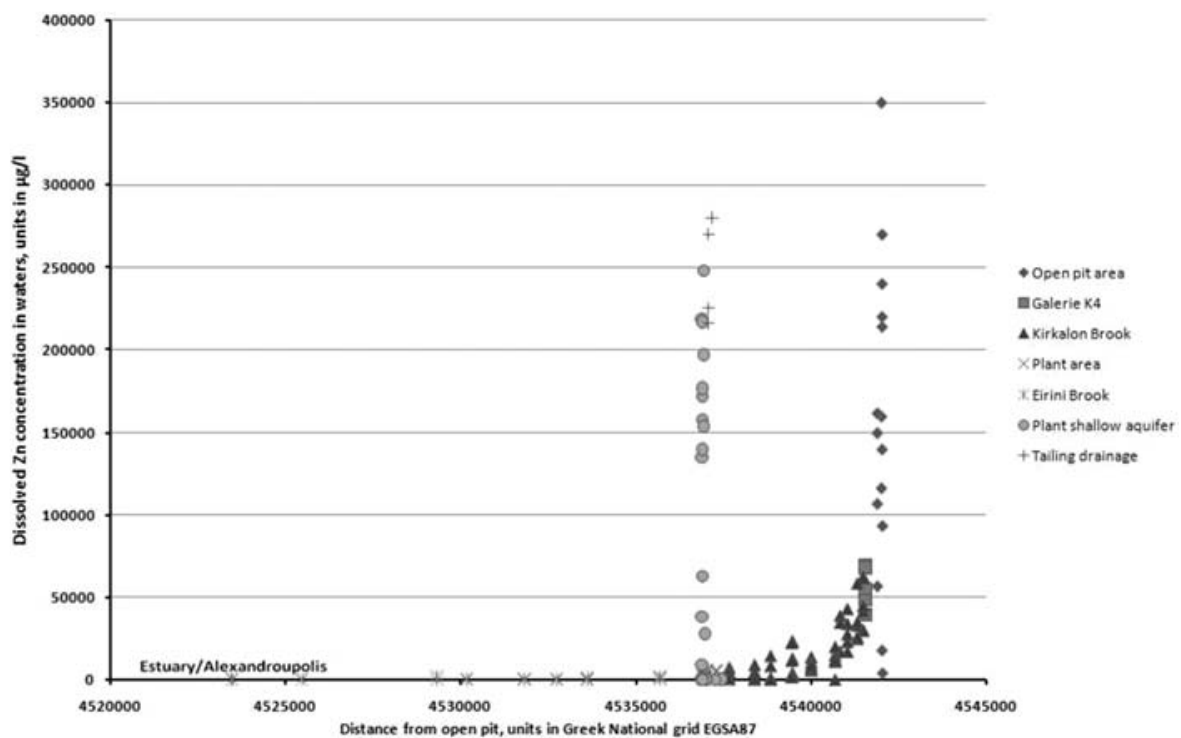
Σχήμα 4.9. Διαγράμματα Ficklin στον άξονα X παρουσιάζονται οι τιμές του pH, έναντι του άξονα Ψ, στον οποίο απεικονίζεται η περιεκτικότητα των νερών του μεταλλείου της Κίρκης σε βαρέα μέταλλα (Liakopoulos et al., 2009)

Από το παραπάνω σχήμα (4.9), διαπιστώνουμε ότι η πλειοψηφία των μετρήσεων του pH στο νερό που προέρχεται από την περιοχή των σωρών των απορριμμάτων των μεταλλείων, ήταν από μέτρια όξινα (5-7 pH) έως όξινα (3-5 pH) και πολύ πλούσια σε μέταλλα. Τα νερά της λίμνης ανοιχτής εκσκαφής (K0), παρουσιάζουν τα πιο όξινα pH (2.5-3), πράγμα που επιβεβαιώνει ότι είναι τα πιο επιβαρυμένα όσον αφορά την όξινη απορροή (Liakopoulos et al., 2009).

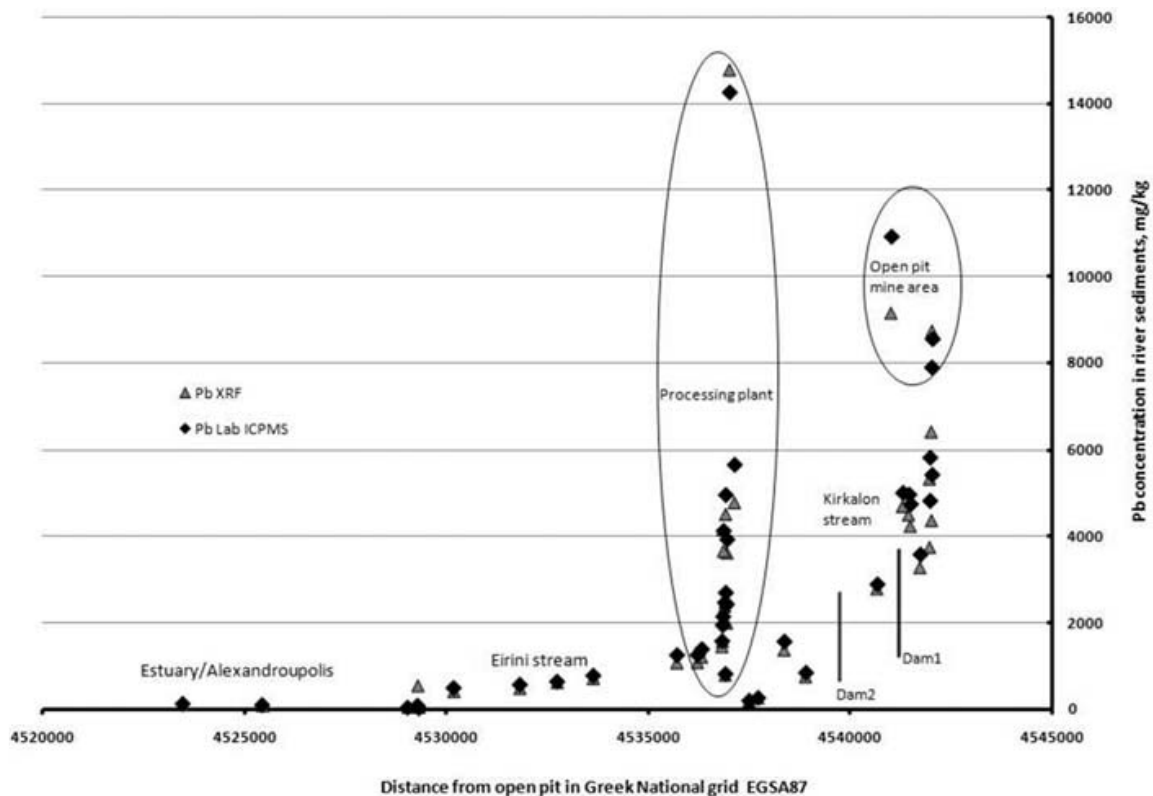
Οι αναλύσεις των νερών των υδάτων από τις υπόγειες στοές (K4), παρουσίασαν σχεδόν ουδέτερα pH (7-8), με υψηλές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων. Συνεπώς, υπάρχει ρύπανση των ρηχών υπόγειων υδάτων από ΟΑ, όμως εξαιτίας της χαμηλής υδροπερατότητας του υποβάθρου και της έλλειψης βαθέων υδροφόρων, δεν παρατηρήθηκε ρύπανση στους βαθύτερους υδροφόρους ορίζοντες (Liakopoulos et al., 2009). Στο ΝΑ τμήμα του εργοστασίου εμπλουτισμού εντοπίζεται η εντονότερη

ρύπανση του υπόγειου υδροφορέα, καθιστώντας τα νερά ακατάλληλα προς άντληση (και σε αυτή την περίπτωση οι αρμόδιοι φορείς έχουν λάβει απόφαση απαγόρευση της χρήσης των υδάτων της γύρω περιοχής).

Οι συγκεντρώσεις τοξικών μετάλλων στα επιφανειακά και υπόγεια ύδατα, διέφεραν από θέση σε θέση, αλλά και από εποχή σε εποχή. Υψηλές συγκεντρώσεις Zn, Mn, Cd, Cu, Ni και Pb βρέθηκαν στα σημεία πλησίον του μεταλλείου και εργοστασίου εμπλουτισμού (Liakopoulos et al., 2009). Με βάση τα διαθέσιμα στοιχεία, τα επίπεδα των μετάλλων ήταν σχετικά χαμηλά (κάτω από τα ελληνικά εθνικά πρότυπα πόσιμου νερού) στο νότιο τμήμα του ρέματος Ειρήνη, στις εκβολές, καθώς και στους υδροφορείς που υδροδοτούν την πόλη της Αλεξανδρούπολης (Σχήματα 5.9 & 5.10) (Liakopoulos et al., 2009).



Σχήμα 4.10. Συγκέντρωση διαλυτού Zn των υδάτων της περιοχής Κίρκης-Αλεξανδρούπολης (Liakopoulos et al., 2009)



Σχήμα 4.11. Συγκέντρωση Pb σε ιζήματα των ρεμάτων Κιρκάλων και Ειρήνης (Liakopoulos et al., 2009)

Όσον αφορά τις συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων στα ιζήματα του πυθμένα της ανοιχτής εκσκαφής, στη συμβολή των ρεμάτων και στο Νότιο τμήμα του ρέματος Ειρήνη, το οποίο εκβάλλει στον κόλπο της Αλεξανδρούπολης, παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.1, τα δεδομένα του οποίου αντλήθηκαν από την τεχνική έκθεση της επιστημονικής ομάδας του ΙΓΜΕ (Λιακόπουλος, 2009). Επειδή, δεν υπάρχουν θεσμοθετημένα ελληνικά όρια για τις συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων σε ιζήματα, χρησιμοποιούνται ως μέτρο σύγκρισης τα ολλανδικά όρια.

Σύμφωνα με τον Πίνακα 4.1, διαπιστώνεται ότι η περιεκτικότητα των ιζημάτων σε βαρέα μέταλλα είναι αντίστοιχη με αυτή των υδάτων, δηλαδή, όσο πιο κοντά βρισκόμαστε στην πηγή της ρύπανσης, οι συγκεντρώσεις είναι ιδιαίτερα αυξημένες, ενώ όσο απομακρυνόμαστε μειώνονται. Πιο αναλυτικά:

- Η περιεκτικότητα των ιζημάτων σε αρσενικό, ψευδάργυρο και μόλυβδο είναι 5-8 φορές πάνω από τα επιτρεπόμενα ολλανδικά όρια. Αναμενόμενο, αφού τα τρία αυτά στοιχεία αποτελούν τα κύρια συστατικά της μεταλλοφορίας

- Τα υπόλοιπα μέταλλα (Cd, Cu, Mn) παρουσιάζουν τιμές διπλάσιες από τα προβλεπόμενα ολλανδικά/βρετανικά όρια
- Το κοβάλτιο υπάρχει σε μικρές ποσότητες, διότι είναι μέταλλο που εύκολα κινητοποιείται σε χαμηλά pH και παραμένει διαλυμένο στο νερό
- Τα πιο επιβαρυμένα ιζήματα είναι αυτά του ρέματος Κιρκάλον, ενώ τα ιζήματα στον κόλπο της Αλεξανδρούπολης φαίνεται να μένουν ανεπηρέαστα από τη μόλυνση που επικρατεί στην περιοχή των μεταλλείων.

*Πίνακας 4.1: Αποτελέσματα χημικών (Λιακόπουλος Α., 2009) αναλύσεων των ιζημάτων τριών διαφορετικών σημείων από την περιοχή της Κίρκης σε σύγκριση με τα ολλανδικά επιτρεπόμενα όρια (*για το Mn η σύγκριση γίνεται σύμφωνα με τα Βρετανικά όρια)*

	As	Cd	Cr	Cu	Pb	Ni	Zn	Co	*Mn
	ppm (mg/kg)								
Ολλανδικά όρια	55	12	380	190	530	210	720	240	1000 - 2000
Δείγμα ιζήματος από τον πυθμένα της ανοιχτής εκσκαφής	378	35	36	429	4371	27	4300	5	1736
Δείγμα ιζήματος στη συμβολή των ρεμάτων Κιρκάλον-Ειρήνη	102	23	25	167	3664	34	2742	14	3794
Δείγμα ιζήματος στις εκβολές του ρέματος Ειρήνη	0.22	3.71	30	31.7	123	37.8	363	22.4	654

Σύμφωνα με όσα αναπτύχθηκαν παραπάνω, η εφαρμογή μεθόδων αποκατάστασης για την περιοχή των μεταλλείων κρίνεται απαραίτητη προκειμένου να επέλθει περιβαλλοντική εξυγίανση και αναβάθμιση της περιοχής.

4.4 Προτάσεις Αντιμετώπισης της Ώξινης Απορροής

Για να ληφθούν ορθές αποφάσεις για το ποια μέθοδος/οι χρειάζεται να εφαρμοστεί/ούν για την αποκατάσταση της ΟΑΜ και των υπόλοιπων επιπτώσεων από την εκμετάλλευση των μεταλλείων, είναι δόκιμο να ιεραρχηθούν οι προτεραιότητες και να ληφθούν υπόψη οι ιδιαιτερότητες των πηγών της ρύπανσης και της γεωλογίας της περιοχής. Τα απορρίμματα του μεταλλείου της Κίρκης και του εργοστασίου εμπλουτισμού περιλαμβάνουν:

A. Ανοιχτή εκσκαφή και απορρίμματα στείων, αποτελούμενα κυρίως από πυριτικά πετρώματα, σουλφίδια σιδήρου και μέταλλα, τα οποία είναι υπαίτια για τη δημιουργία ΟΑΜ ($pH < 2$).

B. Τα τέλματα, αποτελούνται κυρίως από θραύσματα πετρωμάτων, που εμπεριέχουν σίδηρο και μέταλλα, συμπεριλαμβανομένων σημαντικών ποσοτήτων τοξικών στοιχείων όπως Cd και As (Liakopoulos A. et al., 2009). Η εναπομένουσα λάσπη από την επεξεργασία εμπλουτισμού, οι διασκορπισμένοι σωροί που βρίσκονται γύρω από την περιοχή των τελμάτων και τα εμπλουρισμένα με βαρέα μέταλλα ιζήματα των ρεμάτων Κιρκάλων και Ειρήνη, πρέπει να αφαιρεθούν προσεκτικά και να απομακρυνθούν για να αποτεθούν σε κατάλληλες μονάδες διαχείρισης επικίνδυνων αποβλήτων.

Γ. Τα εναπομείναντα αντιδραστήρια επεξεργασίας (π.χ. κυανιούχα), καθώς και τα συμπυκνώματα μολύβδου - ψευδαργύρου και των λοιπών απορριμμάτων που προέκυψαν από την επεξεργασία του μεταλλεύματος, αντιπροσωπεύουν άμεσους και σοβαρούς χημικούς κινδύνους. Έχουν συνολικά απομακρύνθηκαν από την περιοχή, με ενέργειες της Αποκεντρωμένης διοίκησης Μακεδονίας Θράκης, 23,12 τόνοι εγκαταλελειμμένων χημικών σε τρεις φάσεις : 2005, 2008 και 2013. Τα απορρίμματα αυτά απομακρύνθηκαν από ειδικά εξουσιοδοτημένη εταιρεία και οδηγήθηκαν προς καταστροφή (A. Liakopoulos, 2018 και Λιακόπουλος Α., 2020: προσωπική επικοινωνία).

Πριν ληφθεί οποιοδήποτε μέτρο αποκατάστασης, πρέπει να διεξαχθεί λεπτομερής μελέτη αξιολόγησης κινδύνου. Απαιτείται προσεκτικός σχεδιασμός δράσεων μετριασμού, καθώς η απομάκρυνση και ο περιορισμός των απορριμμάτων μπορεί να είναι αποτελεσματικός, ενώ η ακατάλληλη διαχείριση της ΟΑΜ μπορεί να

καταστρέψει τυχόν προσπάθειες αποκατάστασης και η ρύπανση να συνεχιστεί (Κούρτης Α. κ.α., 2008).

Η απόδοση των μεθόδων αποκατάστασης πρέπει να ελέγχεται με τακτικές αναλύσεις της απορροής και των ιζημάτων, καθώς και με κατάλληλα μοντέλα/προσομοιώσεις συμπεριφοράς των υδροφορέων και των εδαφών της περιοχής, από το ύψος των μεταλλείων έως τις εκβολές στον κόλπο της Αλεξανδρούπολης. Η εφαρμογή ενεργητικών *in situ* μεθόδων αποκατάστασης φαίνεται να είναι πάντως η ορθότερη λύση (Παπασιώπη Ν. κ.α., 2008).

Για την αποκατάσταση της ανοιχτής εκσκαφής, χρειάζεται να πραγματοποιηθεί εξουδετέρωση της απορροής του πυθμένα, για να αποφευχθεί η μεταφορά όξινων υδάτων στους σωρούς που περιέχουν βαρέα μέταλλα, τα οποία διαλύονται και κινητοποιούνται, με αποτέλεσμα να διαχέονται στο περιβάλλον (Liakopoulos A. et al., 2009). Οι επιλογές αποκατάστασης εστιάζονται στον έλεγχο εισόδου νερού και στον περιορισμό της όξινης απορροής. Η κατασκευή καναλιών εκτροπής για τα κύρια ανάντη ρυάκια (π.χ. Κιρκάλον και παραπόταμοι), προκειμένου να ελαχιστοποιηθεί η άμεση διείσδυση όμβριων υδάτων στους σωρούς αποβλήτων, είναι πρώτη προτεραιότητα και πρέπει να διερευνηθεί λεπτομερώς. Επιπλέον, για τη μείωση της κατείσδυσης υδάτων από τον πυθμένα της ανοιχτής εκσκαφής, χρειάζεται να ληφθούν συμπληρωματικά μέτρα στεγανοποίησής του, π.χ. χρήση μπετονίτη ως διογκωτικό και μονωτικό υλικό. Η εξουδετέρωση της ΟΑ μπορεί να επιτευχθεί με την χρήση κονιορτοποιημένου ασβεστόλιθου. Η παραγόμενη λάσπη που θα προκύψει, καταλαμβάνει σχετικά μικρό όγκο και μπορεί να χρησιμοποιηθεί μετέπειτα κατά το στάδιο της επιχωμάτωσης. Δεδομένου ότι, η χωρητικότητα της ανοιχτής εκσκαφής υπολογίζεται στα 75.000m³, μπορεί ως συμπληρωματικό υλικό επιχωμάτωσης, να χρησιμοποιηθούν οι σωροί στείρων που βρίσκονται πλησίον του μεταλλείου.

Η επιλογή ενεργητικού συστήματος προκύπτει σύμφωνα με τα χαρακτηριστικά της παραγόμενης απορροής. Το μαγγάνιο, είναι στοιχείο που δύσκολα απομακρύνεται μέσω παθητικών συστημάτων. Στην προκειμένη περίπτωση, η απορροή σε όλες τις μετρήσεις είναι πλούσια σε ιόντα Mn και κατά τόπους παρουσιάζει έντονες αυξομειώσεις, λόγω της πολύπλοκης σύνθεσης του μεταλλεύματος (Liakopoulos A. et al., 2009). Τα παθητικά συστήματα, όπως έχει αναφερθεί σε προηγούμενο κεφάλαιο, για να είναι αποδοτικά, χρειάζεται να μην υπάρχουν μεγάλες

διαφοροποιήσεις στη σύσταση της ΟΑΜ, κάτι που λόγω του κλίματος της περιοχής (έντονες βροχοπτώσεις τον χειμώνα και ξηρές περίοδοι το καλοκαίρι), καθώς και της πολυμεταλλικής σύστασης του μεταλλεύματος, δε συμβαίνει (Παπασιώπη Ν. κ.α., 2008). Εκτός από τη σύσταση, τα παθητικά συστήματα απαιτούν αρκετά μεγάλο χρόνο παραμονής και αρκετή έκταση για να κατασκευαστούν (300 φορές μεγαλύτερη από την απαιτούμενη επιφάνεια κατασκευής δυναμικών μεθόδων), στην περιοχή μελέτης είναι δύσκολο να υλοποιηθεί κάτι τέτοιο. Τέλος, το κόστος κατασκευής των παθητικών μεθόδων στην περιοχή, σύμφωνα με τους Παπασιώπη Ν. κ.α. (2008) είναι κατά μέσο όρο, σχεδόν 15 φορές πιο ακριβό από το πάγιο κόστος κατασκευής ενεργητικών μεθόδων.

Εκτός από την αντιμετώπιση της ΟΑΜ στην πηγή, χρειάζεται να αποκατασταθούν και τα επιφανειακά νερά, τα οποία ρυπαίνονται από την περίοδο λειτουργίας των μεταλλείων, μέχρι και σήμερα, δεδομένου ότι δε λήφθηκαν τα απαραίτητα μέτρα πρόληψης. Η πρόταση που έχει γίνει από τους επιστήμονες που μελέτησαν την περιοχή ήταν να γίνουν έργα εκτροπής της κοίτης των ρεμάτων Κιρκάλων και Ειρήνης για να μην έρχονται σε επαφή με τους σωρούς των απορριμμάτων. Η εκτροπή θα γίνεται στο Β τμήμα του ρέματος Κιρκάλων, πάνω από την περιοχή που βρίσκεται το μεταλλείο και θα επανέρχεται στη φυσική πορεία του μετά το σημείο συμβολής των ρεμάτων, εκβάλλοντας στη λεκάνη του κόλπου της Αλεξανδρούπολης (Λιακόπουλος Α., 2009).

Ιδιαίτερα σημαντικό ρόλο, εκτός από την εφαρμογή του σχεδίου αποκατάστασης της περιοχής, αποτελεί η παρακολούθηση των επιφανειακών και υπόγειων νερών κατά τη διάρκεια, αλλά και μετά την ολοκλήρωσή του σχεδίου. Η παρακολούθηση μπορεί να γίνει με δειγματοληψία και χημικές αναλύσεις σε επιλεγμένα σημεία που θα καθοριστούν από τους ανάδοχους του έργου, αρχικά ανά τακτά χρονικά διαστήματα (π.χ. ανά δίμηνο ή τρίμηνο) και μετά την ολοκλήρωση της αποκατάστασης, πιο αραιά (π.χ. ανά εξάμηνο). Εκτός από τον δειγματοληπτικό έλεγχο ο οποίος είναι απαραίτητος, η παρακολούθηση μπορεί να στηρίζεται και σε μοντέλα προσομοίωσης, προκειμένου να μειωθούν οι δειγματοληψίες και κατ' επέκταση το κόστος παρακολούθησης. Ένα μοντέλο το οποίο εφαρμόστηκε στην περιοχή για την παρακολούθηση των ρύπων και έδειξε ότι τα αποτελέσματα της προσομοίωσης ήταν σχετικά κοντά στις χημικές αναλύσεις, ήταν το υδρολογικό μοντέλο «SWAT» (Papassiopi N. et al., 2014). Το μοντέλο SWAT αναπτύχθηκε κυρίως για να

υπολογίσει τη διασπορά ρύπων που σχετίζονται με γεωργικές δραστηριότητες, όπως επίπεδα αζώτου, φωσφόρου, οργανικού άνθρακα ή φυτοφαρμάκων, όμως σε λίγες περιπτώσεις εφαρμόστηκε και για τον υπολογισμό της διασποράς μετάλλων. Τα μοντέλα που ενσωματώνονται στο SWAT, περιγράφουν την εξέλιξη των ρύπων, είναι λεπτομερή και καλύπτουν διάφορες φυσικές, χημικές και βιολογικές διεργασίες που επηρεάζουν τη συμπεριφορά τους (Parassiori N. et al., 2014). Τέτοιου είδους μοντέλα θα μπορούσαν να λειτουργήσουν υποστηρικτικά για τις ανάγκες παρακολούθησης της περιοχής.

Τέλος, μετά την ολοκλήρωση του σχεδίου αποκατάστασης, στο χώρο του μεταλλείου, μπορεί να γίνει δένδροφύτευση με στόχο την αισθητική αποκατάσταση του τοπίου και την ανάπτυξη της χλωρίδας και πανίδας. Χρειάζονται δηλαδή χωματουργικές εργασίες για τη διαμόρφωση του ανάγλυφου. Επίσης, αν τα όρια των μετρήσεων σε νερά και εδάφη είναι αποδεκτά, η περιοχή μπορεί και πάλι να χρησιμοποιηθεί για βοσκοτόπια ή καλλιέργειες. Αξίζει να σημειωθεί ότι αντίστοιχες δράσεις έχουν εφαρμοστεί στο εξωτερικό, μάλιστα, σε μεταλλεία που έχουν αποκατασταθεί φυτεύονται δέντρα για παραγωγή ξυλείας και βιομάζας (LaGrega M. et al., 1994). Η επιλογή των φυτικών ειδών γίνεται με βάση τα οικολογικά και κλιματικά χαρακτηριστικά της περιοχής, τα βιολογικά χαρακτηριστικά τους (π.χ. μέγεθος ριζικού συστήματος), τον λειτουργικό σκοπό τους (π.χ. σκίαση, διακόσμηση, συγκράτηση εδάφους), τη γρήγορη εγκατάσταση και ανάπτυξή τους, την ανθεκτικότητά τους σε ακραίες καιρικές συνθήκες, αλλά και από τη διαθεσιμότητά τους στο εμπόριο και το κόστος τους (Kamath R. et al., 2004).

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα διπλωματική, μελετήθηκε το φαινόμενο της Ώξινης Απορροής Μεταλλείων (OAM), πώς δημιουργείται, ποια μέτρα πρόληψης χρειάζεται να ληφθούν για να αποφευχθεί καθώς και πώς αντιμετωπίζεται. Στη συνέχεια αναλύθηκε η περίπτωση των μεταλλείων της Κίρκης στην Αλεξανδρούπολη. Ως αποτέλεσμα της μελέτης προέκυψε ότι, η OAM, είναι το αποτέλεσμα της οξειδωσης των θειούχων μεταλλευτικών απορριμμάτων που προκύπτουν, όταν αυτά εκτίθενται σε περιβαλλοντικές συνθήκες (αέρα και νερού), χαρακτηρίζεται από νερά με πολύ χαμηλό pH (1,5 - 3,5) και υψηλές συγκεντρώσεις ιόντων βαρέων μετάλλων και θειϊκών ιόντων, τα οποία υποβαθμίζουν μεγάλες εκτάσεις εδαφών και ρυπαίνουν τα επιφανειακά και υπόγεια υδατικά συστήματα. Η υδρολογία της περιοχής που περιβάλλει ένα μεταλλείο, κατέχει εξέχοντα ρόλο στην παραγωγή, στη διασπορά της OAM και στην ανάλυση του δυναμικού παραγωγής οξέος. Επιπλέον, η OAM επηρεάζεται έντονα από τους κύκλους διαβροχής και ξηρασίας της εκάστοτε περιοχής. Εκτός από τις φυσικές διεργασίες που συντελούν στη δημιουργία της OAM, οι αντιδράσεις οξειδωσης επιταχύνονται από τη δράση μικροοργανισμών, οι οποίοι παίζουν καθοριστικό ρόλο στον ρυθμό παραγωγής της OAM. Η OAM αποτελεί πολύ σημαντική ρύπανση των επιφανειακών αλλά και των υπόγειων υδάτων και είναι επιβλαβής για την υγεία των ανθρώπων και στα οικολογικά συστήματα, διότι περιέχει ρύπους βαρέων μετάλλων που δεν είναι βιοαποικοδομήσιμοι και τείνουν να συσσωρεύεται σε ζωντανούς οργανισμούς προκαλώντας διάφορες ασθένειες και διαταραχές. Συνεπώς, για τον σχεδιασμό μίας εξορυκτικής μονάδας, χρειάζεται να αξιολογηθεί η πιθανότητα δημιουργίας OAM και να ληφθούν τα κατάλληλα μέτρα πρόληψης, προς αποφυγή του φαινομένου. Στην περίπτωση εγκαταλελειμμένων μεταλλείων ή ανενεργών μεταλλείων που δεν λήφθηκαν τα απαραίτητα για την αναστολή του φαινομένου της OAM, πρέπει να εφαρμοσθούν μέθοδοι αντιμετώπισής της. Οι μέθοδοι επεξεργασίας χωρίζονται σε δύο βασικές κατηγορίες, τις ενεργητικές μεθόδους επεξεργασίας και τις παθητικές, οι οποίες στοχεύουν στη συλλογή, επεξεργασία και διαχείριση των παραγομένων αποβλήτων των εξορυκτικών εγκαταστάσεων. Για την επιλογή της βέλτιστης τεχνολογίας αντιμετώπισης της OAM, λαμβάνονται υπόψη τα τεχνολογικά, τα οικονομικά και τα περιβαλλοντικά κριτήρια τα οποία αναλύονται από την επιστημονική ομάδα που αναλαμβάνει το έργο αποκατάστασης, έτσι ώστε να εφαρμοστεί η πιο αποδοτική και

οικονομική μέθοδος αποκατάστασης ανάλογα με την περιοχή που έχει μολυνθεί, τους διαθέσιμους πόρους που διατίθενται και την περιβαλλοντική νομοθεσία που ισχύει σε κάθε χώρα.

Η περίπτωση των μεταλλείων της Κίρκης που βρίσκονται ΝΔ του νομού Έβρου, κοντά στην πόλη της Αλεξανδρούπολης, είναι χαρακτηριστικό παράδειγμα όξινης απορροής εγκαταλελειμμένου μεταλλείου. Οι κύριες πηγές παραγωγής ΟΑΜ προέρχονται από το μεταλλείο του Αγ. Φιλίππου και το εργοστάσιο εμπλουτισμού. Η περιοχή του μεταλλείου του Αγ. Φιλίππου, παρουσιάζει συνεχή και παροδικά φαινόμενα παραγωγής ΟΑ, στη θέση της ανοικτής εκσκαφής του μεταλλείου σύμφωνα με τις χημικές αναλύσεις των υδάτων, παρουσιάζονται ιδιαίτερα χαμηλές τιμές pH (2.5-3) και υψηλές περιεκτικότητες σε βαρέα μέταλλα. Ο πυθμένας της λίμνης είναι καλυμμένος με νερό, εξαιτίας του ότι δεν έχουν γίνει οι απαραίτητες ενέργειες στεγανοποίησης του πυθμένα, το νερό κατεισδύει, μολύνοντας τα ρηχά υπόγεια νερά, επίσης, κατά τις περιόδους υγρασίας παρατηρούνται φαινόμενα υπερχειλίσης, με το νερό που υπερχειλίζει να εισρέει στο ρέμα Κιρκάλον. Τα παροδικά φαινόμενα όξινης απορροής είναι ύστερα από βροχοπτώσεις, στις περιοχές που έχουν εναποτεθεί οι σωροί των μεταλλευτικών απορριμμάτων, γύρω από την ανοιχτή εκσκαφή. Στους σωρούς εισέρχονται τα όμβρια ύδατα, γίνεται έκπλυση των βαρέων μετάλλων που εμπεριέχονται στα ορυκτά, με αποτέλεσμα, το εμπλουτισμένο νερό να καταλήγει αρχικά στην λίμνη ανοιχτής εκσκαφής και τελικό αποδέκτη το ρέμα Κιρκάλον. Η πλειοψηφία των μετρήσεων του pH στο νερό που προέρχεται από την περιοχή των σωρών των απορριμμάτων των μεταλλείων, έδειξε νερά από μέτρια όξινα (5-7 pH) έως όξινα (3-5 pH) και πολύ πλούσια σε μέταλλα. Σύμφωνα με τους μελετητές, οι τιμές Όξινη Απορροή συναντάται και στην περιοχή του εργοστασίου εμπλουτισμού και πιο συγκεκριμένα, στις λεκάνες των τελμάτων που υπάρχουν από την περίοδο λειτουργίας του μεταλλείου. Οι λεκάνες τελμάτων κατασκευάστηκαν για να συγκρατήσουν τα απορρίμματα της διαδικασίας εμπλουτισμού του μεταλλεύματος, δηλαδή του διαχωρισμού του οικονομικά εκμεταλλεύσιμου μεταλλεύματος από το στείρο. Οι λεκάνες τελμάτων εκτός από τα απορρίμματα που προέκυψαν από τη διαδικασία εμπλουτισμού του μεταλλεύματος, εμπεριέχουν υπόλοιπα των χημικών αντιδραστηρίων που χρησιμοποιήθηκαν (καυστικό νάτριο, κυανιούχες ενώσεις κ.α.). Και στην περίπτωση αυτή, δεν έχουν ληφθεί μέτρα στεγανοποίησης του πυθμένα των τελμάτων, με αποτέλεσμα όταν

αυξάνεται η στάθμη τους, σε περιόδους βροχοπτώσεων, να υπερχειλίζουν, απελευθερώνοντας στον υδάτινο αποδέκτη (συμβολή ρεμάτων Κιρκάλων και Ειρήνης) όξινη απορροή.

Υψηλές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων βρέθηκαν στα επιφανειακά νερά των ρεμάτων Κιρκάλων και Ειρήνης, στις περιοχές που είναι κοντά στις ρυπογόνες πηγές, όσο απομακρυνόμαστε, τόσο το pH των υδάτων αυξάνεται και αντίστοιχα μειώνεται η περιεκτικότητά τους σε βαρέα μέταλλα. Αυτό οφείλεται στο ότι μετά τη συμβολή των ρεμάτων Κιρκάλων και Ειρήνης, τα ρυπασμένα νερά αναμιγνύονται με καθαρό νερό και αραιώνονται, επίσης τα άλατα που περιέχουν τα καθαρά νερά, σε συνδυασμό με το αλκαλικό υπόβαθρο εξουδετερώνει την ΟΑΜ, τα βαρέα μέταλλα συμπλοκοποιούνται και καθιζάνουν με μορφή ιζήματος στον πυθμένα του υδροφορέα. Η περιεκτικότητα των ιζημάτων σε βαρέα μέταλλα είναι αντίστοιχη με αυτή των υδάτων, δηλαδή, όσο πιο κοντά βρισκόμαστε στην πηγή της ρύπανσης, οι συγκεντρώσεις είναι ιδιαίτερα αυξημένες, ενώ όσο απομακρυνόμαστε μειώνονται. Πέρα από τα ρηχά υπόγεια νερά, δεν εντοπίζεται μόλυνση των υπόγειων υδροφορέων, ούτε και της λεκάνης εκβολής των ρεμάτων (κόλπος Αλεξανδρούπολης).

Οι αναλύσεις των νερών των υδάτων από τις υπόγειες στοές και τις γεωτρήσεις, παρουσίασαν σχεδόν ουδέτερα pH (7-8), με σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων. Συνεπώς, υπάρχει ρύπανση των ρηχών υπόγειων υδάτων από ΟΑ, όμως εξαιτίας της χαμηλής υδροπερατότητας του υποβάθρου και της έλλειψης βαθέων υδροφόρων, δεν παρατηρήθηκε ρύπανση στους βαθύτερους υδροφόρους ορίζοντες

Εξαιτίας της επιβάρυνσης που δέχονται τα επιφανειακά υδατικά συστήματα, η περιοχή σε άμεση γειτνίαση με το ρέμα Κιρκάλων και τον στενό περιβάλλοντα χώρο του εργοστασίου εμπλουτισμού, έχει θεωρηθεί ως ακατάλληλη για καλλιέργεια, ανάπτυξη της κτηνοτροφίας και έχει απαγορευτεί η πάσης φύσεως χρήση νερού. Συνεπώς, η αποκατάσταση της περιοχής κρίνεται αναγκαία. Οι επιστήμονες του ΙΓΜΕ, σε συνεργασία με άλλους φορείς διεξήγαγαν μελέτες αποκατάστασης της περιοχής. Τα αποτελέσματα των μελετών έδειξαν, ότι αρχικά οι σωροί των εξορυκτικών απορριμμάτων, πρέπει να διαχειριστούν με περιβαλλοντικά αποδεκτό τρόπο, ώστε να πάψουν να αποτελούν εστία γένεσης ΟΑ. Για την αποκατάσταση της ανοιχτής εκσκαφής, χρειάζεται να πραγματοποιηθεί εξουδετέρωση της απορροής

του πυθμένα, για να αποφευχθεί η μεταφορά όξινων υδάτων στους σωρούς που περιέχουν βαρέα μέταλλα, τα οποία διαλύονται και κινητοποιούνται, με αποτέλεσμα να διαχέονται στο περιβάλλον. Στη συνέχεια, η ανοιχτή εκσκαφή θα καλυφθεί με εδαφικό υλικό, ως συμπληρωματικό υλικό επιχωμάτωσης μπορεί να χρησιμοποιηθούν οι σωροί στείρων που βρίσκονται πλησίον του μεταλλείου. Για την εξουδετέρωση της ΟΑ, προτείνεται η εφαρμογή μεθόδων ενεργητικής αποκατάστασης στο πεδίο, διότι είναι η οικονομικότερη λύση και γιατί μέσω των ενεργητικών συστημάτων αποκατάστασης, μπορεί να επιτευχθεί η απομάκρυνση του μαγγανίου (στοιχείο που παρουσιάζεται σε υψηλή περιεκτικότητα στις χημικές αναλύσεις των δειγμάτων ΟΑ), το οποίο απομακρύνεται δύσκολα μέσω παθητικών συστημάτων. Για την αποκατάσταση των επιφανειακών υδάτων, προτείνεται εκτροπή της κοίτης των ρεμάτων Κιρκάλον και Ειρήνης, η εκτροπή θα εφαρμοστεί στο Β τμήμα του ρέματος Κιρκάλον και η ροή θα επανέρχεται στη φυσική της πορεία νότια της συμβολής των ρεμάτων.

Εκτός από την υλοποίηση του σχεδίου αποκατάστασης, χρειάζεται παρακολούθηση των επιφανειακών και υπόγειων νερών κατά τη διάρκεια, αλλά και μετά την ολοκλήρωσή του. Η παρακολούθηση μπορεί να γίνει με δειγματοληψία και χημικές αναλύσεις, ενώ παράλληλα θα υποστηρίζεται από προσομοιωτικά μοντέλα, μειώνοντας έτσι τις ανάγκες για δειγματοληπτικές και εργαστηριακές διαδικασίες και κατ' επέκταση το κόστος παρακολούθησης. Τέλος, μετά την ολοκλήρωση του σχεδίου αποκατάστασης, στον χώρο του μεταλλείου, μπορεί να γίνει δενδροφύτευση με στόχο την αισθητική αποκατάσταση του τοπίου και την ανάπτυξη της χλωρίδας και της πανίδας.

Βιβλιογραφία

Ahmed, M. K. , Biswas, D. R., Md, Monirul Islam & Akter.,M. S., 2009. Heavy Metal Concentrations in Different Organs of Fishes of the River Meghna, Bangladesh.

Arikas, K., Asfahani, N., Nowak, A. & Goetz, D. (2007). The Kirki mine in Evros Prefecture, NE Greece, and considerations on the environmental impact. Part I: Geochemical and mineralogical study of the tailing ponds and mineral concentrates.

Bernd, G. L., 2007. Mine wastes (second edition). Characterization, treatment, environmental impacts.

Bernd, G. L., 2010. Mine Wastes Characterization, Treatment and Environmental Impacts.

Brick, C., 1998. Unpublished notes from Geology 431-Geochemistry. Missoula, MT: University of Montana.

British Columbia AMD Task Force Report, 1989. Prepared by Steffen Robertson and Kirsten (B.C.) Inc. DRAFT ACID ROCK DRAINAGE TECHNICAL GUIDE, VOLUME 1.

Bruno Bussière, 2002. Acid Mine Drainage From Abandoned Mine Sites: Problematic and Reclamation Approaches.

California Mining Association, 1991: <https://nma.org/>

Chelin, M. J., University of Pretoria, 2000. Chapter 3: Acid Mine Drainage.

DeLuca, T. H., 1997. Unpublished notes from Forestry 410-Soil Morphology. Missoula, MT: University of Montana.

Dimitriadis, S., Kondopoulou, D. & Atzemoglou, A., 1998. Dextral rotations and tectonomagmatic evolution of the southern Rhodope and adjacent regions (Greece). Tectonophysics, 159-173.

Dinelli, E., Perkins, W. T., Pearce, N. J. G. & Hartley, S. 1 Dip. di Scienze della Terra e Geologico-Ambientali, Alma Mater Studiorum - Università di Bologna, Italy 2 Institute of Geography and Earth Sciences, University of Wales, Aberystwyth, UK, 2007. TREATMENT OF ACIDIC MINE DRAINAGE AT LIBIOLA MINE, LIGURIA, ITALY.

Durkin, T. V. & Herrmann, J. G., 1996. Focusing on the problem of mining wastes: an introduction to acid mine drainage. In: *Managing environmental problems at inactive and abandoned metals mine sites*. Sem. Publ. EPA/625/ R-95/007. Environmental Protection Agency.

Duruibe, J. O., Ogwuegbu, M. O. C. & Ekwurugwu, J. N., 2007. Heavy metal pollution and human biotoxic effects.

Egiebor, N. O. & Oni, B., 2007. Acid rock drainage formation and treatment: a review.

EIONET, European Topic Center on Resource and Waste Management, 2006: <https://www.eea.europa.eu/>

Erickson, P. & Heiden, R., 1988. Evaluation of Overburden Analytical Methods as a Means to Predict Post-Mining Coal Mine Drainage Quality. in *Conference Proceedings Mine Drainage and Surface Mine Reclamation*, U.S. Bureau of Mines Information Circular 9183, Volume 1, 11-20pp.

Fuge R., Pearce F. M., Pearce, N. J. G., & Perkins, W. T., 1994. Acid Mine Drainage in Wales and Influence of Ochre Precipitation on Water Chemistry.

Fytikas, M., Innocenti, F., Manetti, P., Mazzuoli, R. Peccerilo, A. & Villari, L., 1984. Tertiary to Quaternary evolution of volcanism in the Aegean region. In: Dixon, J.E. & Robertson, A.H.F. (eds), *the geological evolution of the eastern Mediterranean* Oxford, Geological Society Special Publications, 687-699.

George M. Ochieng, Ephraim S. Seanego and Onyeka I. Nkwonta,

Hansen, E., Collins, A., Svetlik, J., McClurg, S., Shrecongost, A., Stenger, R., Schilz, M., & Boettner, F., 2008. An economic benefit analysis for abandoned mine drainage remediation in the West Branch Susquehanna river watershed, Pennsylvania.

Liakopoulos A, 2018. Environmental impacts from abandoned or Inactive mines, an overview; the case of the former base metal mining and ore processing site Kirki (Thrace, Greece) in *Symposium on Environmental Pollution from Abandoned Mines: Abstracts Book and Lavreotiki-Lavrion Excursion Guide*. Institute of Geology and Mineral Exploration, Athens, Greece, 174. Kalaitzidis, S. (Editor).

Kamath. R., Rentz. J. A., Schnoor, J. L & Alvarez, P. J. J., 2004. Phytoremediation of hydrocarboncontaminated soil: Principles and applications.

Kendelewicz, T., Andersson, K., Nyberg, M., Ogasawara, H., Nordlund, D., Doyle, C. S., Brown, G. E. Jr., Pettersson, L. G. M., & Nilsson, A., 2004. Experimental and theoretical characterization of the structure of defects at the pyrite FeS₂(100) surface.

Kuyucak, N., 2002. Acid mine drainage prevention and control options.

LaGrega, M. D., Buckingham, Ph. L. & Evans, J. C., 1994. Hazardous Waste Management.

Liakopoulos, A., Lemiere, B., Michael, K., Crouzet, C., Laperche, V., Romaidis, I., Drougas, I. & Lassin, A., 2009. Environmental impacts of unmanaged solid waste at a former base metal mining and ore processing site (Kirki, Greece).

Metesh, J. J., Jarrell, T. & Oravetz, S., 1998. United States Department of Agriculture Forest Service Technology & Development Program. Treating Acid Mine Drainage From Abandoned Mines in Remote Areas.

Metesh, J. J.; Jarrell, T. & Oravetz, S., 1998. Treating acid mine drainage from abandoned mines in remote areas. Tech. Rep. 9871-2821-MTDC. Missoula, MT: U.S. Department of Agriculture, Forest Service, Missoula Technology and Development Center. 22 p.

Miller, G. T. & Spoolman, S., 2008. Living in the Environment: Principles, Connections, and Solutions. Cengage Learning.

Mining & Water Pollution Issues in BC: <https://www.safewater.org/>

Muchuweti, M., Birkett, J. W., Chinyanga, E., Zvauya, R., Scrimshaw, M. D. & Lester, J. N., 2006. Heavy metal content of vegetables irrigated with mixtures of wastewater and sewage sludge in Zimbabwe: Implications for human health. Agric. Ecosyst. Environ. 112: 41–48.

Mujuru, Munyaradzi, Mutanga & Shingirirai S., 2017. Management and Mitigation of Acid Mine Drainage in South Africa.

Natarajan, K. A. & Bangalore, L., 2013. Bioleaching Of Zinc Sulfide Ores And Concentrates.

Nordstrom, D. K. & Southam, G., 1997. Geomicrobiology of sulfide mineral oxidation. In book: Geomicrobiology: Interactions between microbes and minerals (pp.361-390)Chapter: 11Publisher: Mineralogical Society of AmericaEditors: Banfield JF, Nealson KH.

NPTEL Web Course, Lecture 38: Acid Mine Drainage – Mechanisms And Control. Acidophilic chemolithotrophs such as Acidithiobacillus are responsible for the generation of acid mine drainage from abandoned and closed mines, waste piles and processed tailings. Microbiological aspects and mechanisms of acid mine water generation from sulfide mines are illustrated. Methods and industrial applications of bioremediation technologies applicable to mining industries are critically analyzed in lectures 38-40 [245-250]. <https://nptel.ac.in/course.html>

Paine, P.J., 1987. "An historic and geographic overview of acid mine drainage," Acid Mine Drainage, Halifax, Nova Scotia, Canada, March 1987, pp. 1–45.

Papassiopi, N., Xenidis, A., Adam, K., Liakopoulos, A., Zaharia, C. & Romaidis, I., 2014. Assessment of contaminants transport in a watershed affected by acid mine drainage, by coupling hydrological and geochemical modeling tools.

Park, I., Tabelin, C. B., Jeon, S., Li, X., Seno, K. & Ito, M., 2018. A review of recent strategies for acid mine drainage prevention and mine tailings recycling.

Pearce, J., Weber, P., Pearce, S. & Scott, P., 2016. Acid and metalliferous drainage contaminant load prediction for operational or legacy mines at closure.

Robertson, A. MacG, 1996. The importance of site characterization for remediation of abandoned mine lands. In: Managing environmental problems at inactive and abandoned metals mine sites. Sem. Publ. EPA/625/R-95/007. Environmental Protection Agency.

Romieu, I., Sienra-Monge, J. J., Ramírez-Aguilar, M., Téllez-Rojo, M. M., Moreno-Macías, H., Reyes-Ruiz, N. I., Estela del Río-Navarro, B., Ruiz-Navarro, M. X., Hatch, G., Slade, R., & Hernández-Avila, M., 2002. Antioxidant Supplementation and

Lung Functions among Children with Asthma Exposed to High Levels of Air Pollutants.

Sangita and Udayabhanu, G. & Bably, P., 2010. Studies on environmental impact of acid mine drainage generation and its treatment.

Scharer, J. M., Garga, V., Smith, R. & Halbert, B. E., 1991. "Use of Steady State Models for Assessing Acid Generation in Pyritic Mine Tailings," in Proceedings Second International Conference on the Abatement of Acidic Drainage, September 16-18, 1991, Montreal, Canada, Volume 2, 211-230pp.

Schechter, A., Colacino, J., Haffner, D., Patel, K., Opel, M., Pöpke, O. & Birnbaum, L.. Perfluorinated compounds, polychlorinated biphenyls, and organochlorine pesticide contamination in composite food samples from Dallas, Texas, USA. *Environ Health Perspect.* 2010 118(6):796 – 802.

Skarpelis, N., 1995. Minor elements in the base metal part of an epithermal system: the Kirki (St. Phillippe) mine, Thrace, Northern Greece. *Terra Abstracts supplement No.1, Terra Nova, 7, 293.*

Sracek, O., Choquette, M., Gélinas, P., Lefebvre, R. & Nicholson, R.V., 2004. Geochemical characterization of acid mine drainage from a waste rock pile, Mine Doyon, Québec, Canada.

Sun, L.-N., Zhang, Y.-F., Lin-Yan He Zhao-Jin Chen, Wang, Q.-Y., Qian, M. & Sheng, X.-F.. Genetic diversity and characterization of heavy metal-resistant-endophytic bacteria from two copper-tolerant plant species on copper mine wasteland, January 2010, Pages 501-509. *January 2010, Pages 501-509.*

Triantafyllidis, S., Loupasakis, K. & Tsangaratos, P., 2016. Geochemical modeling-based rehabilitation proposal for abandoned sulfidic flotation mill tailings, Kirki, Thrace, NE Greece. *Environmental Earth Science, 75(21), 1403.*

U.S. Environmental Protection Agency Office of Solid Waste Special Waste Branch 401 M Street, SW Washington, DC 20460, 1994. Acid Mine Drainage Prediction.

U.S. Environmental Protection Agency, 1994: <https://www.epa.gov/>

Udayabhanu, G. & Prasad, B., 2010. Studies on environmental impact of acid mine drainage generation and its treatment: An appraisal.

Vavelidis, M. & Andreou, S., 2007. Gold and gold working in Late Bronze Age Northern Greece. *Naturwissenschaften*, DOI 10.1007/s00114-007-0331-2.

Voudouris, P., Papavasiliou, C. & Melfos, V., 2005. Silver mineralogy of St. Philippos deposit (NE Greece) and its relationship to a Te-bearing porphyry-Cu-Mo mineralization. *Geochemistry, Mineralogy and Petrology*, 43, 155–160.

Warner, R. W. 1969. Acid coal mine drainage effects on aquatic life. In: *Ecology and reclamation of devastated land*. Russel J. H. and G. Davis (ed.), Gordon and Breach, New York, 1: 227-238.

World Health Organization, 2007. Health risks of heavy metals: <https://www.who.int/>

2009/335/EK: Απόφαση της Επιτροπής, της 20ής Απριλίου 2009, «σχετικά με τις τεχνικές κατευθυντήριες γραμμές για τη σύσταση της χρηματικής εγγύησης σύμφωνα με την Οδηγία 2006/21/EK του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου σχετικά με τη διαχείριση των αποβλήτων της εξορυκτικής βιομηχανίας» (Επίσημη Εφημερίδα της Ευρωπαϊκής Ένωσης L 101/25, 22-4-2009).

Ανδρεαδάκης, Α., Πανταζίδου, Μ. & Σταθόπουλος, Α., 2008. Περιβαλλοντική Τεχνολογία. Εκδόσεις Συμμετρία.

Βλυσίδης, Α. 2015. Περιβαλλοντικά προβλήματα από την αέρια ρύπανση. ΕΜΠ. Αθήνα.

Δήμου, Ε., 1987. Η ορυκτολογική σύσταση του μεταλλεύματος της Κίρκης (Μεταλλείο Άγιος Φίλιππος). Συνέπειες στον εμπλουτισμό του μεταλλεύματος, Έκθεση ΙΓΜΕ, 55.

Καλιαμπάκος, Δ. 1996. Περιβαλλοντική μεταλλευτική και λατομική τεχνολογία. Εκδόσεις ΕΜΠ. Αθήνα.

Κατερινόπουλος, Ε. Α., 2008. Ο κόσμος των ορυκτών. Εκδόσεις Συμμετρία.

Κομνίτσας, Κ., Ξενίδης, Α., 2001. Όξινη Απορροή Μεταλλείων. Δημιουργία - Επιπτώσεις και Τεχνικές Αντιμετώπισης σε Μεταλλεία Μικτών Θειούχων.

Κούρτης, Α., Παπασιώπη, Ν., Μυλωνά, Ε., 2008. Εναλλακτικά σενάρια επεξεργασίας όξινων νερών. Προκαταρκτικά στοιχεία διαστασιολόγησης και κόστους.

Λιακόπουλος, Α., 2009. Περιβαλλοντική μελέτη ευρύτερης περιοχής μεταλλείων Κίρκης. Εκτίμηση της έντασης και έκτασης της ρύπανσης και μέτρων αποκατάστασης.

Μυλωνά, Ε., Ινστιτούτο Γεωλογικών και Μεταλλευτικών Ερευνών, 2007. Αποτελέσματα δοκιμών γεωχημικού περιβαλλοντικού χαρακτηρισμού. Υποέργο 5.

Οδηγία 86/278/ΕΟΚ: Προστασία του περιβάλλοντος και ιδίως του εδάφους κατά τη χρησιμοποίηση της ιλύος καθαρισμού λυμάτων στη γεωργία.

Οδηγία 91/271/ΕΟΚ: Επεξεργασία των αστικών λυμάτων.

Παπανικολάου Ι. Δημήτρης, 2015. Γεωλογία της Ελλάδας. Εκδόσεις Πατάκης.

Παπασιώπη, Ν., 2008. Προκαταρκτική αξιολόγηση εναλλακτικών μεθόδων ελέγχου της όξινης απορροής στην περιοχή του μεταλλείου Αγ. Φιλίππου.

Ρωμαΐδης, Γ., 2007. Πρόδρομη υδρογεωλογική μελέτη. ΙΓΜΕ.

Σταμπολιάδης, Η., 2008. Μηχανική των τεμαχιδίων. Εκδόσεις Συμμετρία. Χανιά.

Τζεφέρης, Π. Γ., 2009. "Η Εξορυκτική/Μεταλλουργική δραστηριότητα στην Ελλάδα. Στατιστικά Δεδομένα 2007-2008» Ορυκτός Πλούτος/Mineral wealth, 153/2009, σελ.29-44.

Τριανταφυλλίδης, Σ., 2006. Διδακτορική Διατριβή. Εκτίμηση της περιβαλλοντικής ρύπανσης από μεταλλευτική δραστηριότητα και προτάσεις αποκατάστασης στους νομούς Έβρου και Ροδόπης.

Χατζηκέρκου, Α., 2003. Μελέτη θειούχου μεταλλοφορίας περιοχής Επτάδενδρου και Ράχης στην Ανατολική Ροδόπη. Διδακτορική διατριβή, Τμήμα Γεωλογίας, Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης.

Χατζηστάθης, Α., Ισπικούδης, Ι., 1995. Προστασία της φύσης και αρχιτεκτονική τοπίου, Γιαχούδη – Γιαπούλη, Θεσσαλονίκη.

ΙΔΡΥΜΑ ΟΙΚΟΝΟΜΙΚΩΝ & ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΕΡΕΥΝΩΝ (Ι.Ο.Β.Ε.), Αθήνα Μάρτιος 2016. Η συμβολή της εξορυκτικής βιομηχανίας στην ελληνική οικονομία.