



**ΙΝΣΤΙΤΟΥΤΟ ΓΕΩΛΟΓΙΚΩΝ
ΚΑΙ ΜΕΤΑΛΛΕΥΤΙΚΩΝ ΕΡΕΥΝΩΝ (Ι.Γ.Μ.Ε.)**

ΒΙΟΕΚΧΥΛΙΣΗ ΑΠΟΡΡΙΜΜΑΤΩΝ ΔΗΜΟΣΙΟΥ ΜΕΤΑΛΛΕΙΟΥ ΚΙΡΚΗΣ

από

**Βασιλική Αγγελάτου, Χημικό Μηχανικό - Δ.Τ.Ε.Μ.
Ευάγγελο Δρόσο, Δρ. Χημικό Μηχανικό - Δ.Τ.Ε.Μ.**



Έργο (ΜΕΟΠΥ /Κωδ. ΟΠΣ: 350969) :
**«ΕΡΕΥΝΑ ΚΑΙ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ
ΕΠΙΛΕΓΜΕΝΩΝ ΜΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΩΝ
ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΡΩΤΩΝ ΥΛΩΝ ΤΗΣ
ΧΩΡΑΣ, ΜΕ ΣΤΟΧΟ ΤΗ ΒΙΩΣΙΜΗ
ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑ ΤΗΣ ΕΞΟΡΥΚΤΙΚΗΣ
ΔΙΟΜΗΥΑΝΙΑΣ..»**

Υποέργο 6:
**« ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΣΥΓΧΡΟΝΩΝ
ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΩΝ - ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΩΝ
ΓΙΑ ΤΗΝ ΕΡΕΥΝΑ ΚΑΙ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ
ΕΠΙΛΕΓΜΕΝΩΝ ΔΕΥΤΕΡΟΓΕΝΩΝ
ΠΗΓΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΡΩΤΩΝ ΥΛΩΝ»**



**ΕΘΝΙΚΟ
ΣΤΡΑΤΗΓΙΚΟ
ΠΛΑΙΣΙΟ ΑΝΑΦΟΡΑΣ
Ε.Σ.Π.Α. 2007-2013**

**ΕΠΙΧΕΙΡΗΣΙΑΚΟ
ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ
ΑΝΤΑΓΩΝΙΣΤΙΚΟΤΗΤΑ &
ΕΠΙΧΕΙΡΗΜΑΤΙΚΟΤΗΤΑ**





**ΙΝΣΤΙΤΟΥΤΟ ΓΕΩΛΟΓΙΚΩΝ
ΚΑΙ ΜΕΤΑΛΛΕΥΤΙΚΩΝ ΕΡΕΥΝΩΝ (Ι.Γ.Μ.Ε.)**

Ν.Π.Ι.Δ. ΕΠΟΠΤΕΥΟΜΕΝΟ ΑΠΟ ΤΟ ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ ΚΑΙ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ

(Ν. 272/76 και ΚΥΑ 12935-ΦΕΚ 1247/Β/24-6-2015)

Σπ. Λούη 1, Ολυμπιακό Χωριό, Αχαρνάι Τ.Κ. 13677, Τηλ. 213-1337000-3, Fax 213-1337015

Ε.Π.Α.Ε.

Επιχειρησιακό Πρόγραμμα «Ανταγωνιστικότητα & Επιχειρηματικότητα»



ΕΥΡΩΠΑΪΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

ΕΥΡΩΠΑΪΚΟ ΤΑΜΕΙΟ

ΠΕΡΙΦΕΡΕΙΑΚΗΣ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ



«ΒΙΟΕΚΧΥΛΙΣΗ ΑΠΟΡΡΙΜΜΑΤΩΝ

ΔΗΜΟΣΙΟΥ ΜΕΤΑΛΛΕΙΟΥ ΚΙΡΚΗΣ»

Από

Βασιλική Αγγελάτου, Χημικό Μηχανικό – Δ.Τ.Ε.Μ.

Ευάγγελο Δρόσο, Δρ. Χημικό Μηχανικό – Δ.Τ.Ε.Μ.

Η παρούσα μελέτη εκπονήθηκε στο πλαίσιο της Πράξης 350969 του ΕΣΠΑ 2007-2013 με τίτλο "ΕΡΕΥΝΑ ΚΑΙ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΕΠΙΛΕΓΜΕΝΩΝ ΜΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΡΩΤΩΝ ΥΛΩΝ ΤΗΣ ΧΩΡΑΣ, ΜΕ ΣΤΟΧΟ ΤΗ ΒΙΩΣΙΜΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑ ΤΗΣ ΕΞΟΡΥΚΤΙΚΗΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑΣ (ΜΕΟΠΥ)" και ειδικότερα στο πλαίσιο του Υποέργου 6 αυτής με τίτλο «ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΣΥΓΧΡΟΝΩΝ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΩΝ – ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΩΝ ΓΙΑ ΤΗΝ ΕΡΕΥΝΑ ΚΑΙ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΕΠΙΛΕΓΜΕΝΩΝ ΔΕΥΤΕΡΟΓΕΝΩΝ ΠΗΓΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΡΩΤΩΝ ΥΛΩΝ». Η Πράξη «ΜΕΟΠΥ» συγχρηματοδοτήθηκε από το Ευρωπαϊκό Ταμείο Περιφερειακής Ανάπτυξης (Ε.Τ.Π.Α.), το οποίο συμβάλλει στην άμβλυνση των ανισοτήτων μεταξύ των περιφερειών της Ευρωπαϊκής Ένωσης και από το Ελληνικό Δημόσιο.

© Copyright

ΙΝΣΤΙΤΟΥΤΟ ΓΕΩΛΟΓΙΚΩΝ & ΜΕΤΑΛΛΕΥΤΙΚΩΝ ΕΡΕΥΝΩΝ (Ι.Γ.Μ.Ε.)

Αθήνα, Σεπτέμβριος 2016

ΟΜΑΔΑ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Για την υλοποίηση των εργασιών που περιγράφονται στην παρούσα μελέτη συνεργάστηκαν μέλη του επιστημονικού και τεχνικού προσωπικού του Ινστιτούτου Γεωλογικών και Μεταλλευτικών Ερευνών, ως ακολούθως:

Όνομα	Ειδικότητα / Αρμοδιότητες / Εργασίες
Επιστημονικό Προσωπικό	
Αγγελάτου Βασιλική	Χημικός Μηχανικός, Δ.Τ.Ε.Μ./Υπεύθυνη Υποέργου, Υπεύθυνη Θεματικής Ενότητας, ΔΤΕΜ
Δρόσος Ευάγγελος	Δρ.Χημικός Μηχανικός, ΔΤΕΜ
Μιχαήλ Κωνσταντίνος	Δρ.Γεωλόγος, Π.Μ.Κ.Μ-Θ
Ξηρόκωστας Νικόλαος	Δρ Χημικός Μηχανικός, ΔΑΝΕ
Οικονόμου Γιώργος	Δρ Γεωλόγος, Δ.Ο.Π.
Τεχνικό Προσωπικό	
Βασιλάκης Δημήτρης	Δειγματοληψία/ Εκτέλεση δοκιμών
Τσιτσής Αναστάσιος	Δειγματοληψία/ Προετοιμασία δειγμάτων/ Εκτέλεση δοκιμών
Πατσής Παντελής	Παρασκευάσματα μικροσκοπίου
Τσέλος Θανάσης	Δειγματοληψία
Εξωτερικοί Συνεργάτες	
Μπαντούνα Ιωάννα (Συμβασιούχος, Αρ. Σύμβασης 2677/2014)	Γεωλόγος / Πετρογραφική εξέταση

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα μελέτη εκπονήθηκε την Προγραμματική Περίοδο «ΕΘΝΙΚΟ ΣΤΡΑΤΗΓΙΚΟ ΠΛΑΙΣΙΟ ΑΝΑΦΟΡΑΣ_ΕΣΠΑ_2007-2013», στο πλαίσιο της Ενταγμένης Πράξης (ΑΔΑ: 4ΑΣΛΦ-3ΣΧ) με τίτλο «ΕΡΕΥΝΑ ΚΑΙ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΕΠΙΛΕΓΜΕΝΩΝ ΜΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΡΩΤΩΝ ΥΛΩΝ ΤΗΣ ΧΩΡΑΣ, ΜΕ ΣΤΟΧΟ ΤΗ ΒΙΩΣΙΜΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑ ΤΗΣ ΕΞΟΡΥΚΤΙΚΗΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑΣ (ΜΕΟΠΥ)», κωδικό Ο.Π.Σ. 350969, κωδικό Πράξης ΣΑ 2011ΣΕ06180003 και δικαιούχο το ΙΓΜΕ. Η συγκεκριμένη πράξη συγχρηματοδοτήθηκε από το ΕΤΠΑ κατά 56,8% στο πλαίσιο του Επιχειρησιακού Προγράμματος "Ανταγωνιστικότητα και Επιχειρηματικότητα", Άξονας Προτεραιότητας «Ολοκλήρωση του ενεργειακού συστήματος της χώρας και ενίσχυση της αειφορίας», κατά 20,8% στο πλαίσιο του Επιχειρησιακού Προγράμματος "Αττική" Άξονας Προτεραιότητας «Αειφόρος Ανάπτυξη και Βελτίωση της Ποιότητας Ζωής», κατά 15,2% στο πλαίσιο του Επιχειρησιακού Προγράμματος "Μακεδονία - Θράκη" Άξονας Προτεραιότητας «Αειφόρος Ανάπτυξη και Βελτίωση της Ποιότητας Ζωής στην ΠΚΜ», κατά 3,2% στο πλαίσιο του Επιχειρησιακού Προγράμματος "Μακεδονία - Θράκη" Άξονας Προτεραιότητας «Αειφόρος Ανάπτυξη και Βελτίωση της Ποιότητας Ζωής στην ΠΔΜ» και κατά 3,1% στο πλαίσιο του Επιχειρησιακού Προγράμματος "Θεσσαλία – Στερεά Ελλάδα - Ήπειρος" Άξονας Προτεραιότητας «Αειφόρος Ανάπτυξη και Βελτίωση της Ποιότητας Ζωής στη Στερεά Ελλάδα».

Οι ερευνητικές εργασίες που αναφέρονται στην παρούσα μελέτη πραγματοποιήθηκαν στα πλαίσια του Υποέργου 6 του έργου ΜΕΟΠΥ με τίτλο «ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΣΥΓΧΡΟΝΩΝ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΩΝ-ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΩΝ ΓΙΑ ΤΗΝ ΕΡΕΥΝΑ ΚΑΙ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΕΠΙΛΕΓΜΕΝΩΝ ΔΕΥΤΕΡΟΓΕΝΩΝ ΠΗΓΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΡΩΤΩΝ ΥΛΩΝ» με Προϊσταμένη την κ. Β. Αγγελάτου, Χημικό Μηχανικό της Δ/σης Τεχνολογίας Εμπλουτισμού Μεταλλουργίας.

Η ερευνητική εργασία η οποία συντάχθηκε από τους Β.Αγγελάτου και Ε.Δρόσο, χημικούς μηχανικούς της ΔΤΕΜ, και παρουσιάζεται εδώ, αφορά στην Θεματική Ενότητα « Βιοεκχύλιση των απορριμμάτων του Δημόσιου Μεταλλείου Κίρκης» του Υποέργου 6.

ΟΙ ΣΥΝΤΑΚΤΕΣ ΤΗΣ ΜΕΛΕΤΗΣ

Β. ΑΓΓΕΛΑΤΟΥ

Ε. ΔΡΟΣΟΣ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Λαμβάνοντας υπόψη τις επιταγές των καιρών αλλά και τις διαφαινόμενες μελλοντικές εξελίξεις σε διεθνές επίπεδο, προκύπτει άμεσα η ανάγκη υιοθέτησης μέτρων και τεχνολογιών, οι οποίες θα επιτρέπουν την αξιοποίηση φτωχών μεταλλευμάτων ή παραπροϊόντων, οι οποίες θα είναι φιλικές προς το περιβάλλον (καθώς θα μειώνουν τις εκπομπές ρύπων στο έδαφος-νερό-αέρα) και θα έχουν χαμηλές ενεργειακές απαιτήσεις.

Η βιοεκχύλιση είναι μια καινοτόμος τεχνολογία, η οποία επιτυγχάνει την εξαγωγή και ανάκτηση μετάλλων από φτωχά θειούχα μεταλλεύματα ή/και απορρίμματα επεξεργασίας τους με την χρήση μικροοργανισμών.

Η επεξεργασία αυτή είναι υδρομεταλλουργική κατεργασία στην οποία η δράση των μικροοργανισμών παρουσία νερού και οξυγόνου προκαλεί την διαλυτοποίηση και ανάκτηση μετάλλων από τα υλικά μέσω της οξείδωσης.

Η τεχνολογία αυτή εφαρμόζεται σε βιομηχανική κλίμακα παγκόσμια για την αξιοποίηση φτωχών μεταλλευμάτων χαλκού και δυσκατέργαστων μεταλλευμάτων χρυσού, ενώ διεξάγεται εκτεταμένη ερευνητική δραστηριότητα σε εργαστηριακή κλίμακα για την δυνατότητα εφαρμογής της βιοτεχνολογίας σε διαφορετικά πεδία οικονομικού και περιβαλλοντικού χαρακτήρα στο χώρο των γεω-επιστημών (βιο-επεξεργασία απορριμμάτων, βιο-επίπλευση, βιο-αποκατάσταση εδαφών, βιο-ρόφηση κλπ).

Στην ενότητα αυτή γίνεται για πρώτη φορά στην Ελλάδα, διερεύνηση σε εργαστηριακή κλίμακα, για την δυνατότητας χρήσης μεσόφιλων αερόβιων αυτότροφων θειοβακτηρίων (*Acidithiobacillus ferrooxidans* *Acidithiobacillus thiooxidans*) για την ανάκτηση Pb, Zn, Cu, τα οποία περιέχονται σε απορρίμματα επεξεργασίας ή μπάζα εξόρυξης των μεταλλείων της Κίρκης.

Εξετάσθηκε εργαστηριακά η επίδραση της σύστασης των υλικών, του pH, του δυναμικού οξειδοαναγωγής, του είδους των βακτηρίων. Μελετήθηκε η εξαγωγή βαρέων μετάλλων από διαφόρων τύπων απορρίμματα, ενώ έγινε μια πρώτη προσέγγιση των παραγόντων που συνδέονται με την διεργασία της βιο-εκχύλισης.

Για την υλοποίηση της θεματικής ενότητας ακολουθήθηκαν μια σειρά φάσεις

- Συγκέντρωση – αξιολόγηση διεθνούς βιβλιογραφίας σχετικής με τις εφαρμογές της βιοτεχνολογίας στο χώρο της επεξεργασίας ορυκτών πρώτων υλών και απορριμμάτων επεξεργασίας.
- Δειγματοληψία - προετοιμασία – χαρακτηρισμός δειγμάτων από την περιοχή του μεταλλείου του Αγ.Φιλίππου και του εργοστασίου εμπλουτισμού στην Κίρκη.

- Προετοιμασία εργαστηριακών υποδομών για εφαρμογή βιοτεχνολογικών μεθόδων και εργαστηριακή μελέτη βιοεκχύλισης, σε μια σειρά δείγματα
- Αξιολόγηση αποτελεσμάτων.

Από την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων προκύπτει η επιτυχής διαλυτοποίηση Zn και σε ένα βαθμό και του Cu ενώ ο Pb δεν ανταποκρίνεται.

Γίνεται συσχετισμός της εκχύλισης με το είδος των υλικών προς εκχύλιση, τις συγκεντρώσεις As και Pb και την επίδραση τους στον βακτηριακό πληθυσμό καθώς και με την τιμή του Eh και της οξύτητας του διαλύματος .

Τεκμηριώνεται κατ' αρχήν η δυνατότητα της μεθόδου να επεξεργασθεί μεταλλουργικά απορρίμματα και η ανάγκη συνέχισης και υποστήριξης της ερευνητικής δραστηριότητας σ' αυτόν τον τομέα

Περιεχόμενα

ΠΡΟΛΟΓΟΣ.....	1
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	5
Λίστα Εικόνων	9
Λίστα Πινάκων.....	11
ΤΟ ΔΗΜΟΣΙΟ ΜΕΤΑΛΛΕΙΟ ΤΗΣ ΚΙΡΚΗΣ.....	13
1. Γενικές πληροφορίες.....	13
1.1 Εισαγωγή	13
1.2 Θέση	13
1.3 Ιστορικό	14
2. Τεχνικά χαρακτηριστικά μεταλλείου	17
3. Γεωλογικά/κοιτασματολογικά χαρακτηριστικά ευρύτερης περιοχής.....	21
3.1 Γεωλογικά στοιχεία	21
3.2 Κοιτασματολογικά στοιχεία	21
3.2.1 Γεωλογικά χαρακτηριστικά του χώρου διάθεσης των απορριμμάτων.....	22
3.2.2 Απορρίμματα	22
3.2.3 Εκτίμηση βαθμού επικινδυνότητας:	25
4 Το Δημόσιο Μεταλλείο Κίρκης.....	30
5. ΓΕΩΛΟΓΙΑ ΤΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ	30
5.1 Βασικά λατυποκροκαλοπαγή	31
5.2 Μολασσική σειρά (μεταβατική λιθοφάση).....	32
5.3 Σειρά φλύσχη	33
5.4 Αλουβιακοί σχηματισμοί (ποτάμιες αναβαθμίδες).....	33
5.5 Σύγχρονες αποθέσεις ρέματος (Υλικά κοίτης)	34
6. Απορρίμματα χώρων εργοστασίου εμπλουτισμού	35
6.1. Μεταλλεύματα και απορρίμματα επεξεργασίας.....	35
6.2. Λίμνες τελμάτων.....	38
6.3 Ορυκτολογική μελέτη περιοχής Μεταλλείου Αγ.Φιλίππου.....	41
7. ΟΙ ΘΕΙΟΒΑΚΙΛΛΟΙ	44
7.1 Γενικά	44
7.2 <i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i>	46
7.3 <i>Thiobacillus thiooxidans</i> :	50
Φυσιολογία	50
7.4 Μηχανισμός βιοεκχύλισης	52

7.5 Παράγοντες που επηρεάζουν την βιοεκχύλιση.....	59
xxxxxΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ-ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΒΙΟΕΚΧΥΛΙΣΗΣ.....	64

Λίστα Εικόνων

Εικόνα 1: Εγκατάσταση εμπλουτισμού στο Μεταλλείο Κίρκης.....	24
Εικόνα 2: Εγκαταστάσεις εμπλουτισμού	35
Εικόνα 3: Σωρός Ι	36
Εικόνα 4: Σωρός ΙΙ	37
Εικόνα 5: Σωρός ΙΙΙ.....	38
Εικόνα 6: Λίμνη τελμάτων Νο 7	39
Εικόνα 7: Λίμνη τελμάτων Νο 8.....	39
Εικόνα 8: Αποψη του ποταμού Rio Tinto (Κόκκινος Ποταμός) στην Ισπανία,.....	45
Εικόνα 9	45
Εικόνα 10.....	45
Εικόνα 11.....	46
Εικόνα 12: Μεταλλείο Talnivaara , Φινλανδία (πιλοτική και βιομηχανική λειτουργία βιο- εκχύλισης σε σωρούς στους -20 °C)	47
Εικόνα 13: Μεταλλείο Talnivaara , Φινλανδία (πιλοτική και βιομηχανική λειτουργία βιο- εκχύλισης σε σωρούς στους -20 οC).....	47
Εικόνα 14: Εικόνες από SEM βακτηρίου Acidithiobacillus thiooxidans και μετά την χρώση κατά gram	51
Εικόνα 15: Εκχύλιση με επαφή κατά την διάρκεια της οποίας επιδρά ενεργητικά στην διεπιφάνεια του FeS ₂ δημιουργώντας ένα υμένα εξωκυτταρικών πολυμερών ουσιών α) Ac. ferrooxidans, b) L.ferrooxidans (Tributsch, 2001).....	53
Εικόνα 16: α) Φωτογραφίες από Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (SEM) από Bacillus sp (ATS-1) α) πριν την βιοεκχύλιση β) μετά την φόρτιση με Cu (II).....	56
Εικόνα 17: Μεταλλείο χαλκού Escondida, Χιλή (βιοεκχύλιση σε σωρούς)	62

Λίστα Σχημάτων

Σχήμα 1: Η θέση του Δημόσιου Μεταλλείου Κίρκης.....	13
Σχήμα 2: Διάγραμμα γεωμορφολογικής απεικόνισης της ευρύτερης περιοχής Κίρκης (από Ευριπίδη Βασιλειάδη, ΙΓΜΕ, Γ' ΓΚΠΣ 2006)	14
Σχήμα 3: Διάγραμμα ροής του εργοστασίου εμπλουτισμού της Κίρκης	20
Σχήμα 4: Μεταλλείο Αγ. Φιλίππου	23
Σχήμα 5: Εγκατάσταση εμπλουτισμού στο Μεταλλείο Κίρκης	24
Σχήμα 6:	25
Σχήμα 7: Εννοιολογικό μοντέλο : σχηματική απεικόνιση τομής με την θέση των απορριμμάτων σε σχέση με το Κιρκάλων ρέμα (από Lemiere & Crouzet, 2006).....	26
Σχήμα 8: Εννοιολογικό μοντέλο : Σχηματική απεικόνιση τομής από το εργοστάσιο εμπλουτισμού προς τον ποταμό Ειρήνη.	26
Σχήμα 9: Χαρτογραφική κατανομή μετρήσεων Zn , στην περιοχή του εργοστασίου	27
Σχήμα 10: Χαρτογραφική κατανομή μετρήσεων Pb στην περιοχή του εργοστασίου	28
Σχήμα 11: Χαρτογραφική κατανομή μετρήσεων Cu στην περιοχή του εργοστασίου	29
Σχήμα 12: Στρωσιγενή βασικά λατυποκροκαλοπαγή (banded breccioconglomerate) (Μιχαήλ, 2006)	32
Σχήμα 13: Μολασσική σειρά. Εναλλαγές πηλιτών, ψαμμιτών, μικρολατυποκροκαλοπαγών και μαργαϊκών αποθέσεων.....	32
Σχήμα 14: Υποθαλάσσιες κατολισθήσεις και επιφάνειες ολίσθησης στα ανώτερα τμήματα της μολασσικής σειράς.	34
Σχήμα 15: Γεωλογικός χάρτης περιοχής Εργοστασίου εμπλουτισμού Κίρκης 1: 1000, (Κ. Μιχαήλ –Ε. Δημάδης, 2006)	40
Σχήμα 16: Ο κύκλος του σιδήρου μέσω της μικροβιακής δράσης σε ουδέτερα και όξινα περιβάλλοντα.....	48
Σχήμα 17: Βιοενεργητική οξείδωση του σιδήρου από τον Acidithiobacillus ferrooxidans (από Ehrlich,1990)	49
Σχήμα 18: Αφομοίωση του CO ₂ από τον Acidithiobacillus ferrooxidans (από Hallick, 2001)..	49
Σχήμα 19: Atomic force microscopy (αριστερά) και AFM– Kelvin probe scans (δεξιά) κυττάρων A.....	52
Σχήμα 20: Δύο έμμεσοι μηχανισμοί α) θειοθειικά β) πολυσουλφίδια.....	57
Σχήμα 21: Σχηματική αναπαράσταση έμμεσης, εξ επαφής και συνεργατικής βιοεκχύλισης θειούχων ορυκτών (Tributsch, 2001).....	58
Σχήμα 22: σχηματική παράσταση της αλληλεπίδρασης και αλληλεξάρτησης μιας σειράς παραγόντων, στην διαδικασία της βιοεκχύλισης.....	60
Σχήμα 23: Σχηματική παράσταση παραγόντων που επηρεάζουν την βιοεκχύλιση σε αναδεδόμενους βιο αντιδραστήρες.....	60
Σχήμα 24: Σχηματική παράσταση της βιο- εκχύλισης σε σωρούς	62

Λίστα Πινάκων

Πίνακας 1: Πίνακας ορυκτολογικής σύστασης	43
Πίνακας 2: Παράγοντες που επηρεάζουν τη βιοεκχύλιση.....	59
Πίνακας 2: Είδη βακτηρίων τα οποία έχουν χρησιμοποιηθεί στην βιο-εκχύλιση	61

ΤΟ ΔΗΜΟΣΙΟ ΜΕΤΑΛΛΕΙΟ ΤΗΣ ΚΙΡΚΗΣ

1. Γενικές πληροφορίες

1.1 Εισαγωγή

Το Δημόσιο μεταλλείο Κίρκης καταλαμβάνει έκταση 118.000 στρέμματα και εκτείνεται στους Νομούς Εβρου και Ροδόπης (σχ.2). Αποτελεί το κυριότερο μεταλλευτικό κέντρο της Θράκης και ένα από τα σπουδαιότερα της Βορείου Ελλάδας.

Στον χώρο του Δημόσιου μεταλλείου Κίρκης βρίσκονται το μεταλλείο του Αγίου Φιλίππου, (γνωστό και ως Δημόσιο μεταλλείο Κίρκης), η ΟΠ - 3 (παραχώρηση Ιατρίδη) και τα μεταλλεία Κίνγκ Άρθουρ και Αμπερντίν. Τα μεταλλεία του Αγίου Φιλίππου αποτελεί το κυριότερο μεταλλείο της περιοχής γνωστό για την πλούσια ιστορία του από την Τουρκοκρατία μέχρι σήμερα.

1.2 Θέση

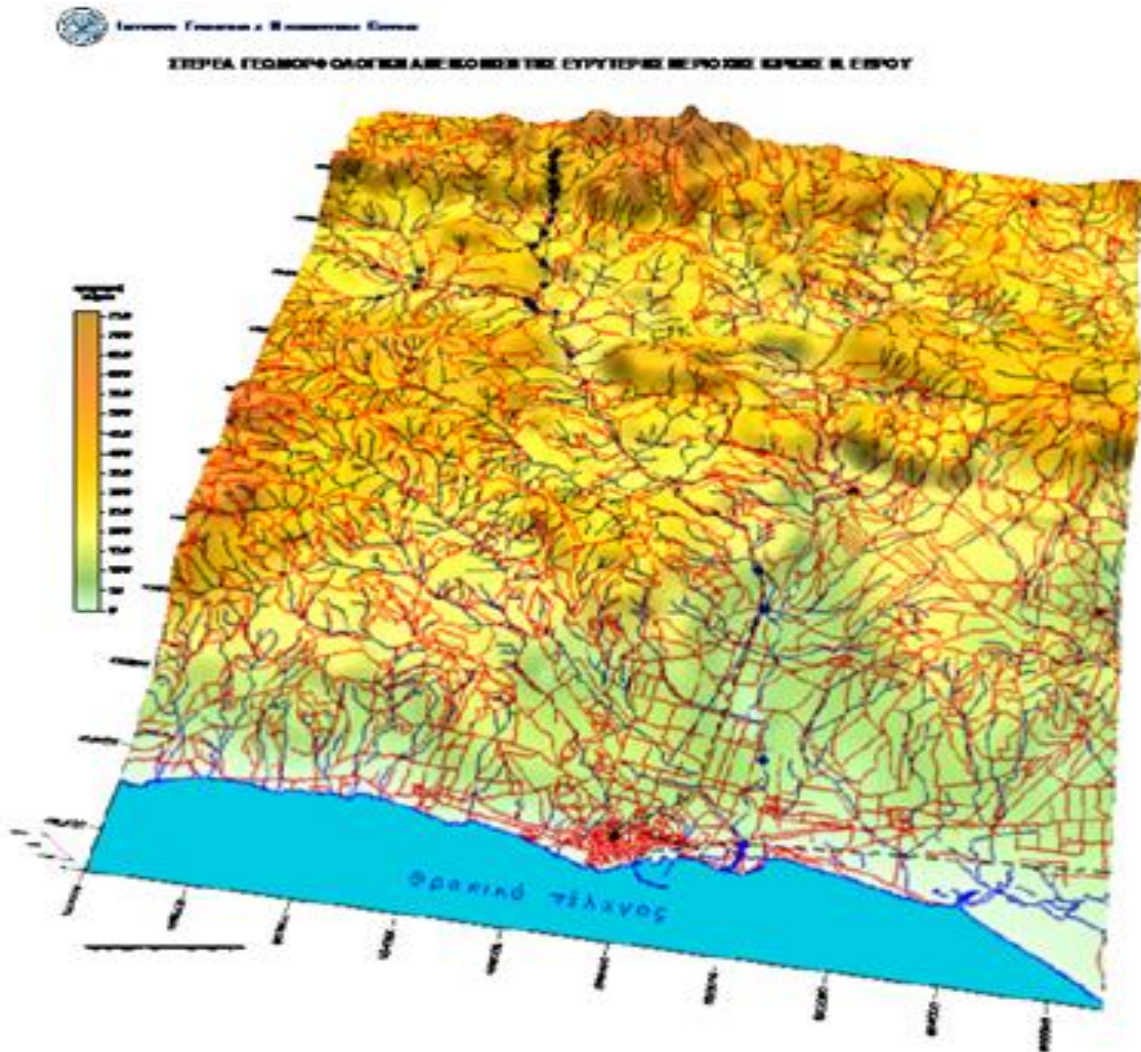
Η περιοχή του "Δημόσιου μεταλλείου Κίρκης" βρίσκεται στην Περιφέρεια Ανατολικής Μακεδονίας και Θράκης, στους Νομούς Εβρου και Ροδόπης. Η περιοχή οριοθετείται βόρεια του χωριού Κίρκη, εκτείνεται ανατολικά μέχρι το Ερημοχώρι, βόρεια μέχρι το Κίζαρι και 2 χλμ. δυτικά από την Λεπτοκαρυά και προς δυσμάς φθάνει μέχρι τον Κώνο και τα ερείπια Κασιτερών.

Το μεταλλείο του Αγίου Φιλίππου βρίσκεται 20 χλμ. ΒΒΔ της Αλεξανδρούπολης, 8 χλμ. ανατολικά των Σαπών και 4 χλμ. βόρεια από το χωριό Κίρκη. Η στενή περιοχή από μορφολογική άποψη είναι ημιορεινή με σχετικά ήπιο ανάγλυφο (280 - 540 μ.).



Σχήμα 1: Η θέση του Δημόσιου Μεταλλείου Κίρκης

Η περιοχή διασχίζεται από ένα κυρίως ρέμα με γενική διεύθυνση Β - Ν, γνωστό σε παλαιούς χάρτες ως Κιρκάλων ρέμα (σχ.3). Το ποτάμι αυτό εκβάλλει στο κεντρικό ποτάμι Ειρήνη, κοντά στο εργοστάσιο εμπλουτισμού.



Σχήμα 2: Διάγραμμα γεωμορφολογικής απεικόνισης της ευρύτερης περιοχής Κίρκης (από Ευρυτίδη Βασιλειάδη, ΙΓΜΕ, Γ'ΓΚΠΣ 2006)

1.3 Ιστορικό

Η περιοχή του Δημοσίου Μεταλλείου Κίρκης είναι γνωστή από παλιά για το μεταλλευτικό δυναμικό της σε μικτά θειούχα. Η περιοχή του μεταλλείου Αγ.Φιλίππου καλύπτει δύο μεταλλευτικούς χώρους, δηλαδή, του Δημοσίου προς βορρά και του ιδιωτικού μεταλλείου Ιατρίδη νοτιότερα.

Η πρώτη ιδιωτική παραχώρηση με βάση τα ιστορικά αρχεία, δόθηκε το 1890 με τουρκικό φερμάνι, με την επωνυμία “Παραχώρησις εις Καρά-Καγιά” (Μαύρη Πέτρα) . Από τότε άλλαξε πολλούς ιδιοκτήτες, μεταξύ των οποίων αναφέρονται ο Αυστριακός Βίξ και ο Π. Μυστακόπουλος. Μετά την απελευθέρωση της Θράκης η περιοχή περιήλθε στο Ελληνικό Δημόσιο.

Το 1923, με βάση τη νομοθεσία της εποχής εκείνης, η περιοχή της Κίρκης εξαιρείται υπέρ του Δημοσίου. Ο Άγγλος υπήκοος Alfred Jackson αξιώνει και πετυχαίνει εκχώρηση τμήματος του Δημοσίου χώρου για αποκλειστική εκμετάλλευση και το 1926 υπογράφεται σύμβαση, με την οποία του παραχωρείται έκταση με δικαίωμα εκμετάλλευσης για 50 χρόνια.

Το 1932 μεταβιβάζονται στο Λονδίνο τα δικαιώματα και οι υποχρεώσεις του Alfred Jackson, στην εταιρεία “Thracian Union Trust Ltd.” Η έρευνα η οποία διεξάχθηκε από την παραπάνω εταιρεία, διαπίστωσε την ύπαρξη μεταλλευμάτων μολύβδου (Pb) - ψευδαργύρου (Zn) με οικονομικές περιεκτικότητες.

Το 1934 ιδρύεται στο Λονδίνο η εταιρεία “Thracian Mineral Products”, που έχει σαν κύριο σκοπό τον εμπλουτισμό μεταλλευμάτων Pb - Zn.

Το 1936 ιδρύεται στο Λονδίνο η εταιρεία “Kirka Mines Ltd.”, στην οποία μεταβιβάζονται τα δικαιώματα και οι υποχρεώσεις των εταιρειών “Thracian Union Trust Ltd.” και “Thracian Mineral Products”, οι οποίες κηρύσσονται έκπτωτες το 1938 και 1939 αντίστοιχα.

Τόσο τα αγγλικά ονόματα των διαφόρων εμφανίσεων (St. Philip, King Arthur, Aberdeen) όσο και η διάνοιξη υπογείων στοών συνολικού μήκους 3000 μ. (1ο, 2ο πάτωμα) οφείλονται στις παραπάνω εταιρείες.

Κατά την περίοδο 1936 - 1937 κατασκευάζεται και η βίλα της περιοχής η οποία σώζεται μέχρι σήμερα.

Το 1940, κατά τη διάρκεια του 2ου Παγκοσμίου Πολέμου, η γερμανική εταιρεία “Africa Bergwerks A.G.” και στη συνέχεια η Γερμανο –Βουλγαρική “Trazisch Bergwerks A.G.” προχώρησαν σε εργασίες εκμετάλλευσης του κοιτάσματος με την ανόρυξη 3500 μ. μεταλλευτικών υπογείων στοών (3^ο, 4^ο και 5^ο πάτωμα), καθώς και στην κατασκευή επιφανειακών εγκαταστάσεων, όπως εργοστάσιο εμπλουτισμού, σύστημα εναέριας μεταφοράς του μεταλλεύματος, οδικό δίκτυο και κτίρια.

Το 1945 η “Γ.Ε.Μ.Ε.Ε. Α.Ε.” (Γενική Εταιρεία Μεταλλευτικών Εργων Ελλάδας) κηρύσσεται έκπτωτη από τα δικαιώματά της επί του Δημοσίου Μεταλλείου της Κίρκης.

Το 1946 το Δημόσιο Μεταλλείο Κίρκης εκμισθώνεται στην αμερικανική εταιρεία “Mines Incorporated”. Εξ αιτίας του εμφυλίου πολέμου η εταιρεία εγκαθίσταται στο Μεταλλείο μόλις το 1951 και το 1953 παραιτείται των δικαιωμάτων της μετά από περιορισμένες ερευνητικές εργασίες.

Τον Σεπτέμβριο του 1962 το Δημόσιο Μεταλλείο Κίρκης με τις εγκαταστάσεις εκμισθώνεται στον Ο.Β.Α. για 30 χρόνια. Τον Δεκέμβριο του 1962 συνεργείο του Ο.Β.Α. αρχίζει την επισκευή και τη συντήρηση των διαφόρων εγκαταστάσεων. Ο Ο.Β.Α. μέσω της Ι.Γ.Ε.Υ. και της Γ.Ε.Μ.Ε.Ε. εκτελεί ερευνητικές εργασίες χωρίς να προχωρά σε εκμετάλλευση, με αποτέλεσμα το 1969 να γίνει καταγγελία της σύμβασης μίσθωσης.

Με βάση τη μελέτη που έγινε τότε, τα αποθέματα επανεκτιμήθηκαν σε 120.000 τόνους με περιεκτικότητα 10% σε Pb + Zn.

Είναι προφανές ότι πολλοί επιχειρηματίες διαδέχθηκαν ο ένας τον άλλο στην προσπάθεια εκμετάλλευσης του μεταλλείου Κίρκης. Καθ' όλη την μακρά περίοδο από το 1880 μέχρι το 1969 και ενώ διανοίχθηκε δίκτυο στοών μήκους 4000 μέτρων περίπου η συνολική παραγωγή παρέμεινε στα επίπεδα των 15000 τόνων (από τους Άγγλους).

Το 1973 το μεταλλείο μισθώθηκε στον Μ. Κυπριάδη ο οποίος δημιούργησε την Ε.Π.Ε. “Κίρκη Μεταλλευτική”, η οποία λειτούργησε μέχρι τον Αύγουστο του 1981, παράγοντας εμπλουτισμένο μέταλλευμα μόλυβδου και ψευδαργύρου, το οποίο εξάχθηκε στο εξωτερικό. _

Τον Απρίλιο του 1982 έγινε άρση της μίσθωσης και το μεταλλείο επανήλθε στο Δημόσιο, που το παραχώρησε στη Γ.Ε.Μ.Ε.Ε. Α.Ε. (θυγατρική της Ε.Τ.Β.Α.), η οποία δεν προχώρησε σε σημαντικές επενδύσεις εκσυγχρονισμού και συντήρησης των μηχανημάτων, με αποτέλεσμα τον Σεπτέμβριο του 1988, το μεταλλείο να επανέλθει στο Ελληνικό Δημόσιο.

Κατά την περίοδο 1983 – 1987 εκτελέστηκαν στη περιοχή του μεταλλείου 47 ερευνητικές γεωτρήσεις από την Γ.Ε.Μ.Ε.Ε. και το Ι.Γ.Μ.Ε.

Το 1988 με εντολή του Υ.Β.Ε.Τ. συντάχθηκε οικονομοτεχνική μελέτη από το Ι.Γ.Μ.Ε., όπου εκτιμήθηκε το οικονομικό αποτέλεσμα μιας ενδεχόμενης επιφανειακής εκμετάλλευσης στις περιοχές Αγ. Φιλίππου και Ο.Π.3. Η μελέτη αυτή βασίστηκε και στα αποτελέσματα των τελευταίων ερευνητικών γεωτρήσεων (Γ.Ε.Μ.Ε.Ε. και Ι.Γ.Μ.Ε.).

Με βάση την παραπάνω μελέτη το Υπουργείο μισθώνει εκ νέου τον Ιανουάριο του 1989 το μεταλλείο στον Μ. Κυπριάδη ο οποίος ιδρύει την Ε.Π.Ε. “Μεταλλεία Εβρου”. Η μίσθωση έχει διάρκεια 3 χρόνια με δυνατότητα παράτασης της μίσθωσης (με μονομερή δήλωση), μέχρι 30 χρόνια έναντι συνολικού ποσού 3.840.000 δρχ.

Το χρονικό διάστημα 1989 - 1992 το μεταλλείο επαναλειτουργεί με εντατικό ρυθμό. Η ληστροική και ανορθόδοξη επιφανειακή εκμετάλλευση όμως δημιούργησε σοβαρά προβλήματα στο περιβάλλον, λόγω μη λήψης στοιχειωδών μέτρων προστασίας του περιβάλλοντος και μη συμμόρφωσης στις υποδείξεις των Νομαρχιακών Υπηρεσιών.

Οι μηνύσεις που ακολούθησαν, ουδέποτε εκδικάσθηκαν λόγω παραγραφής του αδικήματος (παρέλευση πενταετίας). Στο διάστημα 1993 - 1994 το μεταλλείο δεν λειτουργεί λόγω επί-

χεσης εργασίας από το προσωπικό (μη πληρωμή δεδουλευμένων) και διακοπής ηλεκτροδότησης από τη Δ.Ε.Η.

Η τελευταία προσπάθεια λειτουργίας του εργοστασίου έγινε το καλοκαίρι του 1995 από τον Μ. Κυπριάδη, ο οποίος ξεκίνησε πάλι την λειτουργία του μεταλλείου με προοπτική να εξάγει το μέταλλευμα στο εξωτερικό (Βουλγαρία, Σκόπια).

2. Τεχνικά χαρακτηριστικά μεταλλείου

Το μεταλλείο του Αγίου Φιλίππου είναι αντιπροσωπευτικό μεταλλείο μολύβδου - ψευδαργύρου (Pb - Zn), , το οποίο βρισκόταν σε ενεργό δράση μέχρι τις αρχές της τελευταίας δεκαετίας.

Το μεταλλείο λειτούργησε στην αρχή με υπόγεια εκμετάλλευση και στη συνέχεια έγινε επιφανειακή εξόρυξη. Η υπόγεια εκμετάλλευση έγινε κατά την περίοδο 1973-1981 από την εταιρεία "Κίρκη Μεταλλευτική Ε.Π.Ε.". Χρησιμοποιήθηκαν, μετά από συντήρηση, οι υπόγειες στοές που κατασκευάστηκαν την περίοδο της Γερμανικής κατοχής (σχ.4). Με βάση το αρχείο της εταιρείας κατά την περίοδο 1973-1981 εξορύχθηκαν 132.445 τόνοι μετάλλευματος περιεκτικότητας 4 -10 % σε Pb + Zn.

Κατά την ίδια περίοδο η εταιρεία προχώρησε σε συμπληρώσεις και επεκτάσεις των εγκαταστάσεων του μεταλλείου και ιδιαίτερα των εγκαταστάσεων του εμπλουτισμού. Συμπλήρωσε τον μήκος 5 Km εναέριο σιδηρόδρομο μεταφοράς μεταλλεύματος με την προσθήκη βαγονιών. Εγκατέστησε υποσταθμό μεταφοράς ηλεκτρικής ενέργειας υψηλής τάσης, δημιούργησε αποθηκευτικούς χώρους τους οποίους σύνδεσε με το δίκτυο του Ο.Σ.Ε. με παρακαμπτήριο γραμμή, κατασκεύασε δεξαμενές, παγίδες και φράγματα συγκράτησης αποβλήτων και δίκτυο μεταφοράς του νερού από τις δεξαμενές καθίζησης στο αντλιοστάσιο.

Η μεταφορά του μεταλλεύματος στο εργοστάσιο εμπλουτισμού γινόταν με το εναέριο σύστημα, το οποίο επισκευάστηκε.

Επιφανειακή εκμετάλλευση έγινε κατά την περίοδο 1989 –1982 από την εταιρεία " ΜΕΤΑΛΛΕΙΑ ΕΒΡΟΥ Ε.Π.Ε.". Η επιφανειακή εκμετάλλευση, κατέστρεψε τις εισόδους των στοών αλλοιώνοντας το περιβάλλον, αφού η εναπόθεση των στείρων μάζων έγινε κυρίως μέσα σε ρεματιές.

Εκτιμάται ότι κατά την περίοδο αυτή εξορύχθηκαν 110 -120 χιλ. τόνοι με 10-12 % περίπου Pb + Zn. Με βάση στοιχεία του Ι.Γ.Μ.Ε. (οικονομοτεχνική προμελέτη 1988), από το 4ο πάτωμα και προς το βάθος, το μέταλλευμα γίνεται χαλκούχο με κύριο μεταλλικό συστατικό υπό την μορφή τεναντίτη, που λόγω του περιεχομένου σ' αυτόν αρσενικού, δεν είναι εμπορεύσιμος αν προηγουμένως δεν αφαιρεθεί το αρσενικό από το συμπύκνωμα με κάποια επεξεργασία.

Όσον αφορά την επεξεργασία του μεταλλεύματος (σχ.5, διάγραμμα ροής), αυτό μεταφερόταν με τον εναέριο σιδηρόδρομο στο σιλό-τροφοδότη (1) και μέσω της κοσκίνας (2) στο σιαγονωτό σπαστήρα πρωτογενούς θραύσης (3). Προς το τέλος της περιόδου 1973-1981, επειδή η ποσότητα του μεταλλεύματος που έφθανε στο εργοστάσιο μέσω του εναερίου σιδηροδρόμου δεν κάλυπτε τις ανάγκες του εργοστασίου, αλλά και επειδή άρχισε η επιφανειακή εκμετάλλευση, η μεταφορά του μεταλλεύματος γινόταν με φορτηγά στον χώρο απόθεσης έξω απ' το εργοστάσιο.

Έτσι καταργήθηκαν το σιλό – τροφοδότης και η κοσκίνα και κατασκευάστηκε υπαίθριος παλινδρομικός τροφοδότης και μεταφορική ταινία 10m για τη μεταφορά του μεταλλεύματος στον σπαστήρα πρωτογενούς θραύσης (3).

Στη συνέχεια κεκλιμένη μεταφορική ταινία 50m (4) μετέφερε το προϊόν της πρωτογενούς θραύσης στο τμήμα δευτερογενούς θραύσης και εμπλουτισμού. Το μέταλλευμα μεταφέρεται σε τροφοδότη διανομέα με δονούμενο κόσκινο (5) και από εκεί στον γυροσκοπικό σπαστήρα δευτερογενούς θραύσης (6), ο οποίος στη τελευταία περίοδο λειτουργίας του εργοστασίου καταργήθηκε και κατασκευάστηκε ένας άλλος τύπου σιαγόνων. Δια μέσου ενός σιλό αποθήκευσης (7) και μιας μεταφορικής ταινίας το μέταλλευμα διοχετεύεται στους σφαιρόμυλους (8) και στον υδροταξινομητή (9), η επιλογή του οποίου έγινε με δεδομένη τροφοδοσία του κυκλώματος λειοτρίβησης 200 ton / 24h.

Ο πολφός του προϊόντος στη συνέχεια προωθείται στο σύστημα επίπλευσης.

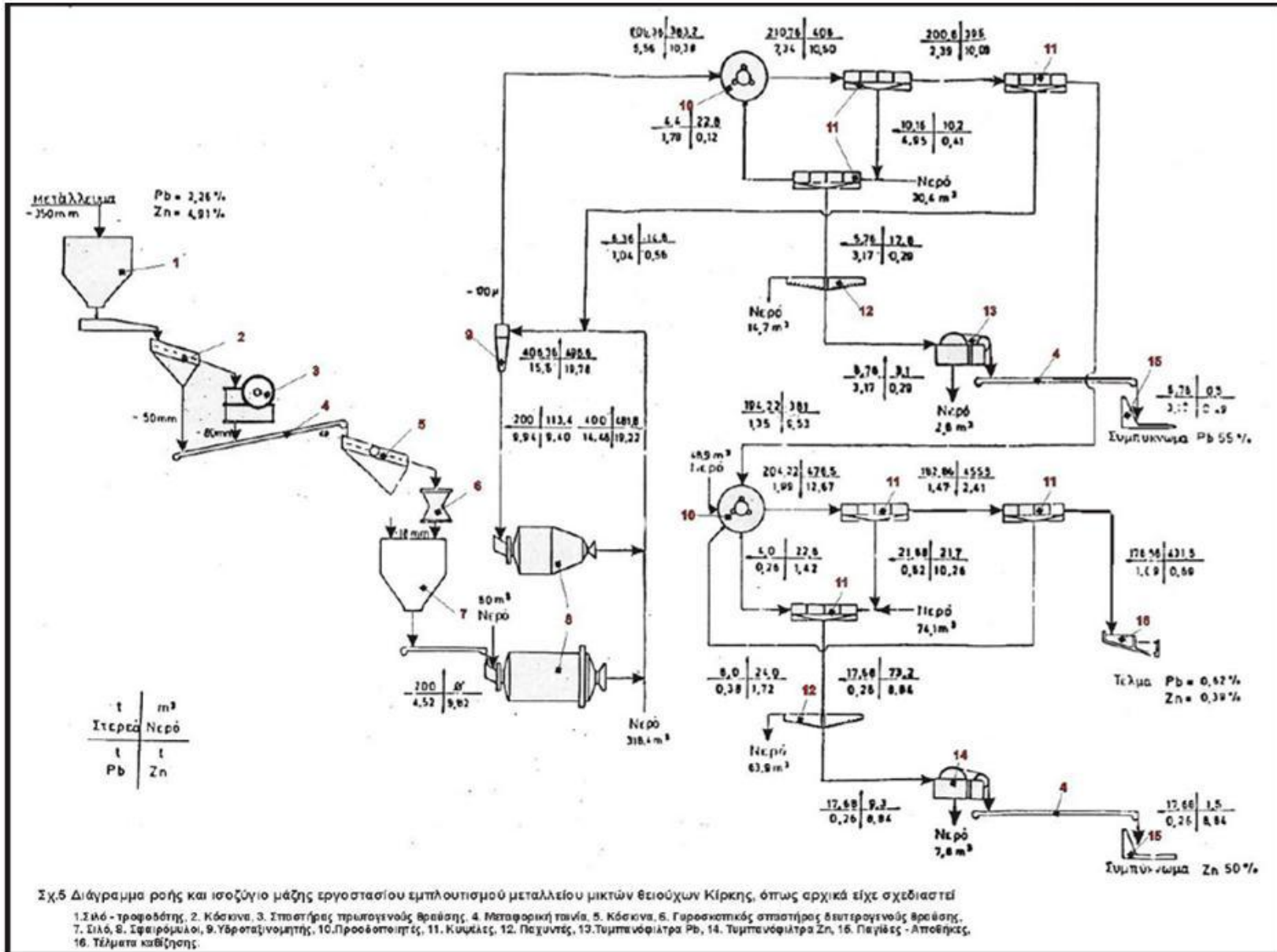
Αυτό περιλαμβάνει τους προοδοποιητές (10), και τις κυψέλες (11). Υπήρχαν δύο προοδοποιητές, ένας για κάθε σειρά 12 κυψελών, στους οποίους αργότερα προστέθηκε και ένας τρίτος για την καλύτερη προετοιμασία του προϊόντος. Ο όγκος κάθε προοδοποιητή ήταν $4,8\text{m}^3$, ενώ ο όγκος κάθε κυψέλης είναι 1m^3 . Τοποθετήθηκαν και διανομείς αντιδραστηρίων και διανομείς ασβέστου με τον υπόλοιπο βοηθητικό εξοπλισμό ανάμιξης και τροφοδοσίας αντιδραστηρίων (κυανιούχο νάτριο, ποτάσα, ξανθογόνα άλατα, πευκέλαιο, άσβεστος). Εφαρμόστηκε η μέθοδος της διαφορικής επίπλευσης.

Στη πρώτη σειρά των κυψελών γινόταν η επίπλευση του μολύβδου (Pb). Το προϊόν επίπλευσης δια μέσου του παχυντή (12), χυνόταν στο τυμπανόφιλτρο Pb (13) για την αφυδάτωση του συμπυκνώματος Pb. Το υπόλοιπο προϊόν από την πρώτη σειρά των κυψελών διοχετευόταν στον άλλο προοδοποιητή και μετά την ανάμιξη με τα κατάλληλα αντιδραστήρια ακολούθησε η ίδια διαδικασία για τον ψευδάργυρο αυτή τη φορά. Το συμπύκνωμα Pb 55% και του Zn 50% συγκεντρώνονταν στη πλατφόρμα αποθήκευσης (15), ενώ το νερό με τα στείρα διοχετευόταν στις λίμνες (τέλματα) καθίζησης (16). Η χωρητικότητα των λιμνών καθίζησης σύμφωνα με τα στοιχεία της εταιρείας είναι :

- Α' Λίμνη 157.000 m³

- Β' Λίμνη 113.000 m³

Στην τελευταία περίοδο λειτουργίας του εργοστασίου, λόγω των αναγκών, κατασκευάστηκε και η Γ' Λίμνη βόρεια της πρώτης σε απόσταση περίπου 100 m και χωρητικότητας περίπου 60.000 m³. Στα φράγματα που σχηματίζουν τις λίμνες χρησιμοποιήθηκαν και αργιλικά υλικά. Από τα διαθέσιμα στοιχεία ελέγχεται η τεχνική επάρκεια της κατασκευής όσον αφορά στην στεγανότητα του φράγματος αλλά και την αντοχή του. Τα πλαϊνά αναχώματα ελαττώνονται ανάλογα με την προκαθορισμένη σχέση μεταξύ βάσης κώνου και ύψους. Η διανομή του πολυφού γίνονταν με τη βοήθεια υδροκυκλώνα, ούτως ώστε τα στερεά να επικάθονται στη βάση του φράγματος και το νερό να εκβάλλει σε κεντρικό σημείο των λιμνών καθίζησης και από εκεί στο αντλιοστάσιο.



Σχήμα 3: Διάγραμμα ροής του εργοστασίου εμπλουτισμού της Κίρκης

3. Γεωλογικά/κοιτασματολογικά χαρακτηριστικά ευρύτερης περιοχής

3.1 Γεωλογικά στοιχεία

Η περιοχή του μεταλλείου του Αγίου Φιλίππου αποτελεί μέρος της τριτογενούς λεκάνης Αισύμης - Κίρκης και αντιπροσωπεύει το πιο σημαντικό κοιτάσμα βασικών μετάλλων στην Ανατολική Ροδόπη.

Η στενή περιοχή δομείται κύρια από λεπτόκοκκους τεφροπράσινους πυριτικούς τόφφους σ' εναλλαγές με κλαστικά ιζήματα (ψαμμίτες, γραουβάκες) (σχ.6 ,σχ.7). Στο νότιο μέρος και προς το βάθος, μεγάλη ανάπτυξη παρουσιάζουν και οι πηλίτες. Συχνά παρατηρούνται και ενστρώσεις από κροκαλοπαγή, τα οποία παρεμβάλλονται σε διαφορετικούς λιθostrωματογραφικούς ορίζοντες και οφείλονται στην αστάθεια της λεκάνης κατά τη διάρκεια της ιζηματογένεσης (Michael C. et.al 1989).

Σημαντική ανάπτυξη στην περιοχή του Αγίου Φιλίππου - ΟΠ 3 έχουν τα υποηφαιστειακά σώματα ανδεσιτικής - δακιτικής σύστασης (σχ. 6). Μοντζοδιοριτική σύσταση επίσης παρατηρείται και στο πλουτώνειο σώμα της περιοχής. Η επαφή του πλουτωνίτη και των υποηφαιστειακών σωμάτων συνήθως είναι μεταβατική, γεγονός που αποδεικνύει και τη γενετική τους σχέση. Τα τελευταία προϊόντα της μαγματικής δραστηριότητας στην περιοχή είναι οι ρυόλιθοι οι οποίοι συναντώνται σε μορφή φλεβών.

Οι ηφαιστειοϊζηματογενείς σχηματισμοί είναι έντονα πρυχωμένοι και ρηγματωμένοι. Η πτυχωσιγενής τεκτονική αντιπροσωπεύεται από ισοκλινείς πτυχές με διεύθυνση αξόνων ΒΝ μέχρι ΒΒΔ. Η κύρια ρηξιγενής ζώνη του Αγίου Φιλίππου έχει σχεδόν την ίδια διεύθυνση με τους άξονες των πτυχών τις οποίες και τέμνει με μικρή γωνία (σχ.8). Θεωρείται ως κλασική "shear fracture".

3.2 Κοιτασματολογικά στοιχεία

Η ζώνη του Αγίου Φιλίππου έχει μήκος 750 μ. και αποτελείται από δυο υποπαράλληλα ρήγματα με γενική διεύθυνση Β μέχρι ΒΔ (σχ.6). Τα ρήγματα αυτά συγκλίνουν και διασταυρώνονται στην επιφάνεια βόρεια του open pit απ' όπου συνεχίζουν σαν ένα ενιαίο ρήγμα (Κωνσταντινίδης Δ., Μιχαήλ Κ., 1988). Προς νότο τα δυο αυτά ρήγματα αποκλίνουν, το δε δυτικό γρήγορα θυσανούται.

3.2.1 Γεωλογικά χαρακτηριστικά του χώρου διάθεσης των απορριμμάτων.

Στο Δημόσιο μεταλλείο του Αγίου Φιλίππου εντοπίστηκαν και καταγράφηκαν 18 θέσεις διάθεσης απορριμμάτων. Οι θέσεις αυτές είναι άμεσα συνδεδεμένες με την εξορυκτική δραστηριότητα καθώς επίσης και την λειτουργία της μεταλλουργικής μονάδας .

Στον χώρο της εξόρυξης επικρατούν ηφαιστειοϊζηματογενείς σχηματισμοί (εναλλαγές λεπτόκοκκων τεφροπράσινων πυριτικών τόφφων με ψαμμίτες, γραουβάκες . Στον ίδιο χώρο αναπτύσσονται υποηφαιστειακά (ανδεσίτες - δακίτες) και πλουτώνεια σώματα (μοντζοδιορίτες).

Στο χώρο της μονάδας εμπλουτισμού αναπτύσσονται τα βασικά λατυποκροκαλοπαγή του Λουτησιού με ασβεστολίθους στα υψηλότερα σημεία του αναγλύφου. Το εργοστάσιο εμπλουτισμού καθώς επίσης και οι λίμνες τελμάτων είναι κτισμένες επί των βασικών λατυποκροκαλοπαγών.

3.2.2 Απορρίμματα

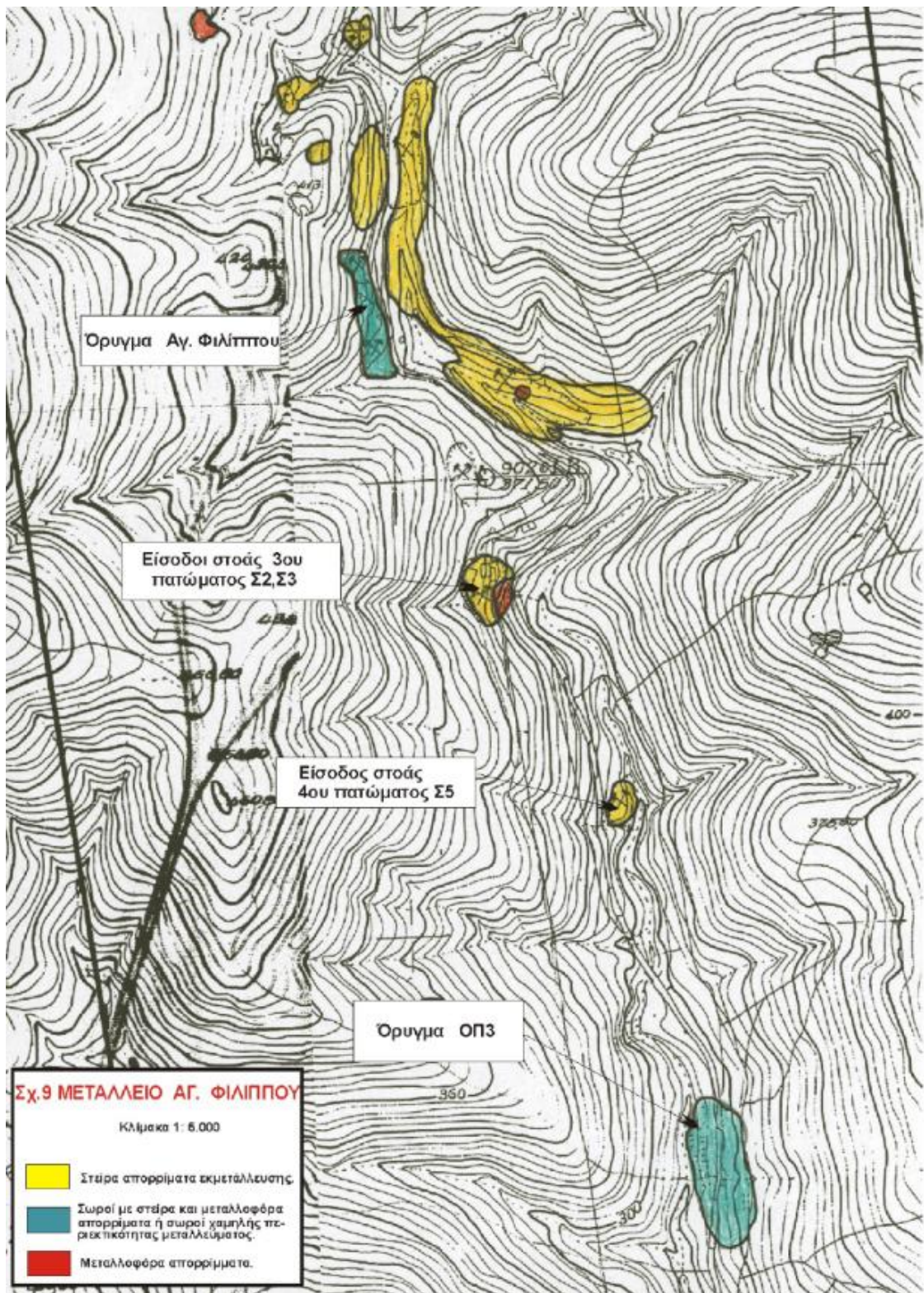
Στις 18 θέσεις διάθεσης απορριμμάτων, που δημιουργήθηκαν έχουν αποτεθεί οι εξής κατηγορίες στερεών και υδαρών αποβλήτων .

A) φάση εξόρυξης (σχ. 9, 10, 11):

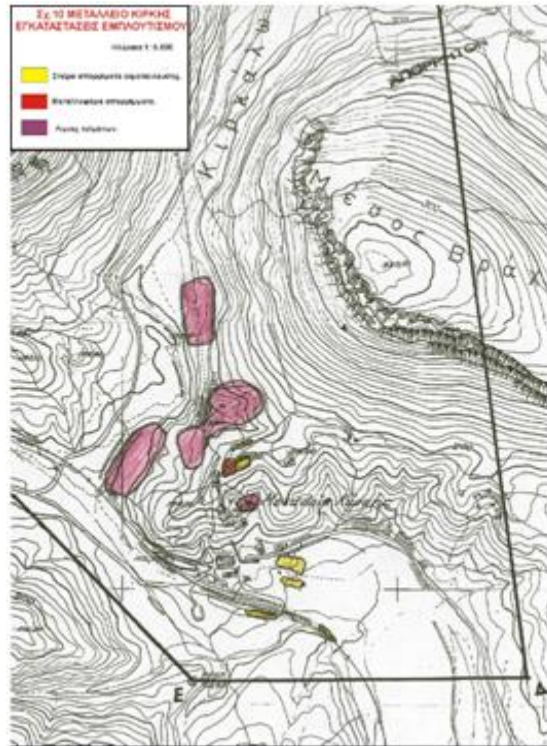
- Στείρα απορρίμματα εκμετάλλευσης (81.000 m³)
- Σωροί με στείρα και μεταλλοφόρα απορρίμματα ή σωροί χαμηλής περιεκτικότητας σε μέταλλευμα (5.000 m³) και
- Μεταλλοφόρα απορρίμματα (400 m³).

Τα στείρα απορρίμματα εκμετάλλευσης αποτελούν την πλειοψηφία των απορριμμάτων δεδομένου ότι η σχέση τόνου μεταλλεύματος προς τόνους διακινούμενων στείρων ήταν 1:7,4 - 1:9,2.

Οι σωροί με στείρα και μεταλλοφόρα απορρίμματα εντοπίστηκαν στην ΟΠ - 3 όπου έγιναν επιφανειακές ερευνητικές εξορύξεις μεταλλεύματος (σχ. 9).



Σχήμα 4: Μεταλλείο Αγ. Φιλίππου

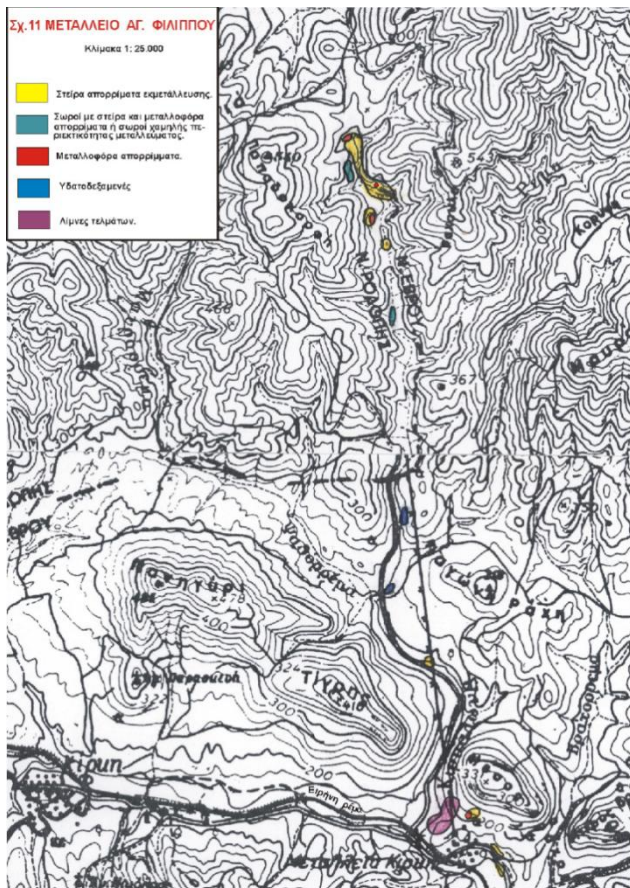


Σχήμα 5: Εγκατάσταση εμπλουτισμού στο Μεταλλείο Κίρκης



Εικόνα 1: Εγκατάσταση εμπλουτισμού στο Μεταλλείο Κίρκης

Με βάση τα παραπάνω στοιχεία, τα στερεά απόβλητα σε μορφή απορριμματικού πολφού που έχουν διοχετευτεί στις λίμνες τελμάτων από την συνολική εκμετάλλευση του μεταλλείου του Αγίου Φιλίππου ανέρχονται σε 213.953 τόνους.



Σχήμα 6:

Από τα υγρά απόβλητα 521,8 m³ νερού/ημέρα το 90 % ανακυκλώνονται ενώ υπήρχαν απώλειες νερού σε ποσοστό 10 % λόγω της δέσμευσης του από τα στερεά σωματίδια.

Στα απόβλητα του εργοστασίου εμπλουτισμού συμπεριλαμβάνονται και οι μερικές δεκάδες τόνοι συμπυκνώματος που υπάρχουν στις αποθήκες συμπυκνώματος και στην θέση φόρτωσης του συμπυκνώματος.

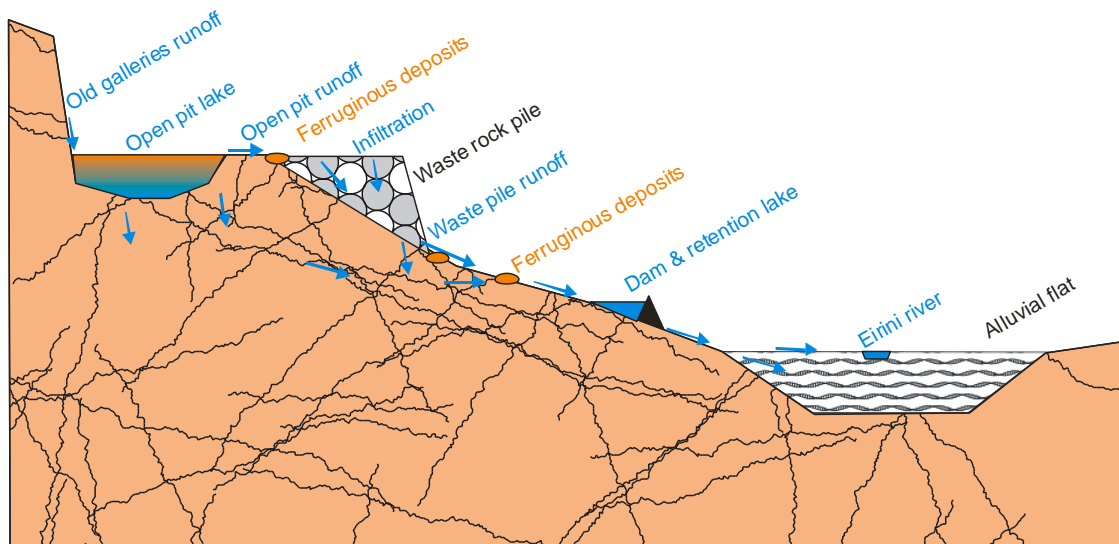
3.2.3 Εκτίμηση βαθμού επικινδυνότητας:

Από εργασίες, οι οποίες έχουν εκτελεσθεί κατά καιρούς από διάφορους ερευνητές και στοιχεία των ερευνητικών εργασιών του ΙΓΜΕ προκύπτει ότι:

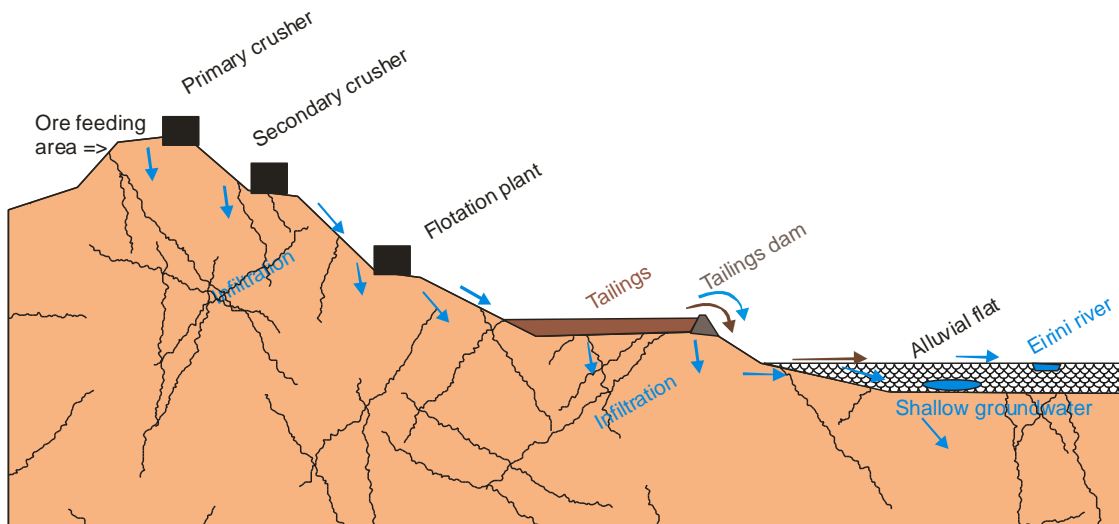
- Τα στείρα απορρίμματα εκμετάλλευσης τα οποία είναι διασκορπισμένα κατά μήκος της εκμετάλλευσης περιεκλείουν σημαντικές περιεκτικότητες σιδηροπυρίτη (ορυκτό υδροθερμικής εξαλλοίωσης), ο οποίος αποτελεί και την κύρια πηγή παραγωγής όξινων νερών αποστράγγισης κυρίως κατά τους χειμερινούς μήνες.
- Επικίνδυνα θεωρούνται τα απορρίμματα στις λίμνες τελμάτων, τα οποία έχουν σχετικά υψηλές περιεκτικότητες σε Pb (0,5 - 0,6 %) και Zn (0,4 %), πιθανόν και σε άλλα βαρέα μέταλλα όπως Cd, As κ.λ.π.
- Η πρόχειρη κατασκευή των λιμνών τελμάτων (πλημμελής μελέτη - ελλιπούς χρήση αδρανών αργιλικών υλικών περιφερειακά και σε βάθος) σε συνδυασμό με το εύκολα περατό υπόβαθρο (βασικά λατυποκροκαλοπαγή) είναι πιθανόν να έχει ως αποτέλεσ-

μα την διαφυγή μεταλλικών στοιχείων (βαρέων μετάλλων) προς τους υπόγειους και επιφανειακούς υδάτινους αποδέκτες

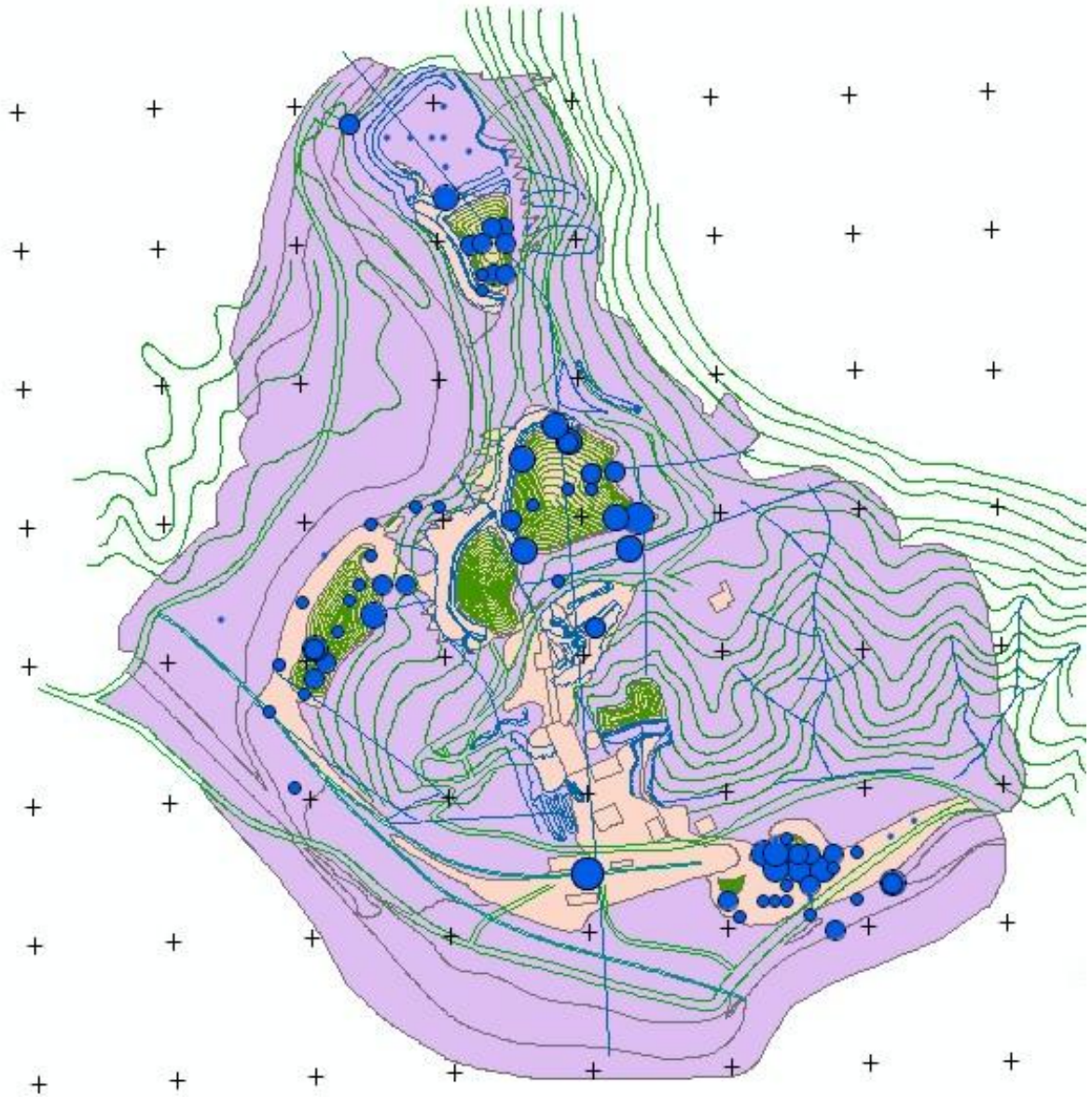
- Η έλλειψη συντήρησης των λιμνών απόθεσης, έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία πλευρικών ρωγματώσεων και την διαρροή υλικών δια μέσου αυλακών από την λίμνη προς το γειτονικό κυρίως ρέμα που καταλήγει στην Αλεξανδρούπολη.



Σχήμα 7: Ενοιολογικό μοντέλο : σχηματική απεικόνιση τομής με την θέση των απορριμμάτων σε σχέση με το Κιρκάλων ρέμα (από Lemiere & Crouzet, 2006)



Σχήμα 8: Ενοιολογικό μοντέλο : Σχηματική απεικόνιση τομής από το εργοστάσιο εμπλουτισμού προς τον ποταμό Ειρήνη.



ΥΠΟΜΝΗΜΑ ΧΑΡΤΗ

- Zn
- ◆ 0.010000 - 500.000000
 - 500.000001 - 1500.000000
 - 1500.000001 - 5000.000000
 - 5000.000001 - 25000.000000
 - 25000.000001 - 1000000.000000

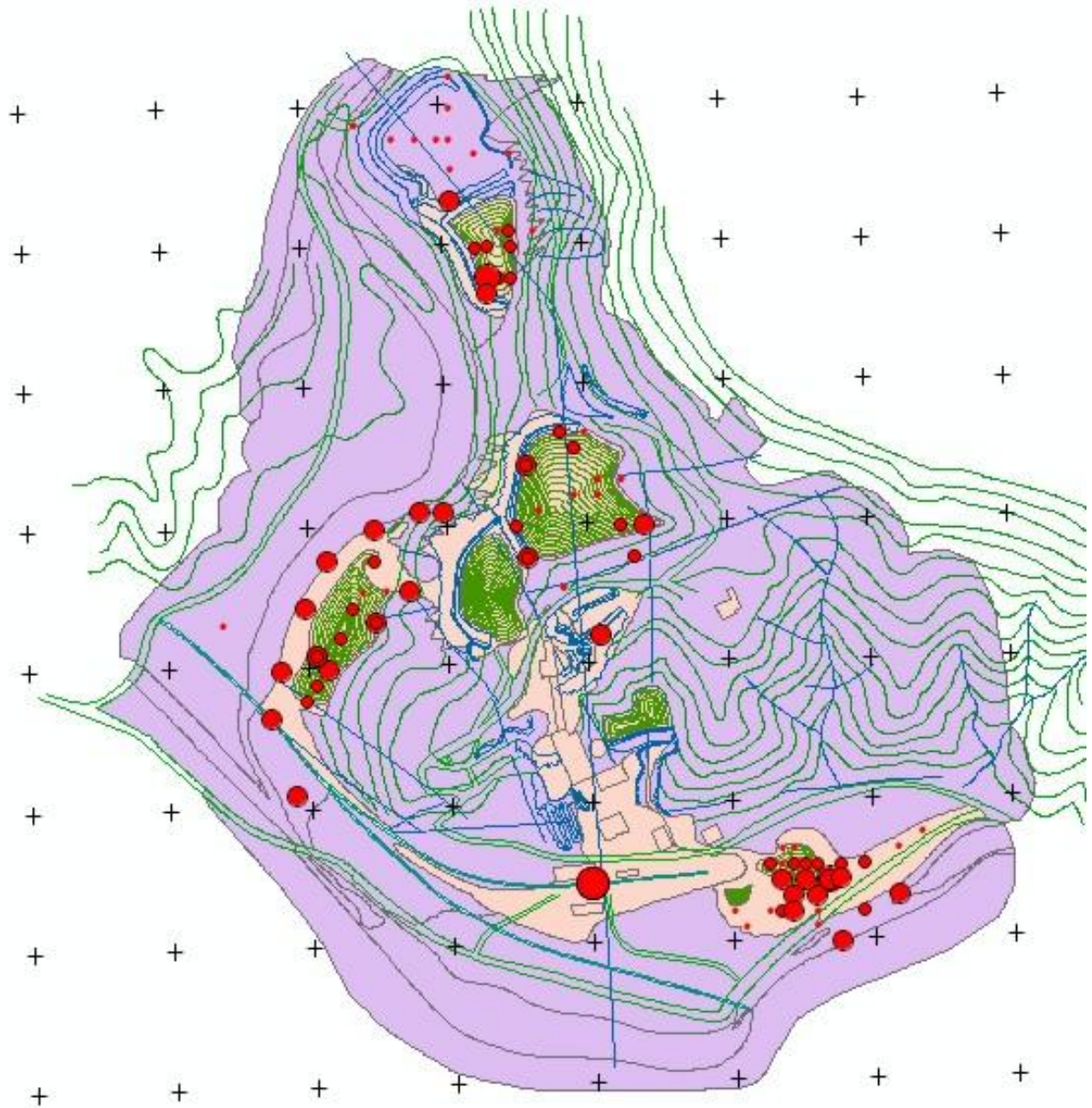
Σχήμα 9: Χαρτογραφική κατανομή μετρήσεων Zn , στην περιοχή του εργοστασίου



ΥΠΟΜΝΗΜΑ ΧΑΡΤΗ

- μg
- 0.010000 - 500.000000
 - 500.000001 - 2000.000000
 - 2000.000001 - 5000.000000
 - 5000.000001 - 10000.000000
 - 10000.000001 - 1000000.000000

Σχήμα 10: Χαρτογραφική κατανομή μετρήσεων Pb στην περιοχή του εργοστασίου



ΥΠΟΜΝΗΜΑ ΧΑΡΤΗ

- Cu
- 0.010000 - 100.000000
 - 100.000001 - 200.000000
 - 200.000001 - 1000.000000
 - 1000.000001 - 10000.000000
 - 10000.000001 - 1000000.000000

Σχήμα 11: Χαρτογραφική κατανομή μετρήσεων Cu στην περιοχή του εργοστασίου

4 Το Δημόσιο Μεταλλείο Κίρκης

Η πρώτη εξόρυξη (υπόγεια εκμετάλλευση) και επεξεργασία μεταλλεύματος έγινε κατά την περίοδο 1973 – 1981 .Εξορύχτηκαν 132.443 τόνοι μέταλλευμα με περιεκτικότητα 4 -10% Pb + Zn.

Η δεύτερη περίοδος εξόρυξης (επιφανειακή) ήταν κατά την περίοδο 1989 - 1992 Εξορύχτηκαν 110.000 - 120.000 τόνοι μεταλλεύματος με μέση περιεκτικότητα 10 - 12 % περίπου Pb + Zn.

Κατά την διάρκεια του Γ'ΚΠΣ και στα πλαίσια των έργων του ΙΓΜΕ, έγινε Γεωλογική χαρτογράφηση σε κλίμακα 1: 1.000 και σε έκταση 300 στρεμμάτων (0,3 Km²) στο χώρο του εργοστασίου εμπλουτισμού. Στα πλαίσια της εργασίας αυτής μελετήθηκαν, χαρτογραφήθηκαν και αποτυπώθηκαν μεταξύ άλλων τα παρακάτω :

- Γεωλογικοί σχηματισμοί στο χώρο γύρω από το εργοστάσιο εμπλουτισμού (γεωλογικό υπόβαθρο της περιοχής).
- Λίμνες απόθεσης τελμάτων (τέλματα επεξεργασίας από την επίπλευση).
- Επιφανειακές απορροές λόγω βλάβης στις λίμνες τελμάτων ή απορροές από τα αναχώματα λόγω χρησιμοποίησης υλικών από τις λίμνες τελμάτων.
- Σωροί με μεταλλεύματα.
- Σωροί με στείρα και πολύ λιγότερα μεταλλοφόρα μεταλλεύματα.
- Σωροί από απορρίμματα επεξεργασίας.

5. ΓΕΩΛΟΓΙΑ ΤΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ

Η περιοχή του εργοστασίου εμπλουτισμού του Δημόσιου Μεταλλείου Κίρκης δομείται από τους ακόλουθους γεωλογικούς σχηματισμούς (Σχ. 1) (Μιχαήλ, 2006) :

- 2.1. Βασικά λατυποκροκαλοπαγή.**
- 2.2. Μολασσική σειρά (Μεταβατική λιθοφάση).**
- 3.3. Σειρά φλύσχη.**
- 3.4. Αλουβιακοί σχηματισμοί (ποτάμιες αναβαθμίδες)**
- 3.5. Σύγχρονες αποθέσεις ρέματος (υλικά κοίτης)**

5.1 Βασικά λατυποκροκαλοπαγή

Πρόκειται για βασικά λατυποκροκαλοπαγή επίκλησης του Ηωκαίνου, τα οποία έρχονται σε ασυμφωνία και τεκτονική επαφή με τα Μεσοζωϊκά μεταμορφωμένα πετρώματα της φυλλιτικής σειράς.

Τα βασικά λατυποκροκαλοπαγή αναπτύσσονται στο ανατολικό - νοτιανατολικό ήμισυ

(Σχ.1) της περιοχής και αποτελούνται από πολύμεικτα υλικά με αρκετά συνεκτικά διαφόρων μεγεθών, συστατικά. Χαρακτηριστικό γνώρισμα των βασικών ατυποκροκαλοπαγών είναι ο παχύς στρωσιγενής τους χαρακτήρας (Σχ. 2, banded breccioconglomerate), ο οποίος είναι ιδιαίτερα τυπικός στα ανώτερα τμήματα του σχηματισμού, όπου σταδιακά μεταβαίνουν σε μολασσικά ιζήματα.

Τα βασικά λατυποκροκαλοπαγή αποτελούν κλαστικό σχηματισμό, υλικών διάβρωσης παλαιότερων πετρωμάτων. Τα συστατικά τους αποτελούνται από γνευσίους, λεπτινίτες, γρανιτογνευσίους, φυλλίτες, χαλαζίτες, διαβάσεις, γρανίτες κ.λ.π.). Το μέγεθος τους συνήθως κυμαίνεται από μερικά εκατοστά μέχρι 15 εκατοστά, σπάνια δε μέχρι και 50 εκατοστά. Στα κατώτερα τμήματα του λατυποκροκαλοπαγούς παρατηρούνται μεγάλες κροκάλες διαμέτρου μέχρι 0,5 και 1 μέτρο. Τα συστατικά των λατυποκροκαλοπαγών είναι συνήθως αποστρογγυλωμένα, ημιστρογγυλωμένα και πιο σπάνια φαίνεται να μην έχουν υποστεί καμία επεξεργασία μεταφοράς. Με βάση τα παραπάνω συμπεραίνουμε ότι τα υλικά αυτά έχουν μεταφερθεί τόσο από μακρινές όσο και από κοντινές αποστάσεις σε παράκτιο περιβάλλον.

Τα βασικά λατυποκροκαλοπαγή τόσο τα αδρομερή όσο και τα λεπτομερή συστατικά, χαρακτηρίζονται από ισχυρή συνδετική ύλη (ανθρακική και πυριτική) με αποτέλεσμα να καθίστανται αρκετά συμπαγή, συνεκτικά και πιθανόν ελάχιστα υδατοπερατά.

Τα βασικά λατυποκροκαλοπαγή αποτελούν σημαντικό σχηματισμό στην στενή περιοχή, δεδομένου ότι αρκετές λίμνες τελμάτων έχουν υπόβαθρο τον σχηματισμό αυτόν. Με βάση γεωλογικά στοιχεία το πάχος των βασικών λατυποκροκαλοπαγών εκτιμάται σε 120 - 150 μέτρα περίπου.



Σχήμα 12: Στρωσιγενή βασικά λατυποκροκαλοπαγή (banded breccioconglomerate) (Μιχαήλ, 2006)



Σχήμα 13: Μολασσική σειρά. Εναλλαγές πηλιτών, ψαμμιτών, μικρολατυποκροκαλοπαγών και μαργαϊκών αποθέσεων

5.2 Μολασσική σειρά (μεταβατική λιθοφάση).

Η μολασσική σειρά αναπτύσσεται κανονικά επί των βασικών λατυποκροκαλοπαγών και αποτελείται από εναλλαγές πηλιτών (αργιλιτών), ψαμμιτών, μικρολατυποκροκαλοπαγών, μαργαϊκών αποθέσεων (Σχ. 3) και σπανιότερα λεπτών ενστρώσεων λιγνιτών (Σχ. 4).

Τα πετρώματα της σειράς αυτής καταλαμβάνουν το μεγαλύτερο τμήμα (δυτικό και βόρειο τμήμα) της περιοχής που χαρτογραφήθηκε.

Τα πετρώματα της μολασσικής σειράς παρουσιάζουν χαρακτηριστικά μεταβατικής λιθοφάσης, όπου κλασικά ιζήματα διάβρωσης παλαιότερων πετρωμάτων, εναλλάσσονται ή αναμειγνύονται με υλικά ιζηματογένεσης (αργιλοϊλύδη) βαθύτερων θαλασσών. Η ύπαρξη λατυποκροκαλοπαγών υποδηλοί αστάθεια της λεκάνης με χαρακτηριστικές πλευρικές αποσφηνώσεις των λιθοφάσεων, τυπικές για παράκτιο δελταϊκές φάσεις. Ενισχυτικό της άποψης αυτής είναι και η ύπαρξη λιγνιτικών ενστρώσεων. Η μολασσική σειρά, σε σύγκριση με τα βασικά λατυποκροκαλοπαγή, εμφανίζεται λιγότερο συνεκτική, εξ αιτίας εντονότερης τεκτονικής κα-

ταπόνισης των πετρωμάτων και έλλειψης πυριτικής ή ανθρακικής συνδετικής ύλης στα πετρώματα.

Τα πετρώματα της μολασσικής σειράς αποτελούν επίσης σημαντικό γεωλογικό σχηματισμό, δεδομένου ότι ορισμένες λίμνες τελμάτων έχουν υπόβαθρο τους τον σχηματισμό αυτό (Σχ. 1). Με βάση γεωλογικά στοιχεία (γεωλογικός χάρτης 1 : 1.000) το πάχος της μολασσικής σειράς εκτιμάται σε 100 μέτρα περίπου.

Η μολασσική σειρά προς τα ανώτερα της τμήματα αναπτύσσεται σταδιακά σε ιζήματα τύπου φλύσχη (Σχ. 1).

5.3 Σειρά φλύσχη

Η σειρά φλύσχη αναπτύσσεται στο βορειοδυτικό άκρο της περιοχής κανονικά επί της μολασσικής σειράς. Χαρακτηρίζεται από ρυθμικές εναλλαγές λεπτών ενστρώσεων (10 - 30 εκ.) πηλιτών, ψαμμιτών και μαργών. Σπάνια παρατηρούνται και μικρολατυποκροκαλοπαγή λόγω αστάθειας της λεκάνης. Στο σύνολο τους τα πετρώματα της σειράς αυτής αποτελούν υδατοστεγανή σχηματισμό. Με βάση στοιχεία από την ευρύτερη περιοχή, στη σειρά φλύσχη εκφορτίζονται δια μέσου πηγών οι υδροφορίες ανώτερων σχηματισμών.

Το πάχος της σειράς στην περιοχή εκτιμάται στα 200 - 250 μέτρα περίπου.

5.4 Αλουβιακοί σχηματισμοί (ποτάμιες αναβαθμίδες)

Τεταρτογενείς προσχωσιγενείς αποθέσεις που αναπτύσσονται στο δυτικό και νότιο τμήμα της περιοχής σε παραποτάμια επίπεδα (Σχ. 1). Ποτάμιες αποθέσεις που χαρακτηρίζονται από μεγάλη ανομοιογένεια και αποτελούνται από ημισυνεκτικά φερτά υλικά διάβρωσης παλαιότερων πετρωμάτων.

Οι αλουβιακοί σχηματισμοί χαρακτηρίζονται στα ανώτερα τους τμήματα από λεπτόκοκκα αργιλοϊλιώδη υλικά με καστανέρυθρο και κιτρινωπό χρώμα, ενίοτε δε και γκριζοπράσινο χρώμα. Σ' ορισμένες θέσεις ακολουθούνται και από άμμους. Τα αργιλοϊλιώδη υλικά έχουν ημισυνεκτικό χαρακτήρα, σ' αντίθεση με τα αμμώδη υλικά, τα οποία είναι μη συνεκτικά. Τα αργιλοϊλιώδη υλικά περικλείουν μικρές κροκάλες, διαφόρων μεγεθών και ποικίλης προέλευσης. Στα κατώτερα τμήματα των ποτάμιων αναβαθμίδων παρατηρείται μεγάλη συμμετοχή φερτών λατυπών και κροκαλών από διάβρωση παλαιότερων πετρωμάτων της ευρύτερης περιοχής.

Οι αλουβιακοί σχηματισμοί αποτελούν σημαντικό γεωλογικό σχηματισμό στην περιοχή δεδομένου ότι φιλοξενούν τον υπόγειο (φρεάτιο) υδροφορέα της περιοχής. Τα ποιοτικά χαρακτηριστικά του υδροφορέα αυτού προσδιορίζουν και τον βαθμό ρύπανσης της στενής περιοχής.

Το πάχος των αλουβιακών σχηματισμών κυμαίνεται από 0,5 μέχρι 6 μέτρα.

5.5 Σύγχρονες αποθέσεις ρέματος (Υλικά κοίτης)

Οι αποθέσεις ρέματος αποτελούνται από ασύνδετα υλικά, λατύπες, χαλίκια, κροκάλες και άμμους στη κοίτη του ρέματος, υλικά τα οποία συχνά μεταφέρονται λόγω πλημμυρικών φαινομένων (Σχ. 1).



Σχήμα 14: Υποθαλάσσιες κατολισθήσεις και επιφάνειες ολίσθησης στα ανώτερα τμήματα της μολασσικής σειράς.

6. Απορρίμματα χώρων εργοστασίου εμπλουτισμού

Στην περιοχή του εργοστασίου εμπλουτισμού συναντώνται σωροί με σημαντικές ποσότητες υλικών που σχετίζονται με :

- την μεταφορά - αποθήκευση του μεταλλεύματος (Σωροί μεταλλευμάτων και στείρων υλικών),
- την επεξεργασία του μεταλλεύματος (πρωτογενής και δευτερογενής θραύση),
- τον εμπλουτισμό (προϊόντα επίπλευσης)
- την αποθήκευση και εμπορία του συμπυκνώματος.

Επίσης υπάρχουν και οι χώροι απόθεσης τελμάτων (λίμνες τελμάτων).



Εικόνα 2: Εγκαταστάσεις εμπλουτισμού

6.1. Μεταλλεύματα και απορρίμματα επεξεργασίας

Στην περιοχή του εργοστασίου εμπλουτισμού διαμορφώνονται τέσσερις διαφορετικοί τύποι υλικών (Σωροί I, II, III και IV, Σχ. 1) από μεταλλεύματα, απορρίμματα επεξεργασίας συμπυκνώματα κλπ. τα οποία περιγράφονται αναλυτικά παρακάτω :

Ο σωρός Ι αντιπροσωπεύει ειδικά διαμορφωμένο χώρο απόθεσης και αποθήκευσης μεταλλεύματος (Σχ. 1). Ο σωρός Ι έχει έκταση 3.870 m^2 (3,8 στρέμματα), όγκο 12.000 m^3 περίπου, εκ των οποίων τα 9.000 m^3 είναι πλούσια μεταλλεύματα (ΙΑ) τα δε υπόλοιπα 3.000 m^3 είναι χαμηλότερης περιεκτικότητας έως και στείρα (Σωρός ΙΒ). Ο σωρός του μεταλλεύματος δημιουργήθηκε κατά την δεύτερη περίοδο (1989 - 1992) λειτουργίας του μεταλλείου. Κατά την περίοδο αυτή έγινε εντατική, ληστρική και ανορθόδοξη επιφανειακή εκμετάλλευση. Το μέταλλευμα, το οποίο εξορυσσόταν μεταφερόταν με φορτηγά και αποθηκευόταν στο χώρο όπου βρίσκεται ο σωρός Ι (ΙΑ και ΙΒ). Σύμφωνα με στοιχεία της εταιρείας, τα οποία αναφέρθηκαν προηγούμενα, η δυνατότητα επεξεργασίας του μεταλλεύματος στο εργοστάσιο εμπλουτισμού ήταν μόνο 200 τόνοι ημερησίως, γεγονός το οποίο επέβαλε την ανάγκη αποθήκευσης του μεταλλεύματος.

Ο σωρός μεταλλεύματος (θειούχα ορυκτά βασικών μετάλλων και σιδηροπυρίτη) παραμένει επί σειρά ετών στο "προσωρινό" χώρο απόθεσης, εκτεθειμένος σε συνθήκες συνεχούς διάβρωσης και οξειδωσης χωρίς κανένα μέτρο προστασίας



Εικόνα 3: Σωρός Ι

Ο σωρός ΙΙ (Σχ. 1) καταλαμβάνει πολύ μικρότερη έκταση (1.450 m^2) ο δε όγκος των απορριμμάτων υπολογίζεται σε 1.000 m^3 . Ο σωρός ΙΙ εντοπίζεται δυτικά από το κτίριο της αρχικής

θραύσης του κεκλιμένου διαδρόμου μεταφοράς και δυτικά από το πολυόροφο κτίριο της δευτερογενούς θραύσης - εμπλουτισμού.

Ο σωρός II συμπεριλαμβάνει απορρίμματα μετά την πρωτογενή και δευτερογενή θραύση πιθανόν και μεταλλουργικά απορρίμματα.



Εικόνα 4: Σωρός II

Ο σωρός III (Σχ. 1) βρίσκεται νότια των εγκαταστάσεων εμπλουτισμού και καταλαμβάνει έκταση 9.350 m^2 , ο δε όγκος των απορριμμάτων υπολογίζονται σε 2.650 m^3 περίπου.

Τα υλικά του σωρού III διακρίνονται σε :

- Υπολείμματα εμπλουτισμού μεταλλεύματος - απώλεια κατά την φόρτωση στα βαγόνια.
- Υλικά καθίζησης (σκόνη) από τις δεξαμενές επίπλευσης.
- Υλικά από απώλειες από την υδρομεταλλουργική επεξεργασία του μεταλλεύματος.
- Αντιδραστήρια (πεταμένα δοχεία) που χρησιμοποιήθηκαν κατά την διάρκεια επεξεργασίας του μεταλλεύματος.



Εικόνα 5: Σωρός III

Ο σωρός IV έχει πολύ περιορισμένη έκταση και όγκο. Αποτελείται από τα τελικά προϊόντα επεξεργασίας του μεταλλεύματος (συμπυκνώματα). Διακρίνονται δυο είδη συμπυκνωμάτων :

α. Συμπύκνωμα Zn.

β. Συμπύκνωμα Pb ενώ βρίσκεται και

αποθηκευμένος FeS_2 .

Σύμφωνα με στοιχεία της εταιρείας το συμπύκνωμα του Zn περιείχε 50% Zn + 1,5%Pb + 0,3% Cu + 0,12% As το δε συμπύκνωμα του Pb περιείχε 55% Pb + 5% Zn.

6.2. Λίμνες τελμάτων.

Στην περιοχή του εργοστασίου εμπλουτισμού βρίσκονται οκτώ (8) λίμνες τελμάτων (Σχ. 1) διαφορετικού όγκου.

Η λίμνη τελμάτων Νο 1, η οποία βρίσκεται στο βορειότερο άκρο της περιοχής (Σχ. 1) χρησίμευε ως εφεδρική λίμνη τελμάτων. Ουδέποτε έχει δεχθεί τέλματα. Έχει εμβαδόν βάσης 4.116 m^2 , με δυνατότητα αποθήκευσης μέχρι 8.500 m^3 υλικών τελμάτων.

Η λίμνη τελμάτων Νο 2 βρίσκεται άμεσα νοτιότερα της λίμνης Νο 1. Διαχωρίζονται μεταξύ τους με τεχνητό διαχωριστικό ανάχωμα. Η λίμνη έχει έκταση 2.420 m^2 ο δε όγκος των υλικών υπολογίζεται σε 4.840 m^3 . Είναι πληρωμένη με κιτρινωπά αμμοϊλιώδη υλικά με λεπτή επίστρωση (20 εκ. περίπου) από λεπτόκοκκο υλικό γκρίζου χρώματος.

Η λίμνη τελμάτων Νο 3 βρίσκεται νοτιότερα των δυο προηγούμενων και μαζί με τις υπόλοιπες πολύ κοντά στις εγκαταστάσεις εμπλουτισμού (Σχ. 1). Η λίμνη Νο 3 είναι η μεγαλύτερη της περιοχής, έχει εμβαδόν βάσης 6.400 m^2 , ο δε όγκος των τελμάτων ανέρχεται σε 12.800 m^3 περίπου.

Η λίμνη τελμάτων Νο 4 βρίσκεται νοτιοδυτικά της λίμνης Νο 3 και διαχωρίζονται μεταξύ τους με τεχνητό διαχωριστικό ανάχωμα.

Η λίμνη έχει έκταση 2.370 m^2 ο δε όγκος των τελμάτων υπολογίζεται σε 4.740 m^3 .

Η λίμνη τελμάτων Νο 5 βρίσκεται στο δυτικό τμήμα της περιοχής και συνορεύει με το Κιρκάλων ρέμα (Σχ. 1). Η λίμνη έχει έκταση 4.070 m^2 ο δε όγκος των τελμάτων ανέρχεται σε 8140 m^3 .

Η λίμνη τελμάτων Νο 6 βρίσκεται στο χώρο εγκαταστάσεων εμπλουτισμού κοντά στη δεξαμενή επίπλευσης. Έχει έκταση 1.100 m^2 , ο δε όγκος των τελμάτων υπολογίζεται σε 2.200 m^3 .

Οι λίμνες τελμάτων Νο 7 και Νο 8 βρίσκονται στο νότιο - νοτιοανατολικό άκρο της περιοχής και έχουν δεχθεί διαρροές αποβλήτων του εργοστασίου εμπλουτισμού, της δεξαμενής επίπλευσης και απορρίμματα από την λίμνη Νο 6 λόγω αστοχίας του αναχώματος.

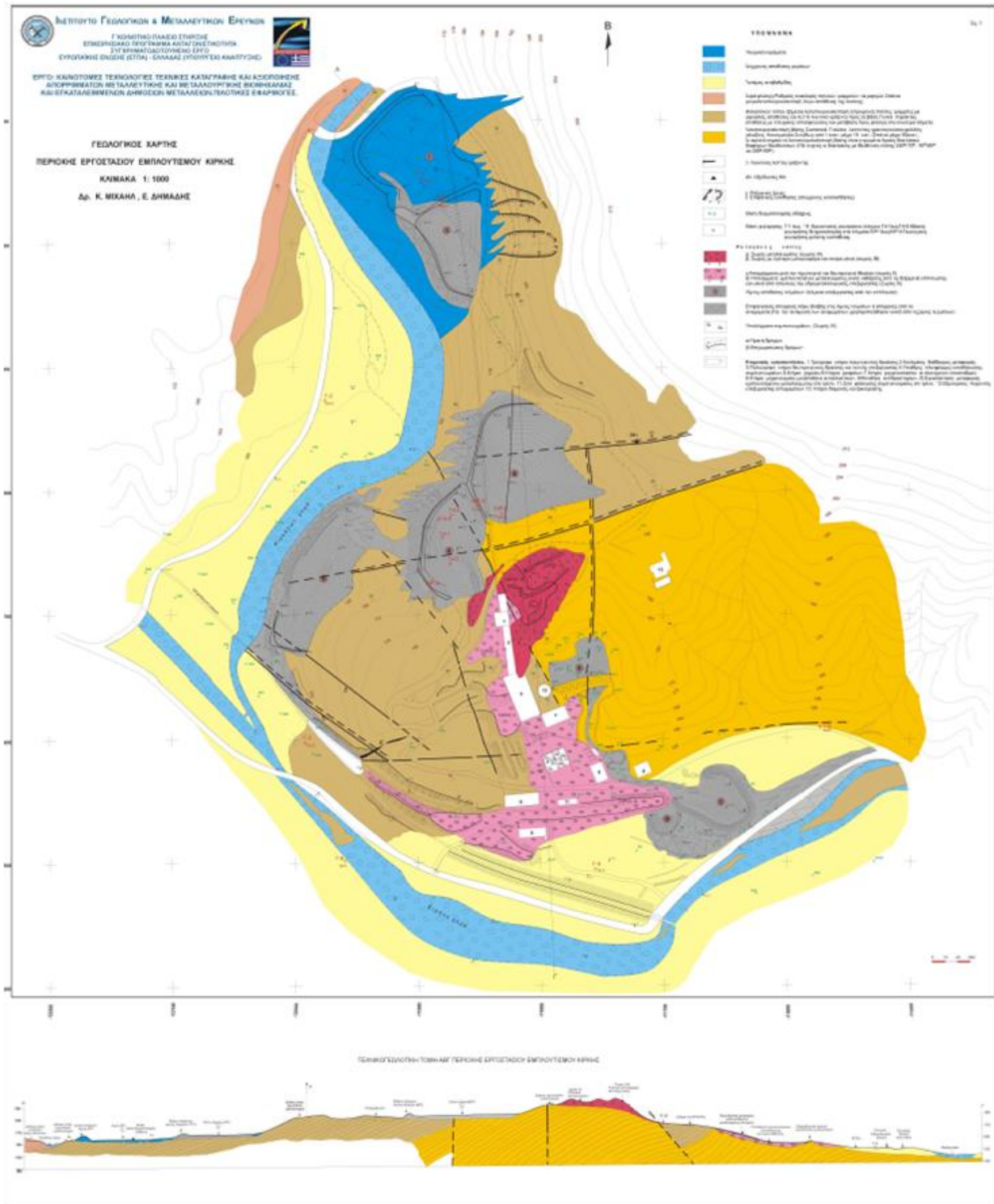
(Σχ. 16, 17).



Εικόνα 6: Λίμνη τελμάτων Νο 7



Εικόνα 7: Λίμνη τελμάτων Νο 8



Σχήμα 15: Γεωλογικός χάρτης περιοχής Εργοστασίου εμπλουτισμού Κίρκης 1: 1000, (Κ. Μιχαήλ –Ε. Δημάδης, 2006)

6.3 Ορυκτολογική μελέτη περιοχής Μεταλλείου Αγ.Φιλίππου

Πρόκειται για μία ασυνήθιστη πολυμεταλλική μεταλλοφορία με πάνω από 20 μεταλλικά ορυκτά. Η ιδιαιτερότητα της έγκειται κυρίως στην παρουσία σπάνιων θειοαλάτων που συνδυάζουν στο πλέγμα τους τα στοιχεία Pb-As-Bi χωρίς την παρουσία του στοιχείου Sb. (Δήμου Ε., 2005)

Τα διάφορα μεταλλικά ορυκτά που απαντώνται στην μεταλλοφορία, αναφέρονται παρακάτω με φθίνουσα σειρά συμμετοχής.

Σιδηροπυρίτης: απαντάται τόσο στα δείγματα επιφανείας όσο και στα δείγματα βάθους. Εντοπίζονται δύο γενεές σιδηροπυρίτη, ένας αδρόκοκκος με ιδιόμορφους κρυστάλλους συχνά κατακερματισμένους πρώτης γενεάς (σιδηρ.α) και ένας λεπτόκοκκος έως κολλοειδής δευτέρης γενεάς (σιδηρ.β) που τίθεται ή σαν στεφάνη γύρω από τα άλλα θειούχα ή σχηματίζει μικρά ανεξάρτητα σφαιρίδια. Ο τελευταίος σιδηροπυρίτης εξαλλοιώνεται ευκολότερα και μπορεί να αποδεσμεύσει τον σίδηρο στο περιβάλλον.

Σφαλερίτης (+Mn): αποτελεί επίσης σταθερό ορυκτό της μεταλλοφορίας και παρουσιάζει συχνά ισχυρή τεκτονική καταπόνηση που δεν παρατηρείται σε άλλα νεώτερα θειούχα ορυκτά. Δεν περιέχει καθόλου σίδηρο, ενώ αντίθετα υπάρχουν κάποιοι κρύσταλλοι σφαλερίτη που περιέχουν πολύ υψηλό ποσοστό Mn που κυμαίνεται από 6,41 έως και 8,25% (πιν.1). Σπάνια περιέχει μικροσκοπικά εγκλείσματα σταννίτη.

Βουρτσίτης: Αναφέρεται η παρουσία του βουρτσίτη στο μεταλλείο της Κίρκης .

Ο βουρτσίτης (πολύμορφο του ZnS) είναι μία ελλειμματική σε θείο φάση έναντι του σφαλερίτη (περίπου 0,9% σε άτομα S) και γι αυτό προκύπτει η μη στοιχειομετρία του.

Η αναλογία του βουρτσίτη στο μεταλλείο Αγ. Φίλιππος είναι μεγάλη και σε ορισμένα δείγματα υπερκαλύπτει εκείνη του σφαλερίτη. Παρουσιάζει συχνά ανομοιογένεια στην σύστασή του και συμπλέκεται με τον σφαλερίτη (πιν.2)

Γαληνίτης: εκτός από τον κρυσταλλικό γαληνίτη, απαντάται και κολλοειδής

«b» γαληνίτης. Παρουσιάζει συχνά μεγάλη εξαλλοίωση σε κερουσίτη ενώ ταυτόχρονα ο ίδιος αποτελεί και το προϊόν μετατροπής άλλων θειούχων ορυκτών του Pb Περιέχει συχνά άφθονα μικροσκοπικά εγκλείσματα, όπως εναργίτη, λουζονίτη, βουρνονίτη, σελιγμαννίτη, τετραεδρίτη-τενναντίτη, βισμούθινίτη κ.ά. (πιν.3).

Κιρκιίτης (Kirkiite $Pb_{10} Bi_3 As_3 S_{17}$): η μεγάλη ομοιότητα του κιρκιίτη με τον γαληνίτη (μακροσκοπικά και μικροσκοπικά) καθώς και η στενή συνανάπτυξη των δύο αυτών ορυκτών, είχαν σαν αποτέλεσμα την μη αναγνώριση επί σειρά ετών του κιρκιίτη στο μέταλλευμα της Κίρκης. Το ορυκτό αυτό ανακαλύφθηκε για πρώτη φορά στο κοίτασμα Αγ.Φίλιππος της Κίρκης από ομάδα ερευνητών το 1985 απ' όπου πήρε και το όνομά του (εικ.4). Ο κιρκιίτης έχει ιδιαίτερη

σημασία για την ανάκτηση του Pb Η δημιουργία θειϊκών ριζών μπορεί να προκύψει και από άλλα νεοδημιουργηθέντα ορυκτά οξειδωσης στο ίδιο περιβάλλον που περιέχουν υψηλά ποσοστά βουρτσιτή.

Βισμουθινίτης $B_{12}S_3$: εντοπίσθηκε κυρίως στα δείγματα βάρους (πυρήνες γεωτρήσεων).

Γενικά η μεταλλοφορία αυτή της Κίρκης είναι πολύ ασυνήθιστη. Το ασυνήθιστο είναι ότι περιέχει θειοάλατα που συνδυάζουν στο πλέγμα τους Bi και As χωρίς την παρουσία Sb (όπως κερκιϊτης, λεβικλοντίτης, Βι-ιορδανίτης).

Άλλο ασυνήθιστο γεγονός είναι ότι το άφθονο σχετικά As δεν εκφράζεται με την μορφή αρσеноπυρίτη αλλά αυτό ενσωματώνεται στα παραπάνω θειοάλατα για την δημιουργία των οποίων απαιτείται χαμηλότερη θερμοκρασία απ' αυτήν του αρσеноπυρίτη. Στην εγγύς περιοχή αναφέρονται ανθρακούχα πετρώματα .

Τα στοιχεία Bi, Sn στον Αγ.Φίλιππο θα μπορούσαν να αποδοθούν στην παρουσία των άφθονων όξινων πλουτωνιτών - υποηφαιστειτών της περιοχής.

Η δημιουργία θειϊκών ριζών μπορεί να προκύψει και από άλλα νεοδημιουργηθέντα ορυκτά οξειδωσης στο ίδιο περιβάλλον όπως είναι ο αλοτριχίτης $Fe^{2+}Al_2(SO_4)_4 \cdot 22H_2O$ λευκού χρώματος, ο κοπιαπίτης $Fe^{2+}Mg \cdot Fe_4^{+3}(SO_4)_6(OH)_2 \cdot 20H_2O$ (πορτοκαλοκίτρινου χρώματος), ο ποεμερίτης $Fe^{+2}Fe_2^{+3}(SO_4)_4 \cdot 14H_2O$ (ρόδινου χρώματος) και άλλες παρεμφερείς ενώσεις. Πρέπει να σημειωθεί ότι οι ενώσεις αυτές μπορούν να δεσμεύσουν και άλλα μεταλλικά στοιχεία εκτός από αυτά του θεωρητικού χημικού τους τύπου. Επομένως η ταυτοποίησή τους χρειάζεται ιδιαίτερη προσοχή. Από τα αρχικά της μεταλλοφορίας ορυκτά όπως Βι-Ιορδανίτης, Βισμουθινίτης, Κερκιϊτης, Τενναντίτης κ.ά., μπορεί να αποβληθεί το τοξικό στοιχείο Pb, όπως μπορεί να προκύψει το ευπαθές ορυκτό ο Μιξίτης $Cu_2 \cdot 6Bi(AsO_4)_3(OH)_6 \cdot 3H_2O$ με κιτρινοπράσινο χρώμα, το οποίο είναι εν δυνάμει φορέας του As, Bi, Cu στο περιβάλλον.

Άλλα ευπαθή ορυκτά οξειδωσης φορείς του ιδιαίτερα τοξικού As που μπορούν να δημιουργηθούν, είναι ο Σκοροδίτης $Fe^{3+}AsO_4 \cdot 2H_2O$ με γκρίζο έως καστανό χρώμα, ο Συμπλησίτης $Fe_3^{+2}(AsO_4)_{12} \cdot 8H_2O$ και άλλα.

Η μη μεταλλική παραγένεση αποτελείται κυρίως από χαλαζία χαλκηδόνιο και βαρύτη, ενώ κατά θέσεις συμπληρώνεται από δικίτη σερικήτη και ασβεσίτη.

Πίνακας 1: Πίνακας ορυκτολογικής σύστασης

Μεταλλείο Αγ. Φιλίππου(+)	Κύρια μεταλ.	Δευτ. μεταλ.	Επουσ. μεταλ.
Σιδηροπυρίτης («α»)	+	χ	
Σιδηροπυρ.κολλοειδής («β»)	χ	+	
Σφαλερίτης	+ χ	χ	
Mn-Σφαλερίτης		+	
Βουρσίτης	χ +	+	
Γαληνίτης («α»)	+ χ		
Γαληνίτης κολλοειδής («β»)	χ	+	
Κιρκιίτης $Pb_{10}Bi_3As_3S_{19}$	+		
Ιορδανίτης $Pb_{14}As_6S_{23}$	+ χ		
Bi-ιορδανίτης $Pb_{14}(BiAs)_6S_{23}$	+		
Τενναντίτης $Cu_{12}As_4S_{13}$	+	+ χ	
Κεστερίτης Cu_2ZnSnS_4	+		
Βισμούθινίτης Bi_2S_3		+	
Κοζαλίτης $Pb_2Bi_2S_5$		+	
Μαρκασίτης		+ χ	
Χαλκοπυρίτης		+	χ
Εναργίτης Cu_3AsS_4			+
Λουζονίτης Cu_3AsS_4			+
Σελιγμαννίτης $CuPbAsS_3$			+
Αρσενοπυρίτης			+
Σταννίτης			+
Βορνίτης			+
Βουρνονίτης			+
Κοβελλίνης			+
Λεβικλοντίτης $Pb_8SnCu_3(BiSb_3S_{28})$;	;

7. ΟΙ ΘΕΙΟΒΑΚΙΛΛΟΙ

7.1 Γενικά

Το όνομα του γένους *Thiobacillus* χρησιμοποίησε πρώτος ο Beijerinck το 1904 για να περιγράψει εκείνα τα βακτήρια που οξειδώνουν ανόργανες ενώσεις του θείου και αποθέτουν θείο εκτός του κυττάρου. Οι θειοβάκιλλοι περιλαμβάνονται στην οικογένεια *Thiobacteriaceae* που αποτελεί μια ομάδα βακτηρίων τα οποία χαρακτηρίζονται από τον χημειοσυνθετικό μεταβολισμό τους. Όλα τα μέλη του γένους *Thiobacillus* μπορούν να χρησιμοποιήσουν την οξείδωση του θείου για την παραγωγή ενέργειας χρήσιμης για τον μεταβολισμό τους. Για αυτό και περιγράφονται ως χημειολιθότροφα. (Vishniac, W. and Santer M., 1957)

Οι θειοβάκιλλοι μπορούν να υπαχθούν σε 3 κατηγορίες σύμφωνα με την ικανότητά τους για παραγωγή ενέργειας και αφομοίωση άνθρακα:

1. Χημειολιθότροφοι – αυτότροφοι: οξειδώνουν ανόργανες ενώσεις θείου για την παροχή της ενέργειας που είναι απαραίτητη για ανάπτυξη σε ένα περιβάλλον όπου το CO₂ είναι η μόνη πηγή άνθρακα. Δεν είναι ικανοί να παράγουν ενέργεια από οργανικά υποστρώματα (*T. Thiooxidans*, *T. Ferrooxidans*).
2. Μιξότροφοι: παράγουν ενέργεια για την αφομείωση άνθρακα είτε από ην οξείδωση θείου, είτε από την οξείδωση οργανικών ενώσεων (*T. Novellus*, *T. Intermedius*).
3. Χημειολιθοτροφικοί ετερότροφοι: αυτά τα βακτήρια είναι ανίκανα να αναπτυχθούν χρησιμοποιώντας διοξείδιο του άνθρακα ως τη μόνη πηγή άνθρακα. Η διαφορά τους από τα ετερότροφα είναι η χημειοσυνθετική τους ικανότητα (*T. Acidophilus*, *T. Versutus*).

Τα βακτήρια τα οποία χρησιμοποιούνται στην οξείδωση των θειούχων μεταλλευμάτων ανήκουν στο είδος *Acidithiobacillus ferrooxidans* στο γένος *Thiobacillus sp.*

Η απομόνωση καθαρών καλλιεργειών του βακτηρίου αυτού, έγινε για πρώτη φορά το 1947 από τους Colmer και Hinkle, από όξινα νερά εγκαταλελειμμένων ανθρακωρυχείων.

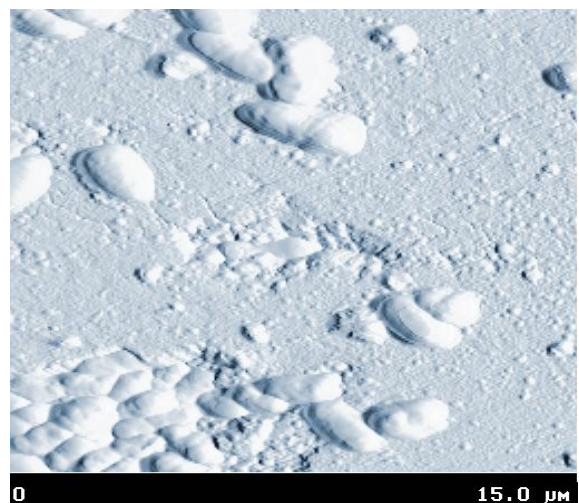


Εικόνα 8: Αποψη του ποταμού Rio Tinto (Κόκκινος Ποταμός) στην Ισπανία, με εμφανές το περιβάλλον της όξινης απορροής. Το καστανο-κόκκινο χρώμα της σκουριάς στα νερά οφείλεται στον διαλυμένο τρισθενή σίδηρο. Το pH τους είναι περίπου 2.3 και περιέχει υψηλές συγκεντρώσεις διαφόρων μετάλλων μεταξύ των οποίων χαλκό και ψευδάργυρο

Στη συνέχεια, η δραστηριότητα των *Thiobacillus ferrooxidans*, τα οποία σύμφωνα με τις τελευταίες εξελίξεις της μικροβιολογίας μετονομάστηκαν *Acidithiobacillus ferrooxidans* αποτέλεσε αντικείμενο μελέτης πολλών ερευνητών σε όλο τον κόσμο.



Εικόνα 9

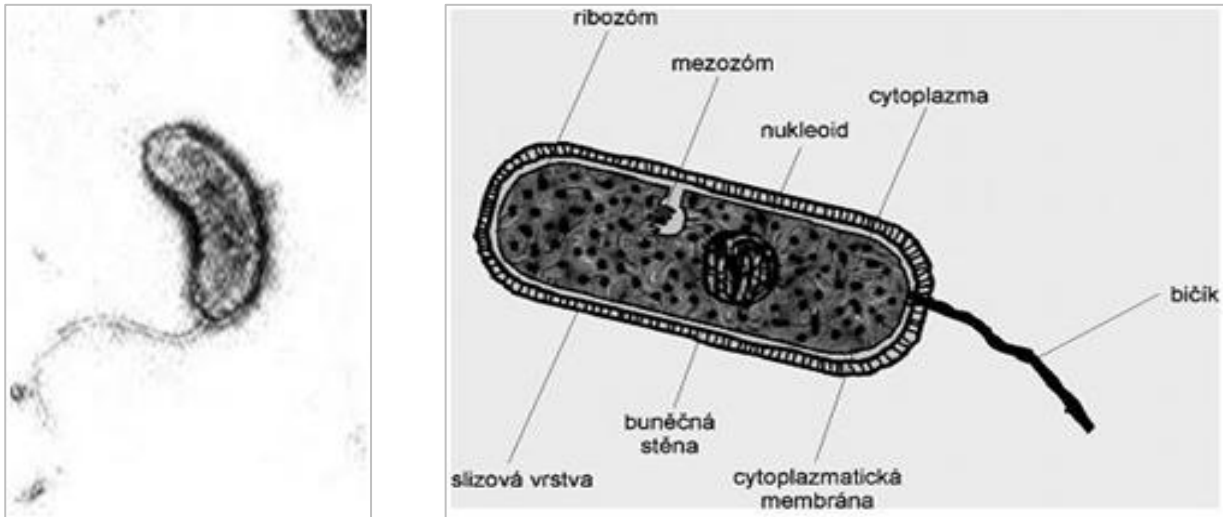


Εικόνα 10

Τα βακτήρια αυτά ενδημούν και αναπτύσσονται σε ένα ευρύ φάσμα ακραίων συνθηκών περιβάλλοντος (όξινα περιβάλλοντα με υψηλές μεταλλικές συγκεντρώσεις).

7.2 Acidithiobacillus ferrooxidans

Τα βακτήρια *Thiobacillus ferrooxidans* είναι ραβδόμορφα βακτήρια, πλάτους 0.5-0.8 μm και μήκους 1-1.5 μm. Κινούνται με ένα πολικό μαστίγιο και συνήθως απαντώνται σε μεμονωμένα κύτταρα. Είναι δυνατόν όμως να σχηματίζουν και αλυσίδες, οι οποίες μπορούν να αποχωριστούν με μηχανικό τρόπο.



Εικόνα 11

Είναι αρνητικά κατά Gram, με κυτταρικό τοίχωμα από μουρεΐνη και πολλαπλασιάζονται με σχάση. Χαρακτηρίζονται ως χημειολιθότροφοι οργανισμοί. Αυτοί οι οργανισμοί χρησιμοποιούν σαν πηγή ενέργειας ανόργανα στοιχεία, είναι αερόβιοι και αυτότροφοι γιατί σαν μόνη πηγή άνθρακα χρησιμοποιούν το CO₂ της ατμόσφαιρας.

Είναι οξύφιλα βακτήρια γιατί αναπτύσσονται σε pH 1.5-3.0 με βέλτιστη τιμή ανάπτυξης ~ 2.5.

Εν τούτοις, μπορεί να αναπτυχθούν και σε ουδέτερο ή ελαφρά αλκαλικό περιβάλλον αν και έχει παρατηρηθεί ότι σε τέτοιες συνθήκες γίνονται ανενεργά.

Η βέλτιστη θερμοκρασία ανάπτυξής τους κυμαίνεται μεταξύ 30-35 °C, γεγονός που κατατάσσει τον *Thiobacillus ferrooxidans* στους μεσόφιλους οργανισμούς. Σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 40-50 °C καταστρέφονται, ενώ σε θερμοκρασίες χαμηλότερες των 30-35 °C ο ρυθμός ανάπτυξης τους επιβραδύνεται. Η επιβράδυνση δεν είναι γραμμική αλλά εξαρτάται από το pH και τον βαθμό προσαρμογής τους.

Οι μεσόφιλοι οργανισμοί, παρά τα βιβλιογραφικά δεδομένα για την βέλτιστη θερμοκρασία ανάπτυξής τους συναντώνται παντού ακόμα και σε περιβάλλοντα (μεταλλεία κ.α.) όπου η θερμοκρασία είναι αποτρεπτική για την ανάπτυξή τους. Ακόμη και σε πολλά επιφανειακά μεταλλεία και σωρούς όπου η θερμοκρασία κυμαίνεται μεταξύ 15-20 °C το καλοκαίρι και σε -20

έως +10 °C το χειμώνα, έχουν βρεθεί ζωντανοί οργανισμοί με μειωμένη οξειδωτική δράση. Πληθυσμοί *Thiobacillus ferrooxidans* έχουν βρεθεί και σε μόνιμα παγωμένες περιοχές (αρκτικές περιοχές)

Χαρακτηριστικό παράδειγμα η λειτουργία σε πλήρη βιομηχανική παραγωγή εκχύλισης σε σωρούς για την παραγωγή Ni καθώς και άλλων μετάλλων .



Εικόνα 12: Μεταλλείο Talvivaara , Φινλανδία (πιλοτική και βιομηχανική λειτουργία βιο-εκχύλισης σε σωρούς στους -20 °C)



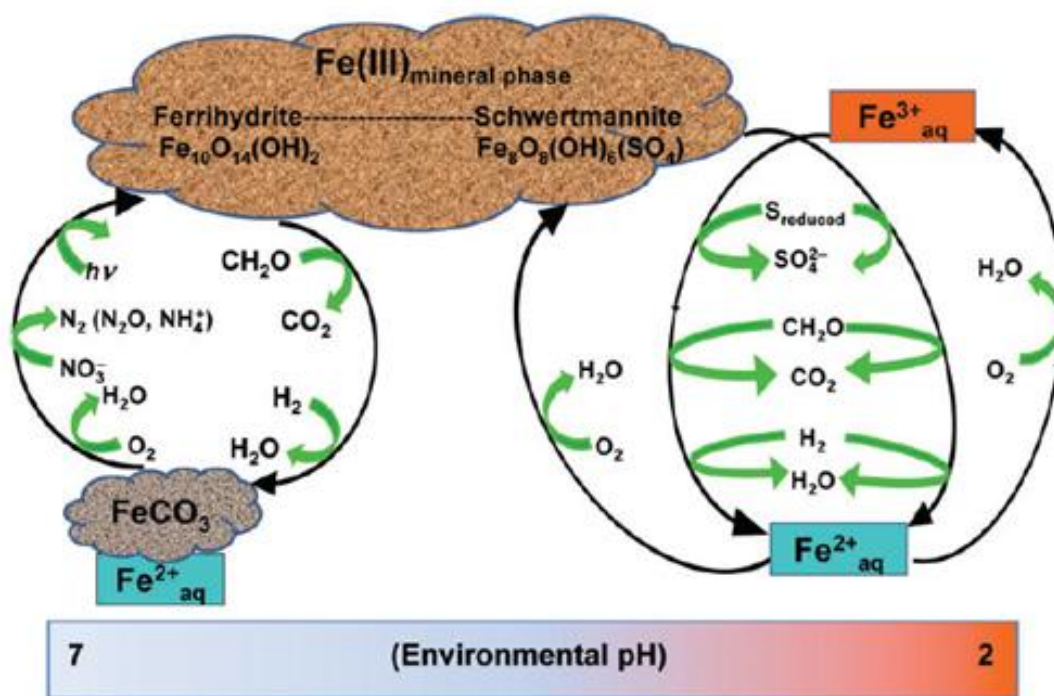
Εικόνα 13: Μεταλλείο Talvivaara , Φινλανδία (πιλοτική και βιομηχανική λειτουργία βιο-εκχύλισης σε σωρούς στους -20 0C)

Τα στοιχεία αυτά επιβεβαιώνουν την εξαιρετική ικανότητα του *Acidithiobacillus ferrooxidans* να επιβιώνει και να προσαρμόζεται σε δύσκολες περιβαλλοντικές συνθήκες, οι οποίες θα ήταν καταδικαστικές για τα περισσότερα είδη μικροοργανισμών.

Τα *Acidithiobacillus ferrooxidans* επηρεάζονται από το φως. Έχει παρατηρηθεί ότι η έκθεση καλλιέργειας βακτηρίων στην ηλιακή ακτινοβολία την καθιστά πρακτικά ανενεργή, χωρίς να προκαλεί την καταστροφή της .

Η αντοχή τους στο φως αυξάνει με την αύξηση της συγκέντρωσης του πληθυσμού τους στο θρεπτικό μέσο και την παρουσία τρισθενούς σιδήρου στο διάλυμα.

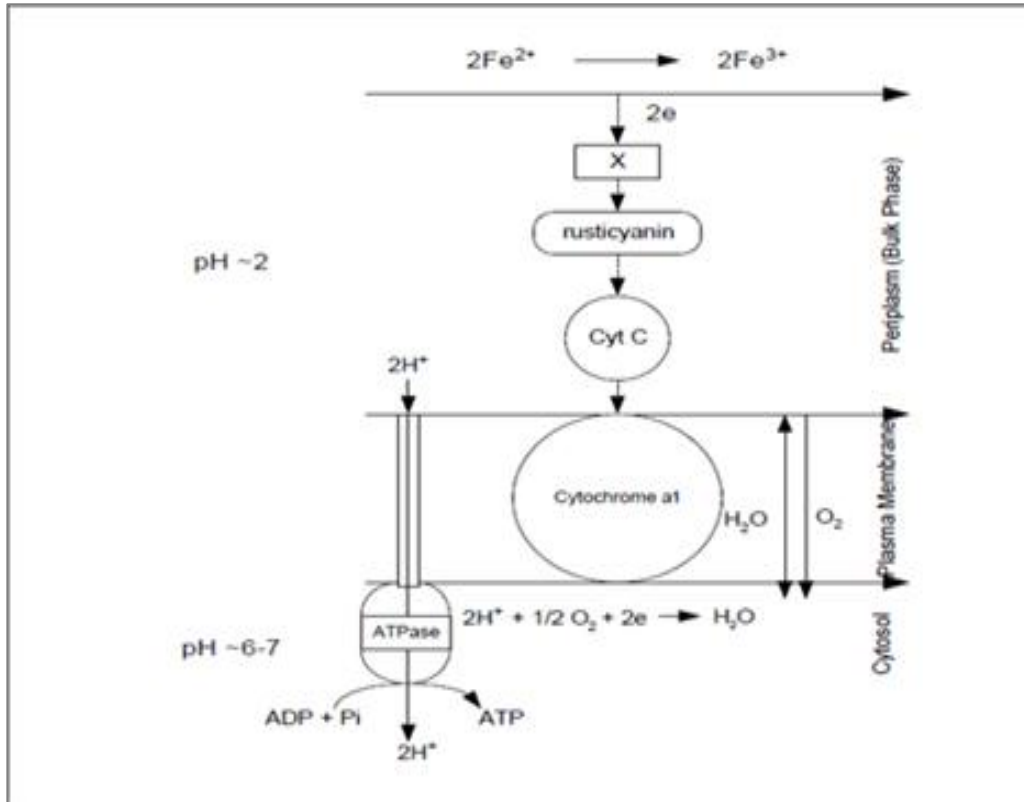
Τα *Acidithiobacillus ferrooxidans* λαμβάνουν την ενέργεια που χρειάζονται για τις δραστηριότητές τους από την οξείδωση του σιδήρου και του θείου. Ο σίδηρος, ο οποίος πρέπει να βρίσκεται σε διασθενή μορφή, οξειδώνεται σε τρισθενή, ενώ το οξειδούμενο θείο μπορεί να έχει την μορφή στοιχειακού θείου, διαλυτών ή αδιάλυτων σουλφιδίων και ιόντων της μορφής $(S_2O_3)^{2-}$ ή $(S_4O_6)^{2-}$.



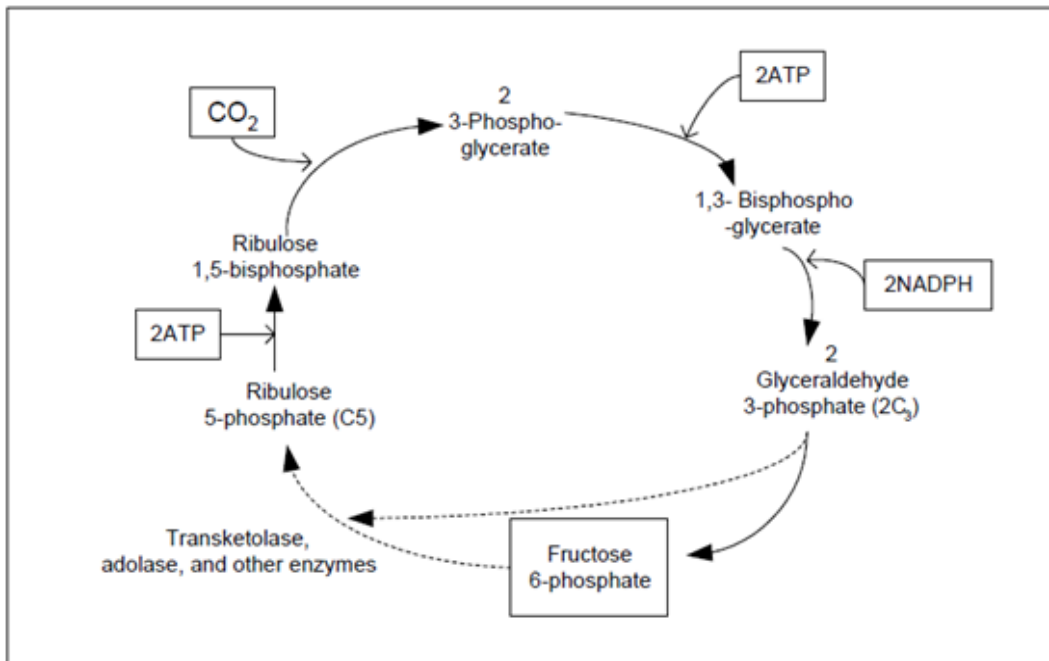
Σχήμα 16: Ο κύκλος του σιδήρου μέσω της μικροβιακής δράσης σε ουδέτερα και όξινα περιβάλλοντα

Η ενέργεια αυτή παράγεται με τη μορφή μορίων ATP (adenosine triphosphate) και χρησιμοποιείται σε μια σειρά διεργασιών μεταβολισμού απαραίτητων για την δημιουργία και την ανάπτυξη των κυττάρων. Τα κυριότερα προϊόντα των παραπάνω διεργασιών είναι πρωτεΐνες, λιπίδια, νουκλεϊκό οξύ και τα υλικά της κυτταρικής μεμβράνης.

Όπως όλοι οι μικροοργανισμοί, τα *Acidithiobacillus ferrooxidans* χρειάζονται για την ανάπτυξή τους και τις διεργασίες μεταβολισμού τους ορισμένα θρεπτικά συστατικά. Τα πιο σημαντικά από αυτά, εκτός του άνθρακα, είναι το νιτρικό αμμώνιο, ο φώσφορος, το μαγνήσιο και θειικά άλατα.



Σχήμα 17: Βιοενεργητική οξείδωση του σιδήρου από τον *Acidithiobacillus ferrooxidans* (από Ehrlich, 1990)



Σχήμα 18: Αφομοίωση του CO₂ από τον *Acidithiobacillus ferrooxidans* (από Hallick, 2001)

Μια άλλη σημαντική παράμετρος για την δράση αυτών των μικροοργανισμών αποτελεί η συγκέντρωση των μετάλλων, τα οποία σε συγκεντρώσεις υψηλότερες των καθορισμένων εί-

ναι τοξικά για τα *Acidithiobacillus ferrooxidans*. Η τοξική τους δράση εξαρτάται από την φυσική κατάσταση των μικροοργανισμών και την χημική μορφή των μετάλλων.

Σύμφωνα με τον Karavaiko, τα διαθέσιμα πειραματικά στοιχεία για την επίδραση των διαφόρων μετάλλων στα *Acidithiobacillus ferrooxidans* παρουσιάζουν μόνο θεωρητικό ενδιαφέρον, καθώς η αντοχή των βακτηρίων σε υψηλές συγκεντρώσεις των μετάλλων μπορεί να αυξηθεί με σταδιακή προσαρμογή τους στις συγκεντρώσεις αυτές. Για παράδειγμα, συγκέντρωση As^{5+} της τάξης των 2.0g/l θεωρείται τοξική για τα *Acidithiobacillus ferrooxidans*. Εν τούτοις, στην βιβλιογραφία αναφέρονται περιπτώσεις στις οποίες τα *Thiobacillus ferrooxidans* έχουν προσαρμοστεί και αναπτύσσονται σε συγκεντρώσεις As^{5+} της τάξης των 20g/l.

Ενδεικτικά αναφέρονται οι μέγιστες συγκεντρώσεις ορισμένων μετάλλων στις οποίες οι *Thiobacillus ferrooxidans* είναι ανθεκτικά:

As^{3+} :1g/l ; Al, Zn, Co : 10g/l, Mn : 4g/l ; Ag, Se, Te : 50-100mg/l ; Mo : 5mg/l ;

U : 0.2mg/l.

Εκτός από τον πρωταγωνιστή της βιοεκχύλισης που είναι ο *Acidithiobacillus ferrooxidans* , υπάρχουν και άλλοι μικροοργανισμοί οι οποίοι έχουν αποδειχθεί εξαιρετικά αποτελεσματικοί και χρήσιμοι στην εκχύλιση θειούχων μεταλλευμάτων, με κυριότερο εξ αυτών τον *Thiobacillus thiooxidans*.

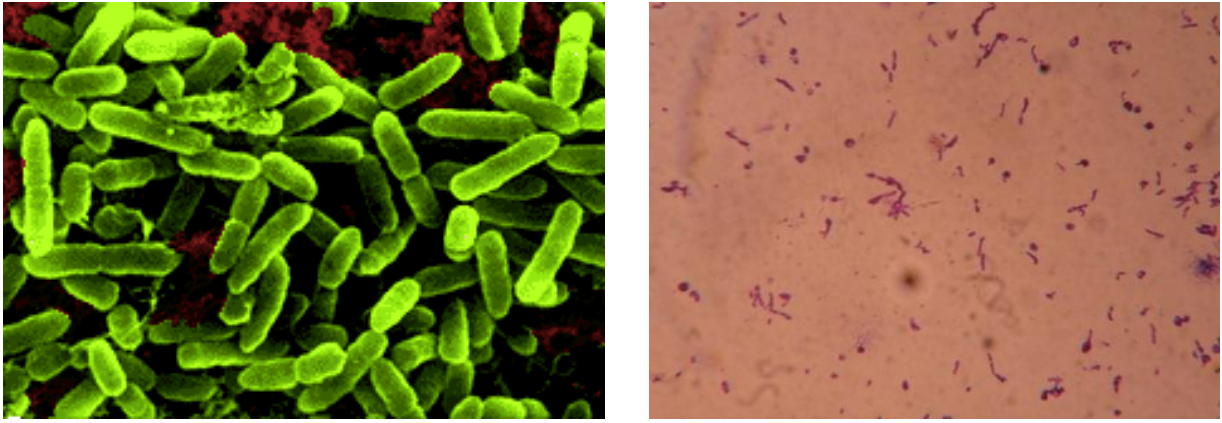
7.3 *Thiobacillus thiooxidans*:

Φυσιολογία

Ανήκουν και αυτά στο γένος των *Thiobacillus sp.*

Είναι ραβδόμορφα βακτήρια, πλάτους 0.5μm και μήκους 1-2μm. Κινούνται με ένα πολικό μαστίγιο και συνήθως απαντώνται ως μεμονωμένα κύτταρα. Είναι αρνητικά κατά Gram, με κυτταρικό τοίχωμα από μουκοπεπτίδια και πολλαπλασιάζονται με σχάση. Αναπτύσσονται σε στοιχειακό θείο και ορισμένες διαλυτές θειούχες ενώσεις.

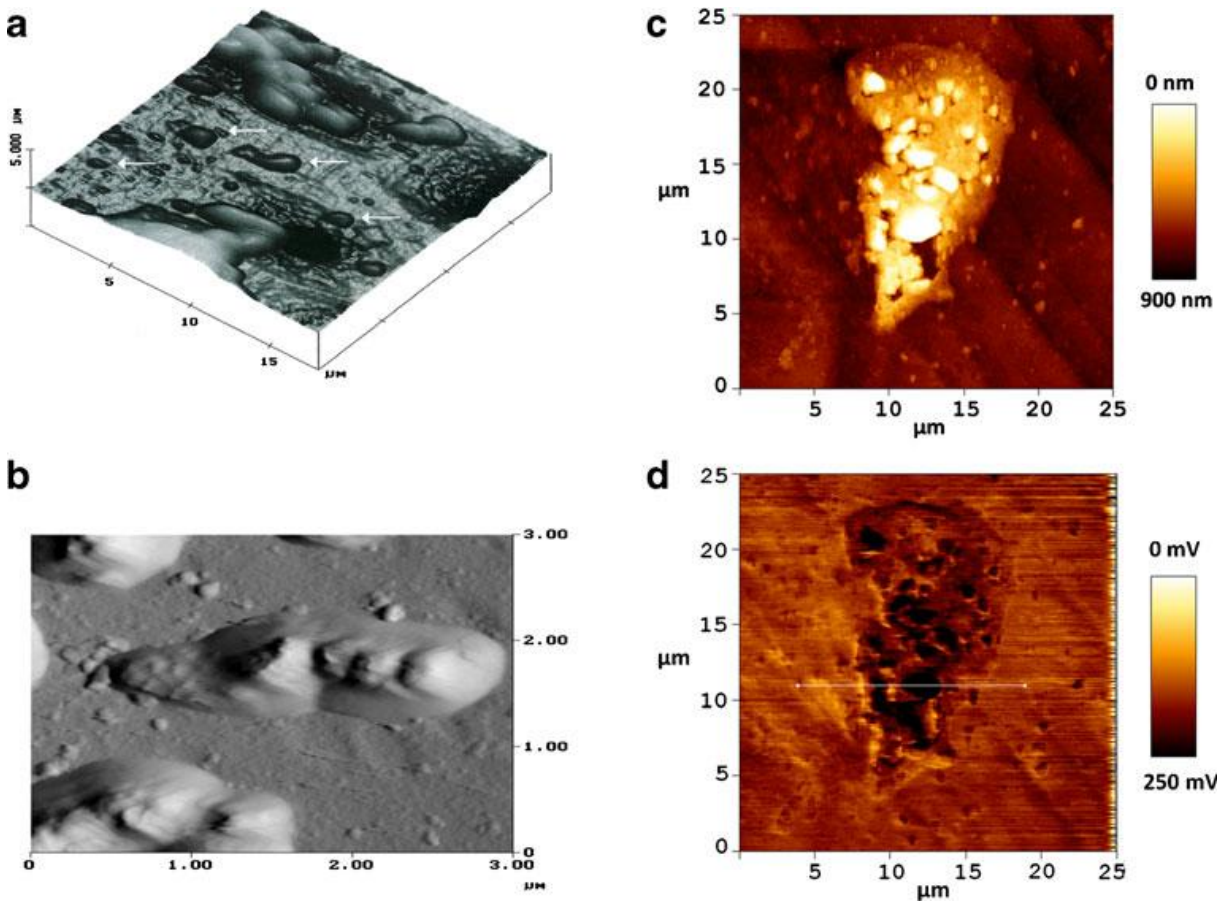
Χαρακτηρίζονται ως οργανισμοί χημειολιθότροφοι, αερόβιοι, μεσόφιλοι, με βέλτιστη θερμοκρασία ανάπτυξης 30°C περίπου και οξύφιλοι με βέλτιστο pH στην περιοχή 2-3.



Εικόνα 14: Εικόνες από SEM βακτηρίου *Acidithiobacillus thiooxidans* και μετά την χρώση κατά gram .

Σε καθαρές καλλιέργειες, οι *Thiobacillus thiooxidans* δεν προσβάλλουν τα συμπυκνώματα σιδηροπυρίτη και χαλκοπυρίτη, ενώ αντίθετα, επηρεάζουν την εκχύλιση θειούχων ορυκτών, όπως καδμίου και ψευδαργύρου, των οποίων η εκχύλιση εξαρτάται από την οξείδωση του στοιχειακού θείου.

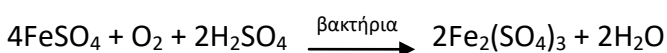
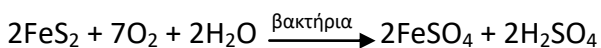
Από πληθώρα επιστημονικών δημοσιεύσεων έχει επιβεβαιωθεί πλέον ότι ο συνδυασμός διαφόρων ειδών βακτηρίων σε μικτές καλλιέργειες, όπως *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Acidithiobacillus thiooxidans*, *Leptospirillum ferrooxidans* κ.α. καθιστούν την εκχύλιση ορισμένων μεταλλευμάτων πολύ πιο αποτελεσματική από ότι οι καθαρές καλλιέργειες του κάθε είδους βακτηρίων χωριστά.



Σχήμα 19: Atomic force microscopy (αριστερά) και AFM– Kelvin probe scans (δεξιά) κυττάρων *A. ferrooxidans* (a) και *L. ferrooxidans* (b–d), προσκολλημένους επιλεκτικά σε επιφανειακές ατέλειες της επιφάνειας του σιδηροπυρίτη (από Mario Vera & Axel Schippers & Wolfgang Sand, 2013)

7.4 Μηχανισμός βιοεκχύλισης

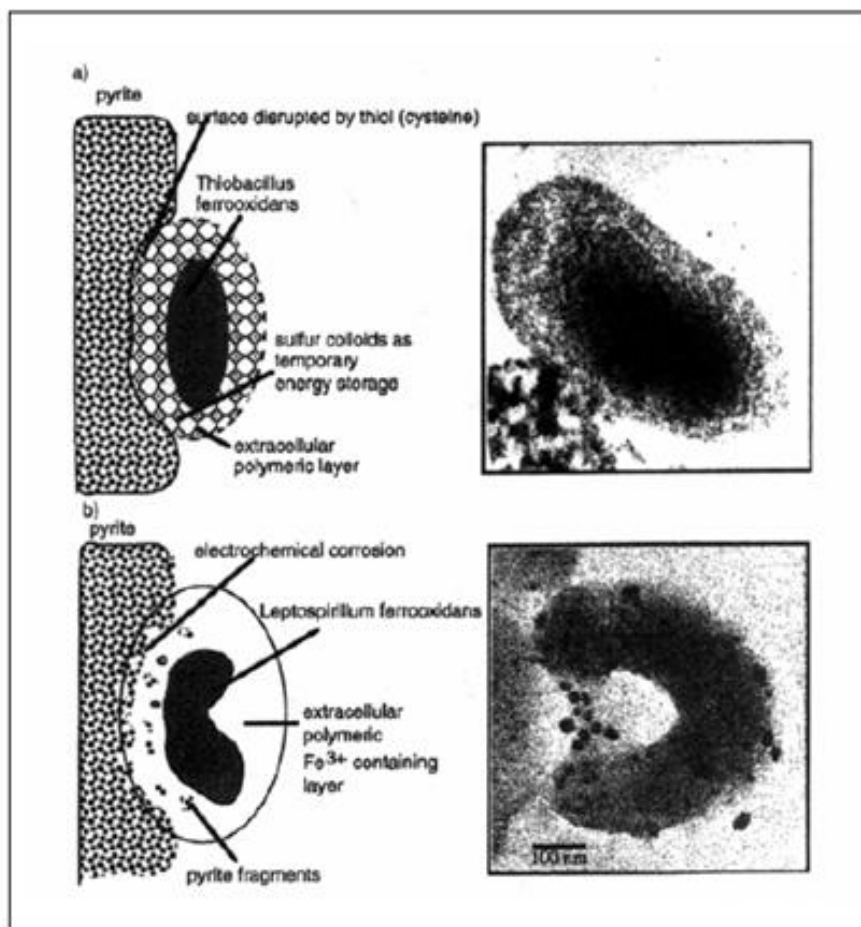
Η οξείδωση του σιδηροπυρίτη, του αρσеноπυρίτη και άλλων μικτών θειούχων μεταλλευμάτων σε υδατικό διάλυμα μπορεί να επιταχυνθεί σε συνθήκες ατμοσφαιρικής πίεσης και θερμοκρασίας περίπου 35 - 40° C παρουσία οξύφιλων μικροοργανισμών που οξειδώνουν το θείο και τον σίδηρο, όπως είναι τα βακτήρια του είδους *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Acidithiobacillus thiooxidans*, *Leptospirillum ferrooxidans* κ.α.



Η πρώτη απόπειρα αποκρυπτογράφησης του μηχανισμού της βιοεκχύλισης και πρότασης μοντέλου εξέλιξης της διεργασίας, έγινε το 1959 από τους Silverman και Lundgren .

Σύμφωνα με αυτό , η βακτηριακή εκχύλιση πραγματοποιείται είτε με άμεσο είτε με έμμεσο μηχανισμό.

Στον **άμεσο μηχανισμό** εκχύλισης, η βακτηριακή μεμβράνη αντιδρά απευθείας με την επιφάνεια των ορυκτών μέσω ενζυματικών μηχανισμών. Προϋπόθεση αποτελεί η άμεση επαφή και προσκόλληση των βακτηρίων στην επιφάνεια του ορυκτού. Η άμεση επαφή των βακτηρίων με την επιφάνεια των εν αιωρήσει σωματιδίων των ορυκτών , συμβαίνει σε σύντομο χρονικό διάστημα που διαρκεί από μερικά λεπτά και σε ορισμένες περιπτώσεις φθάνει τις ώρες . Τα κύτταρα προτιμούν ως θέσεις πρόσδεσης τις ανωμαλίες της επιφανειακής δομής των ορυκτών. (Brandl 2001)



Εικόνα 15: Εκχύλιση με επαφή κατά την διάρκεια της οποίας επιδρά ενεργητικά στην διεπιφάνεια του FeS_2 δημιουργώντας ένα υμένα εξωκυτταρικών πολυμερών ουσιών α) *Ac. ferrooxidans*, β) *L. ferrooxidans* (Tributsch, 2001)

Στον έμμεσο μηχανισμό, τα ιόντα του τρισθενούς σιδήρου (Fe^{3+}), τα οποία παράγονται από την μικροβιακή οξείδωση των ενώσεων του δισθενούς σιδήρου (Fe^{2+}) που περιέχονται στα ορυκτά, μεσολαβούν οξειδώνοντας τα αναγμένα μεταλλικά ιόντα .

Ο τρισθενής σίδηρος (Fe^{3+}) είναι ένα οξειδωτικό μέσον, το οποίο μπορεί να οξειδώνει τα θειούχα μεταλλεύματα και στην συνέχεια να ανάγεται χημικά σε δισθενή σίδηρο (Fe^{2+})

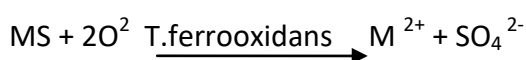
Ο δισθενής σίδηρος (Fe^{2+}) αντίστοιχα μπορεί να οξειδώνεται μέσω της μικροβιακής δράσης πάλι σε τρισθενή (Fe^{3+}) Σ' αυτήν την περίπτωση ενέχει ρόλο φορέα ηλεκτρονίων και δεν απαιτείται φυσική επαφή για την οξείδωση του σιδήρου (Brandl, 2001).

Ο μηχανισμός άμεσης και έμμεσης οξείδωσης για την οξείδωση των θειούχων μεταλλευμάτων περιγράφεται από μια σειρά χημικών εξισώσεων. Αναλυτική περιγραφή των δύο μηχανισμών, η οποία δεν αποτελεί αντικείμενο της παρούσας εργασίας περιέχεται σε εργασίες διαφόρων ερευνητών (Tuoninen,1990; Haddadin et al.,1995; Nemati et al., 1998).

Η συνοπτική περιγραφή των μηχανισμών που δίνεται στην συνέχεια παρέχει μια εικόνα της εξέλιξης της διεργασίας .

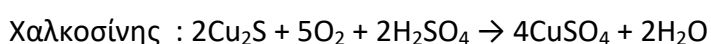
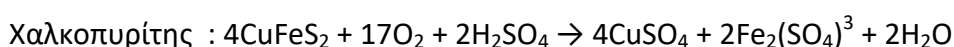
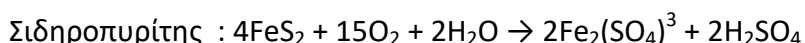
Άμεσος μηχανισμός :

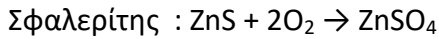
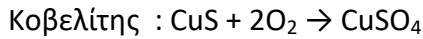
Σε αυτή την διαδικασία, οι θειούχες ενώσεις των μετάλλων μπορούν να οξειδωθούν απευθείας από τον *T. Ferrooxidans* στα αντίστοιχα ευδιάλυτα θειϊκά άλατα των μετάλλων σύμφωνα με την χημική εξίσωση 2.1.



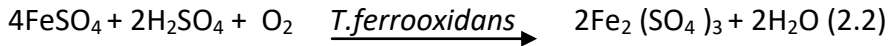
Επειδή οι θειούχες ενώσεις είναι δυσδιάλυτες γενικά σε υδατικά διαλύματα ενώ αντίθετα τα θειϊκά άλατα είναι ευδιάλυτα , μέσω αυτής της αντίδρασης καθίσταται εφικτή η μετατροπή μιας στερεής φάσης σε υγρή, από την οποία είναι δυνατή , με περαιτέρω επεξεργασία, η ανάκτηση του μεταλλικού ιόντος. Από θεωρητική άποψη η διαδικασία αυτή μπορεί να συνεχίζεται έως ότου το μεταλλικό υπόστρωμα (MS) εξαντληθεί μετατρέπόμενο πλήρως σε προϊόν (MSO_4)

Χαρακτηριστικά παραδείγματα άμεσου μηχανισμού διαλυτοποίησης θειούχων ορυκτών περιγράφονται από τις ακόλουθες χημικές εξισώσεις :



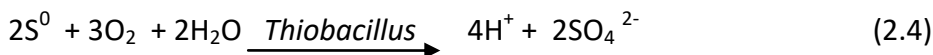


Έμμεσος μηχανισμός

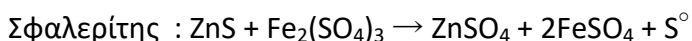
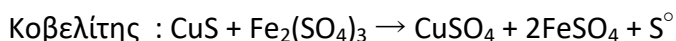
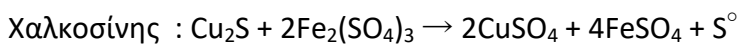
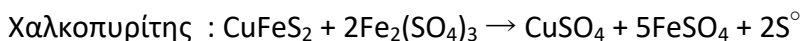


Ο έμμεσος μηχανισμός αντιπροσωπεύεται από την οξείδωση των θειούχων ορυκτών από τα ιόντα του τρισθενούς σιδήρου. Η αντίδραση Reaction (2.2) πραγματοποιείται υπό την επίδραση των *Thiobacillus*, ενώ η αντίδραση (2.3), είναι καθαρά χημική.

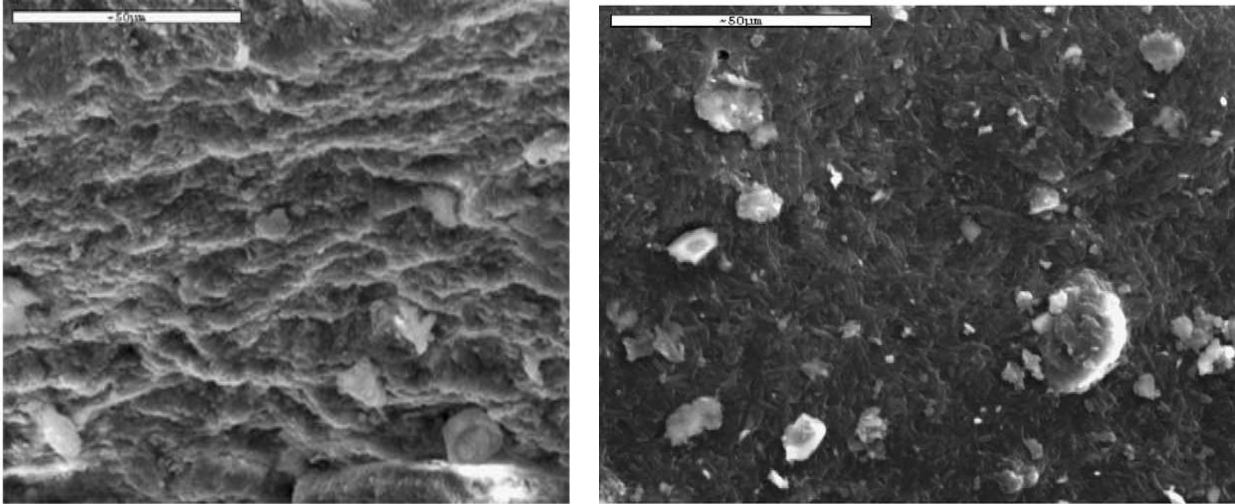
Η οξείδωση του στοιχειακού θείου (σύμφωνα με την αντίδραση (2.4) επίσης πραγματοποιείται με την βοήθεια των *Thiobacillus*.



Επομένως, η διαλυτοποίηση των μετάλλων είναι μια κυκλική διαδικασία μεταξύ των αντιδράσεων 2,2 και 2.3 ενώ ο σχηματισμός ιόντων H^+ , κατά την διάρκεια της οξείδωσης του θείου (2.4) ενισχύει την συνολική αποτελεσματικότητα της διεργασίας. Η διεργασία της χημικής οξείδωσης αποδίδεται από τις ακόλουθες εξισώσεις :



Παρά την εκτεταμένη έρευνα, η οποία έχει διεξαχθεί στο πεδίο της διαλεύκανσης του μηχανισμού οξείδωσης, οι ερευνητικές προσπάθειες συνεχίζονται εστιάζοντας στην ανάλυση των προϊόντων αποδόμησης τα οποία παράγονται κατά την διάρκεια της βιοεκχύλισης και στην ανάλυση των εξωκυτταρικών πολυμερών ουσιών.



Εικόνα 16: α) Φωτογραφίες από Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (SEM) από *Bacillus* sp (ATS-1) α) πριν την βιοεκχύλιση β) μετά την φόρτιση με Cu (II).

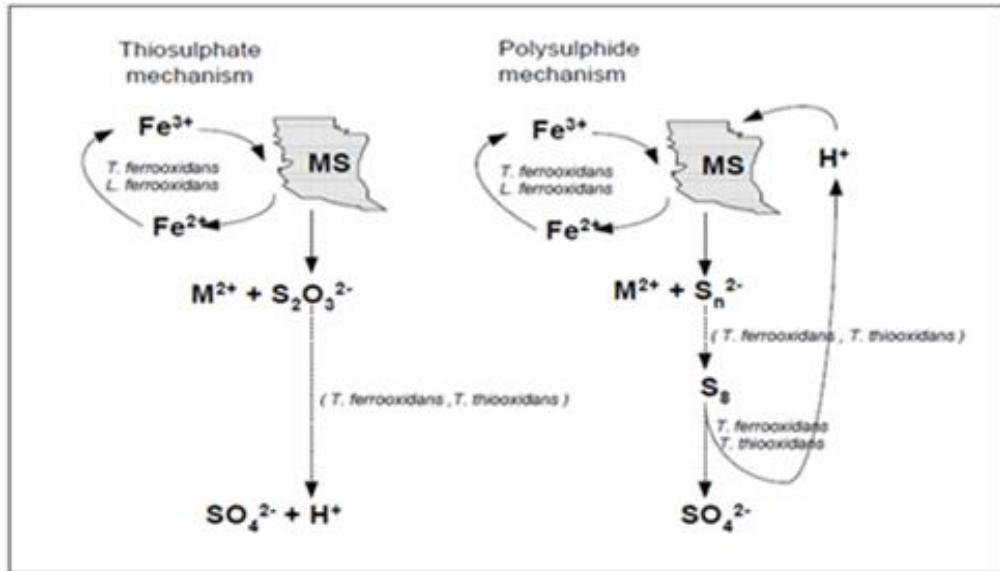
Πρόσφατες έρευνες προτείνουν δύο έμμεσους μηχανισμούς εκεί όπου δεν υπάρχουν αποδείξεις για μια άμεση διεργασία ενζυμικά διαμεσολαβούμενη (Schippers και Sand, 1999; Sand et al, 2001)

α) Ο μηχανισμός των θειοθειικών ενώσεων και β) ο μηχανισμός του σχηματισμού πολυσουλφιδίων.

Θειοθειϊκές ενώσεις και πολυσουλφίδια έχουν ανιχνευθεί κατά την διάρκεια της οξείδωσης του γαληνίτη, του σφαλερίτη, του χαλκοπυρίτη, της κίτρινης και κόκκινης σανδαράχης.

Ο ένας μηχανισμός βασίζεται στην οξειδωτική επίθεση των ιόντων του τρισθενούς σιδήρου (Fe^{3+}) στα αδιάλυτα σε οξέα θειούχα ορυκτά FeS_2 , MoS_2 , και WS_2 , σχηματίζοντας ως ενδιάμεσα προϊόντα θειοθειϊκές ενώσεις.

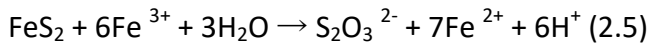
Ο άλλος μηχανισμός πραγματεύεται την διαλυτοποίηση των μετάλλων μέσω της προσβολής από τα ιόντα του τρισθενούς σιδήρου ή/και από τα πρωτόνια, οπότε οι κατά κύριο λόγο σχηματιζόμενες ενδιάμεσες ενώσεις είναι τα πολυσουλφίδια και ο στοιχειακός σίδηρος (σχ 2.3).



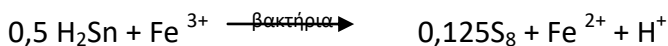
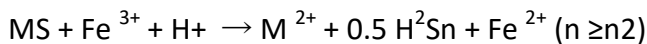
Σχήμα 20: Δύο έμμεσοι μηχανισμοί α) θειοθειικά β) πολυσουλφίδια

Οι δύο μηχανισμοί συνοψίζονται στις παρακάτω δύο χημικές εξισώσεις (Schippers και Sand,1999; Sand et al, 2001):

Μηχανισμός θειοθειικών (για FeS_2 , MoS_2 , WS_2):



Μηχανισμός πολυσουλφιδίων (για ZnS , $CuFeS_2$, PbS):



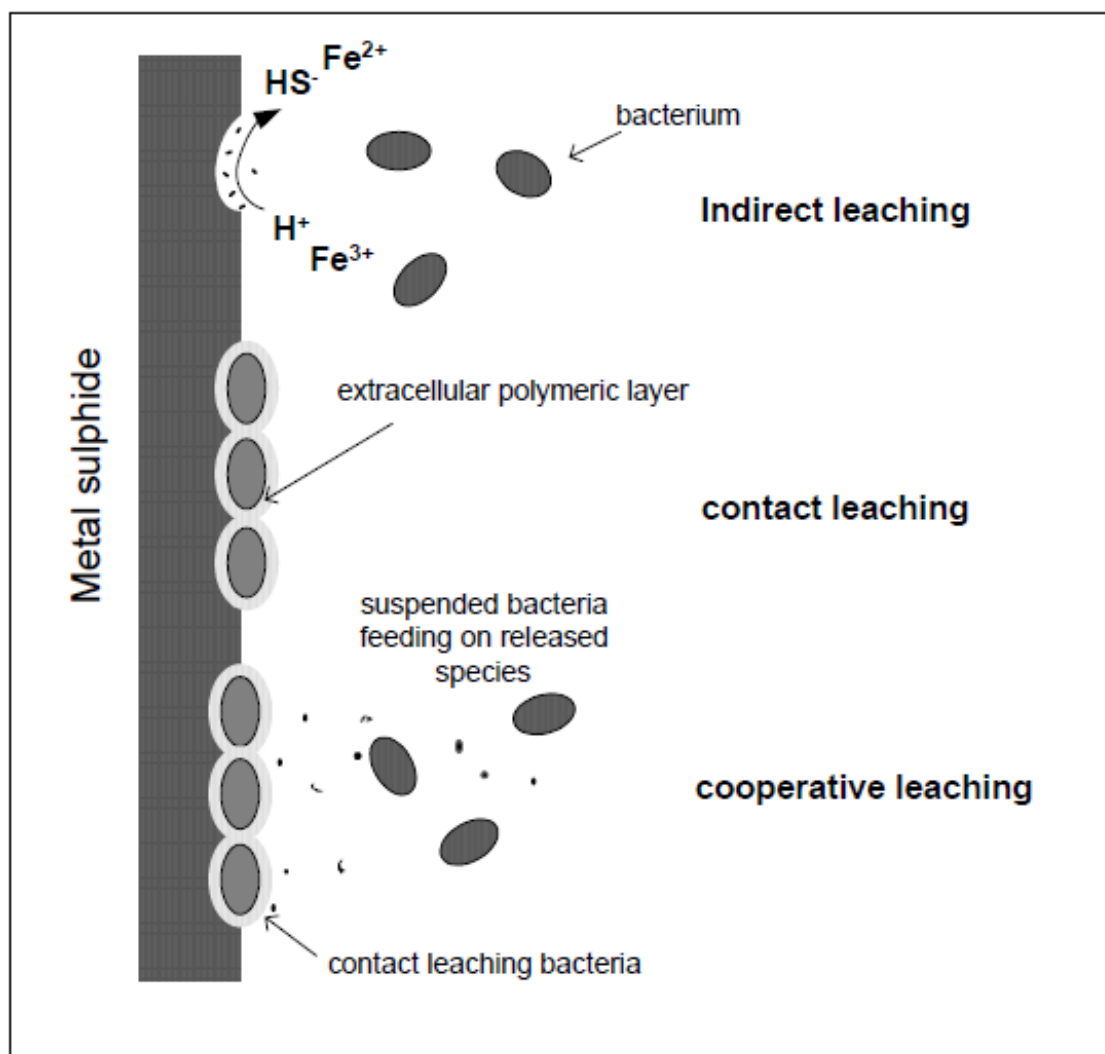
Τα κύρια χαρακτηριστικά της υπόθεσης εργασίας των δύο αυτών μηχανισμών είναι ότι, τα ιόντα του τρισθενούς σιδήρου ή/και τα πρωτόνια είναι οι μόνοι χημικοί παράγοντες οι οποίοι εμπλέκονται στην διαλυτοποίηση των θειούχων ορυκτών.

Οι μικροοργανισμοί λειτουργούν ως μέσο αναγέννησης των ιόντων του τρισθενούς σιδήρου ή/και των πρωτονίων, τα οποία ιόντα, ο σιδηροπυρίτης (FeS_2) συγκεντρώνει στην συνέχεια στην διεπιφάνεια μεταξύ επιφάνειας θειούχων/νερού ή επιφάνειας θειούχου/κυττάρου βακτηρίων, με στόχο την εντατικοποίηση και την επιτάχυνση της διεργασίας της εκχύλισης των μετάλλων (Sand et al, 2001).

Σ' αυτό το μοντέλο διεργασίας, εμπλέκονται τρία κυρίως τα είδη μικροοργανισμών: *T. ferrooxidans*, *T. thiooxidans* και *L. ferrooxidans*.

Ο παράγοντας ο οποίος έχει καθοριστικό ρόλο στην επιτυχή έκβαση της βιοεκχύλισης είναι ο σχηματισμός στοιβάδας εξοπολυμερών, η οποία περιβάλλει το κύτταρο και στην οποία πραγματοποιούνται οι χημικές διεργασίες (Sand et al, 2001).

Ενας άλλος μηχανισμός, ο οποίος έχει προταθεί επίσης, εμπλέκει τρεις ταυτόχρονες εκδοχές της βακτηριακής εκχύλισης που περιλαμβάνουν την εξ επαφής εκχύλιση, την έμμεση εκχύλιση και την συνεργατική –συνδυαστική εκχύλιση (Tributsch, 2001)



Σχήμα 21: Σχηματική αναπαράσταση έμμεσης, εξ επαφής και συνεργατικής βιοεκχύλισης θειούχων ορυκτών (Tributsch, 2001)

7.5 Παράγοντες που επηρεάζουν την βιοεκχύλιση

Η απόδοσή της βιοεκχύλισης εξαρτάται από μια σειρά παράγοντες όπως είναι:

- η οξύτητα του διαλύματος
- η παρουσία ιόντων (αρσενικού, αντιμονίου, καδμίου, μολύβδου,

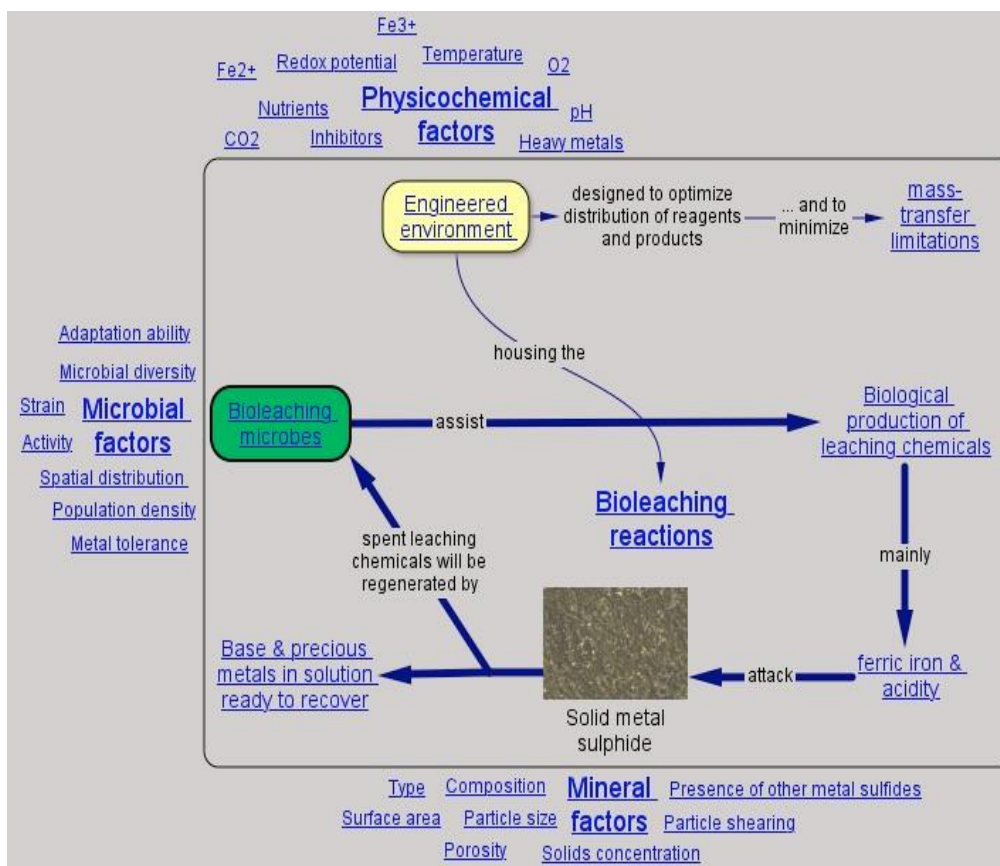
υδραργύρου και μολυβδαινίου) σε συγκεντρώσεις που αποτελούν τοξικό περιβάλλον για τα βακτήρια

- ο ρυθμός ανάπτυξης των βακτηρίων που, συνήθως, είναι χαμηλός
- η διακύμανση της θερμοκρασίας, ιδιαίτερα κατά την εκχύλιση σε σωρούς

Πίνακας 2: Παράγοντες που επηρεάζουν τη βιοεκχύλιση

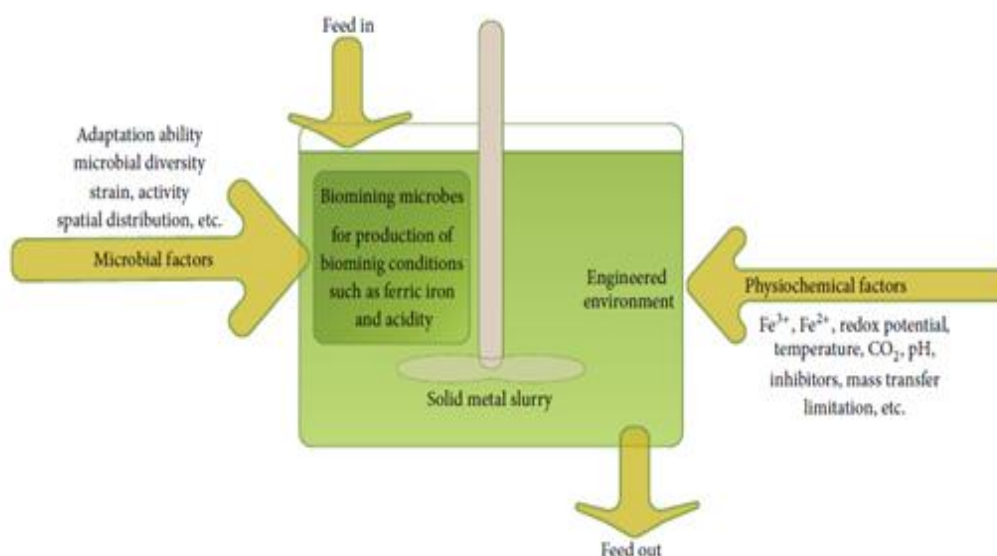
ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ	Παράμετροι	
Φυσικοχημικές παράμετροι βιο-εκχυλιστικού περιβάλλοντος	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Θερμοκρασία ➤ pH ➤ Δυναμικό οξειδοαναγωγής ➤ Περιεκτικότητα και διαθεσιμότητα οξυγόνου ➤ Περιεκτικότητα διοξειδίου του άνθρακα ➤ Μεταφορά μάζας 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Διαθεσιμότητα θρεπτικών μέσων ➤ Συγκέντρωση σιδήρου ➤ Φως ➤ Πίεση ➤ Επιφανειακή τάση ➤ Παρουσία ανασταλτικών ουσιών
Μικροβιολογικές παράμετροι βιο-εκχυλιστικού μέσου	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Μικροβιακή ποικιλότητα ➤ Πληθυσμιακή ποικιλότητα ➤ Χωρική κατανομή μικροοργανισμών 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Αντοχή σε μεταλλικές συγκεντρώσεις ➤ Ικανότητα προσαρμογής των μικροοργανισμών
Ιδιότητες των ορυκτών προς εκχύλιση	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Ορυκτολογικός τύπος ➤ Ορυκτολογική σύσταση ➤ Διασπορά ορυκτών ➤ Μέγεθος κόκκου ➤ Εμβαδόν επιφανείας 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Πορώδες ➤ Υδροφοβισμός ➤ Γαλβανικές αντιδράσεις ➤ Σχηματισμός δευτερευόντων ορυκτών
Επεξεργασία	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Τύπος εκχύλισης (επί τόπου, σε σωρούς ή σε αντιδραστήρες) 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Πυκνότητα πολφού ➤ Ταχύτητα ανάδευσης ➤ Γεωμετρία σωρών

Στο ακόλουθο διάγραμμα δίνεται σχηματική παράσταση της αλληλεπίδρασης και αλληλεξάρτησης μιας σειράς παραγόντων, στην διαδικασία της βιοεκχύλισης.



Σχήμα 22: σχηματική παράσταση της αλληλεπίδρασης και αλληλεξάρτησης μιας σειράς παραγόντων, στην διαδικασία της βιοεκχύλισης

Στο ακόλουθο σχήμα εστιάζεται στους παράγοντες που επηρεάζουν την εξέλιξη της αντίδρασης σε βιο-αντιδραστήρες.



Σχήμα 23: Σχηματική παράσταση παραγόντων που επηρεάζουν την βιοεκχύλιση σε αναδεδυόμενους βιο αντιδραστήρες

Επειδή ένα σημαντικό μειονέκτημα της βιοεκχύλισης, είναι οι χαμηλές ταχύτητες εξέλιξης της διεργασίας, ένα σημαντικό μέρος των ερευνητικών προσπαθειών έχει αφιερωθεί στην βελτίωση της κινητικής της .

Στα πλαίσια αυτών των προσπαθειών εξετάζονται διαφορετικά μέσα και τεχνικές όπως η χρήση επιφανειοδραστικών αντιδραστηρίων (surfactants), η χρήση καταλυτών για την οξείδωση όπως ιόντα αργύρου, αλουμινίου κλπ., η απομόνωση και χρήση στελεχών ανθεκτικών σε συγκεντρώσεις τοξικών μετάλλων και υψηλές θερμοκρασίες, τεχνικές βελτίωσης της μεταφοράς των θρεπτικών συστατικών, του αέρα και του διοξειδίου του άνθρακα σε αντιδραστήρες ή σωρούς εκχύλισης.

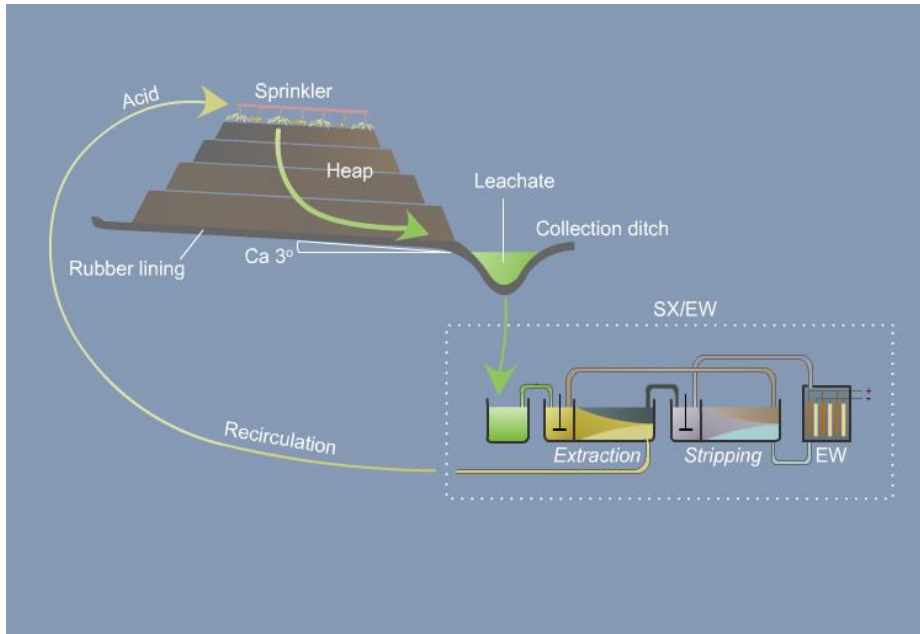
Οι ερευνητικές προσπάθειες έχουν αποδώσει καρπούς με συνέπεια την σημαντική επέκταση των βιοτεχνολογικών εφαρμογών στην επεξεργασία διαφόρων ειδών μεταλλευμάτων, την παραγωγή ανθεκτικών στελεχών σε υψηλές συγκεντρώσεις μετάλλων και σε ακραία περιβάλλοντα θερμοκρασιών μέθοδο με αποτέλεσμα τη διεύρυνση της εφαρμογής της.

Πίνακας 3: Είδη βακτηρίων τα οποία έχουν χρησιμοποιηθεί στην βιο-εκχύλιση

Είδος/Γενος	Φυσιολογία	Αναφορά
(i) Mesophilic (30 °C) consortium		
<i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i> ^T	Autotrophic Fe ²⁺ /S-oxidizer, Fe ³⁺ -reducer	Temple & Colmer (1951)
<i>At. ferrooxidans</i> -like (strain NO37)	Autotrophic Fe ²⁺ /S-oxidizer, Fe ³⁺ -reducer	Johnson <i>et al.</i> (2001a)
<i>Leptospirillum ferrooxidans</i> (strain CF12)	Autotrophic Fe ²⁺ -oxidizer	Coram & Rawlings (2002)
β-Proteobacterium isolate PSTR	(Autotrophic Fe ²⁺ -oxidizer)	Hallberg <i>et al.</i> (2006)
' <i>Ferrimicrobium acidiphilum</i> ' (proposed type strain)	Heterotrophic Fe ²⁺ -oxidizer, Fe ³⁺ -reducer	Johnson <i>et al.</i> (2001b)
Gram-positive iron-oxidizing isolate SLC66	Heterotrophic Fe ²⁺ -oxidizer	Johnson <i>et al.</i> (2001b)
' <i>Sulfobacillus montserratensis</i> ' (strain L15)	Mixotrophic Fe ²⁺ /S-oxidizer, Fe ³⁺ -reducer	Yahya & Johnson (2002)
<i>Thiomonas intermedia</i> (strain WJ68)	Mixotrophic Fe ²⁺ /S-oxidizer	Battaglia-Brunet <i>et al.</i> (2006)
<i>Acidithiobacillus thiooxidans</i> ^T	Autotrophic S-oxidizer	Waksman & Joffe (1921)
<i>Acidiphilium cryptum</i> -like (strain SJH)	Heterotrophic Fe ³⁺ -reducer	Hallberg & Johnson (2001)
' <i>Acidocella aromatica</i> ' (strain PFBC)	Heterotrophic Fe ³⁺ -reducer	Hallberg <i>et al.</i> (1999)
(ii) Moderately thermophilic (45 °C) consortium		
<i>Leptospirillum ferriphilum</i> (strain MT6)	Autotrophic Fe ²⁺ -oxidizer	Okibe <i>et al.</i> (2003)
<i>Acidimicrobium ferrooxidans</i> (strain TH3)	Mixotrophic Fe ²⁺ -oxidizer, Fe ³⁺ -reducer	Clark & Norris (1996)
<i>Ferroplasma acidiphilum</i> (strain MT17)	Heterotrophic Fe ²⁺ -oxidizer, Fe ³⁺ -reducer	Okibe <i>et al.</i> (2003)
<i>Actinobacterium</i> isolate Y005	Heterotrophic Fe ²⁺ -oxidizer, Fe ³⁺ -reducer	Johnson <i>et al.</i> (2003)
<i>Sulfobacillus thermosulfidooxidans</i> ^T	Mixotrophic Fe ²⁺ /S-oxidizer, Fe ³⁺ -reducer	Tourova <i>et al.</i> (1994)
<i>Sulfobacillus acidophilus</i> (strain YTF1)	Mixotrophic Fe ²⁺ /S-oxidizer, Fe ³⁺ -reducer	Norris <i>et al.</i> (1996)
<i>Sulfobacillus</i> isolate BRGM2	(Mixotrophic) Fe ²⁺ /S-oxidizer	D. B. Johnson and others, unpublished
Firmicute isolate G1	(Mixotrophic Fe ²⁺ -oxidizer)	D. B. Johnson and others, unpublished
<i>Acidithiobacillus caldus</i> ^T	(Mixotrophic) S-oxidizer	Hallberg & Lindström (1994)
<i>Acidicaldus organivorans</i> ^{T*}	Heterotrophic S-oxidizer, Fe ³⁺ -reducer	Johnson <i>et al.</i> (2006)
<i>Alicyclobacillus</i> isolate Y004	Heterotrophic Fe ³⁺ -reducer	Johnson <i>et al.</i> (2003)

Η βιοεκχύλιση μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε σε βιο-αντιδραστήρες (συνήθως μεταλλεύματα χρυσού) είτε σε σωρούς (heap leaching) .

Ηδη η βιοεκχύλιση εφαρμόζεται βιομηχανικά στην επεξεργασία μεταλλευμάτων χαλκού και δυσκατέργαστων μεταλλευμάτων χρυσού.



Σχήμα 24: Σχηματική παράσταση της βιο- εκχύλισης σε σωρούς



Εικόνα 17: Μεταλλείο χαλκού Escondida, Χιλή (βιοεκχύλιση σε σωρούς)

Πίνακας 4: Μεταλλεία με παραγωγή χαλκού με βιοεχύλιση

Operation	Start	Major Owner	Country	Deposit type	OP/UG	Material mined per day, kt ^{*est}	C1 Copper Cash Cost, USD/lb	Fine Copper Produced, Kt	Mine Reserves, Bt	Mine Reserve Cu Grade, %	Mine Life, years
1	Escondida	BHP Billiton	Chile	Cu-Mo Porphyry	OP	1,300	1.07	1,140	26.2	0.52	54
2	Collahuasi	Anglo, Glencore	Chile	Cu-Mo Porphyry	OP	705	1.42	470.4	3.25	0.8	70
3	El Teniente	CODELCO	Chile	Cu-Mo Porphyry	UG	137	1.15	452.1	1.67	0.93	50
4	KGHM Operations	KGHM	Poland	Stratabound	UG	88*	1.82	420.4	1.15	1.52	45
5	Los Bronces	Anglo American	Chile	Cu-Mo Porphyry	OP	397*	0.9	404.5	2.06	0.51	35
6	Los Pelambres	Antofagasta	Chile	Cu-Mo Porphyry	OP	400	1.18	391.3	1.49	0.62	24
7	Morenci	Morenci	USA	Cu-Mo Porphyry	OP	816	N/A	368.8	9.7	0.25	23
8	Antamina	BHP, Glencore	Peru	Skarn	OP	532*	N/A	345	0.65	0.94	13
9	Chuquibambilla	CODELCO	Chile	Cu-Mo Porphyry	OP	N/A	0.95*	340.4	0.9	0.83	40
10	Radomiro Tomic	CODELCO	Chile	Cu Porphyry	OP	N/A	1.27*	327.3	2.06	0.47	40



Εικόνα 18: Βιοεχύλιση σε αντιδραστήρες (πηγή BioMinE)

Ενδεικτικά αναφέρονται τα μεγαλύτερα μεταλλεία παραγωγής χρυσού με βιοεχύλιση.

Πίνακας 5: Μεγαλύτερα μεταλλεία παραγωγής χρυσού με βιοεκχύλιση

Εργοστάσιο	Εναρξη	Τεχνολογία	Δυναμικότητα
Fairview, South Africa	1986	Αντιδραστήρες	35 τόνοι συμπ.χρυσού/ημέρα
Sao Bento, Brazil	1990	Αντιδραστήρες	150 τόνοι συμπ.χρυσού/ημέρα
Harbour Lights, Australia	1992	Αντιδραστήρες	40 τόνοι συμπ.χρυσού/ημέρα
Wiluna, Australia	1993	Αντιδραστήρες	115 τόνοι συμπ.χρυσού/ημέρα
Ashanti, Ghana	1994	Αντιδραστήρες	1,000 τόνοι συμπ.χρυσού/ημέρα
Youanmi, Australia	1994	Αντιδραστήρες	120 τόνοι συμπ.χρυσού/ημέρα
Sansu, Ghana	1994	Αντιδραστήρες	1,000 τόνοι συμπ.χρυσού/ημέρα
Tamboraque, Peru	1999	Αντιδραστήρες	260,000 τόνοι συμπ.χρυσού/ημέρα
Mount Leyshon, Australia	1992	Εκχύλιση σε σωρούς	1,370 τόνοι συμπ.χρυσού/ημέρα
Newmont-Carlin, USA	1995	Εκχύλιση σε σωρούς	10,000 τόνοι συμπ.χρυσού/ημέρα
Agnes, South Africa	2003	Εκχύλιση σε σωρούς	50 τόνοι συμπ.χρυσού/ημέρα

7.6 ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ-ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΒΙΟΕΚΧΥΛΙΣΗΣ

Τα βασικά πλεονεκτήματα της βιοεκχύλισης είναι ότι :

- Η βιοεκχύλιση εξασφαλίζει την δυνατότητα οικονομικής αξιοποίησης μεταλλευμάτων χαμηλής περιεκτικότητας καθώς και απορριμμάτων, τα οποία δεν είναι δυνατόν να εκμεταλλευθούν με τις συμβατικές μεθόδους κατεργασία τους. Είναι χαρακτηριστική η περίπτωση των χαλκούχων μεταλλευμάτων, στα οποία η οριακή περιεκτικότητα

χαλκού για βακτηριακή εκχύλιση είναι μικρότερη από 0.3%, και φθάνει στο περίπου 0.15%.

- Η βιολογική εκχύλιση έχει χαμηλότερες ενεργειακές απαιτήσεις από τις συμβατικές μεθόδους. Η θερμοκρασία λειτουργίας στις περισσότερες περιπτώσεις είναι αυτή του περιβάλλοντος.
- Από περιβαλλοντική άποψη η βακτηριακή είναι ακίνδυνη. Δεν υπάρχουν θειώδεις εκπομπές ή άλλοι αέριοι ρύποι και τα παραγόμενα απορρίμματα είτε σε υγρή είτε σε στερεά μορφή βρίσκονται σε ελεγχόμενη μορφή.
- Η βακτηριακή κατεργασία έχει χαμηλό κόστος εγκατάστασης και λειτουργίας. Για παράδειγμα ο χαλκός μπορεί να παραχθεί από στείρα εκμετάλλευσης με το 1/3-1/2 του κόστους της συμβατικής επεξεργασίας με τήξη των θειούχων συμπυκνωμάτων.

Τα κύρια μειονεκτήματα των βιοτεχνολογικών μεθόδων είναι :

- Χαμηλές ταχύτητες αντίδρασης σε σύγκριση με μεθόδους εξαγωγής μετάλλων σε υψηλή θερμοκρασία και πίεση με χρήση ισχυρών οξέων και οξειδωτικών ή αναγωγικών μέσων.
- Έλλειψη εκλεκτικότητας.
- Δύσκολη προσαρμογή σε ακραίες συνθήκες, τυπικές των βιομηχανικών κατεργασιών, όπως είναι οι υψηλές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων, θερμοκρασίες, πιέσεις, διατηρήσεις ανάδευσης.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Το τεχνικό μέρος της εργασίας περιλαμβάνει την δειγματοληψία, την προετοιμασία και τον χαρακτηρισμό των δειγμάτων, την προετοιμασία των υποδομών για την βιο-εκχύλιση, την διεξαγωγή πειραμάτων βιο-εκχύλισης.

ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ

Η προκαταρκτική δειγματοληψία ξεκίνησε από τους σωρούς μεταλλεύματος και απορριμμάτων εξόρυξης στο όρυγμα του μεταλλείου Αγ. Φιλίππου και στη γύρω περιοχή. Συγκεκριμένα, ελήφθησαν τα δείγματα με αριθμούς: **N°1, N°2, N°3** και **N°13, N°14, N°15**.

Το **N°1** δείγμα ελήφθη από το όρυγμα του Αγ.Φιλίππου, όπως και το δείγμα **N°2**, το οποίο αναμένεται να είναι πλούσιο σε Pb.

Το δείγμα **N°3** ελήφθη από τα μάζα εξόρυξης.

Το δείγμα **N°13** ελήφθη από την είσοδο της στοάς του μεταλλείου.

Το δείγμα **N°14** στη συνέχεια ελήφθη από άλλο σημείο των απορριμμάτων εξόρυξης, ενώ το **N°15** από τα απορρίμματα εξόρυξης ΒΑ του ορύγματος.

Φωτογραφίες Θέσεων Δειγματοληψίας

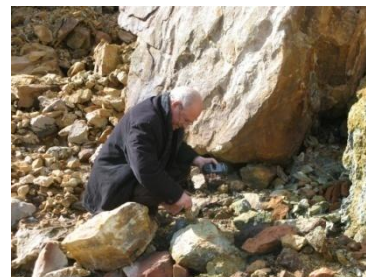
Θέση N° 1



Θέση N° 2



Θέση N° 3



Θέση N° 13



Θέση N° 14



Θέση N° 15



Φωτογραφίες Θέσεων Δειγματοληψίας

Θέση Ν° 4



Θέση Ν° 5



Θέση Ν° 6



Θέση Ν° 7



Θέση Ν° 8



Θέση Ν° 9



Θέση Ν° 10



Θέση Ν° 11



Θέση Ν° 12



Η προκαταρκτική δειγματοληψία συνεχίσθηκε με επίσκεψη στην περιοχή του εγκαταλελειμμένου εργοστασίου εμπλουτισμού.

Συγκεκριμένα, από τη λίμνη βόρεια του σπαστήρα στο εργοστάσιο εμπλουτισμού, ελήφθη το δείγμα Ν° 4.

Ακολούθως, από την κάτω λίμνη ελήφθη το δείγμα Ν° 5.

Στο πρανές των αποθεμάτων, ακριβώς κάτω από τον σπαστήρα, ελήφθη το δείγμα Ν° 6 (μεταλλοφόρο).

Το δείγμα **N° 7** ελήφθη από το σωρό αποθεμάτων του εργοστασίου, μέσα σε αυτό.

Στη συνέχεια ελήφθη το δείγμα **N° 8** από ποσότητα υλικού της πρώτης θραύσης, το οποίο βρίσκεται κάτω από το σιλό του εργοστασίου εμπλουτισμού.

Ακολούθως ελήφθησαν τρία (3) δείγματα τα **N° 9**, **N° 10** και **N° 11** από το χώρο συλλογής του συμπυκνώματος.

Η δειγματοληψία του δείγματος **N° 12** πραγματοποιήθηκε από τη λίμνη που βρίσκεται ανατολικά του παχυντή (thickener) του εργοστασίου εμπλουτισμού.

Τον Πίνακα **1** δίνεται η περιγραφή των δειγμάτων καθώς και εικόνες δορυφόρου (με χρήση του λογισμικού Google Earth®), στις οποίες απεικονίζονται τα σημεία δειγματοληψίας στην περιοχή του ορύγματος του Αγ. Φιλίππου καθώς και στην περιοχή του εργοστασίου εμπλουτισμού.

Πίνακας xxxxx Περιγραφή και συντεταγμένες δειγμάτων

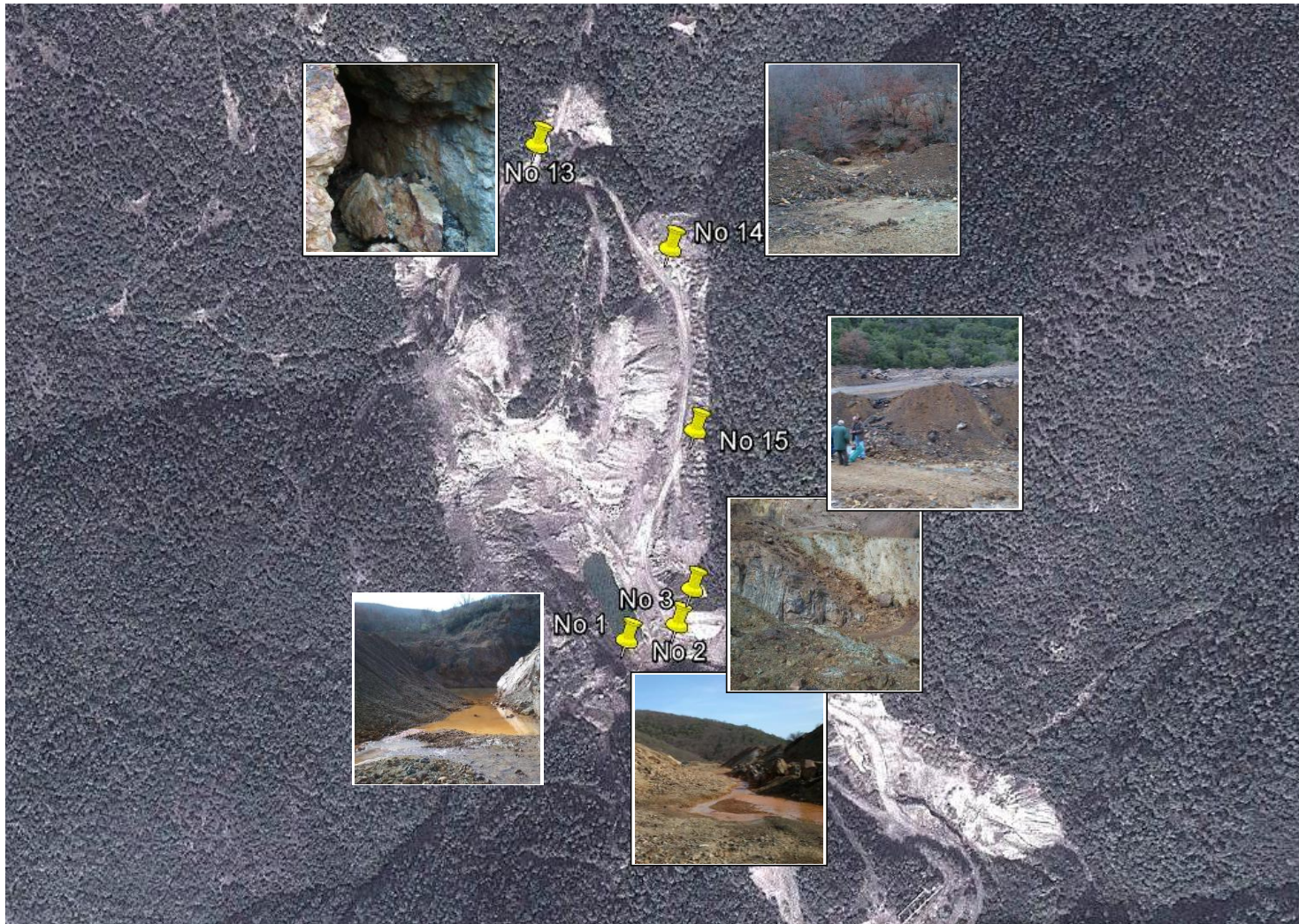
Α/Α δείγματος	Περιγραφή	<u>ΣΥΝΤΕΤΑΓΜΕΝΕΣ</u>	Υψόμε- τ ρ ο
N° 1	Όρυγμα Άγιος Φίλιππος	006-52-857 East 045-42-001 North	367 m
N° 2	Όρυγμα Άγιος Φίλιππος Πλούσιο σε Pb	006-52-857 East 045-42-001 North	367 m
N° 3	Δείγμα από μπάζα εξόρυξης Φτωχό (x 2 σακκιά)	006-52-859 East 045-42-040 North	362 m
N° 4	Δείγμα βόρεια του σπαστή- ρα	006-53-613 East 045-37-161 North	187 m
N° 5	Κάτω λίμνη	006-571-573 East 045-37-149 North	181 m
N° 6	Μεταλλοφόρο (ακριβώς κάτω από τον σπαστήρα)	006-53-611 East 045-37-103 North	192 m
N° 7	Υλικό από πλατεία μεταλλεύ- ματος Stock pile κάτω από το σπασ- τηροτριβείο Πρώτη θραύση	006-53-611 East 045-37-103 North	
N° 8	Πρώτη θραύση από εργοσ- τάσιο εμπλουτισμού (κάτω από σιλό)	006-53-604 East 045-37-024 North	190 m
N° 9	N°1 συμπύκνωμα (Δεξιά- Ανατολικά)	006-53-655 East 045-36-965 North	162 m
N° 10	N° 2 συμπύκνωμα (Μεσαίο)	006-53-655 East 045-36-965 North	162 m
N° 11	N° 3 συμπύκνωμα (Αριστε- ρά)	006-53-655 East 045-36-965 North	162 m
N° 12	Λίμνη ανατολικά Thikener	006-53-662 East 045-37-030 North	177 m
N° 13	Είσοδος στοάς Μετάλλευμα	006-52-692 East 045- 42-275 North	397 m

N° 14	Απορρίμματα εξόρυξης	006-52-841 East 045- 42-303 North	388 m
N° 15	Απορρίμματα εξόρυξης ΒΑ ορύγματος	006-52-837 East 045- 42-131 North	379 m

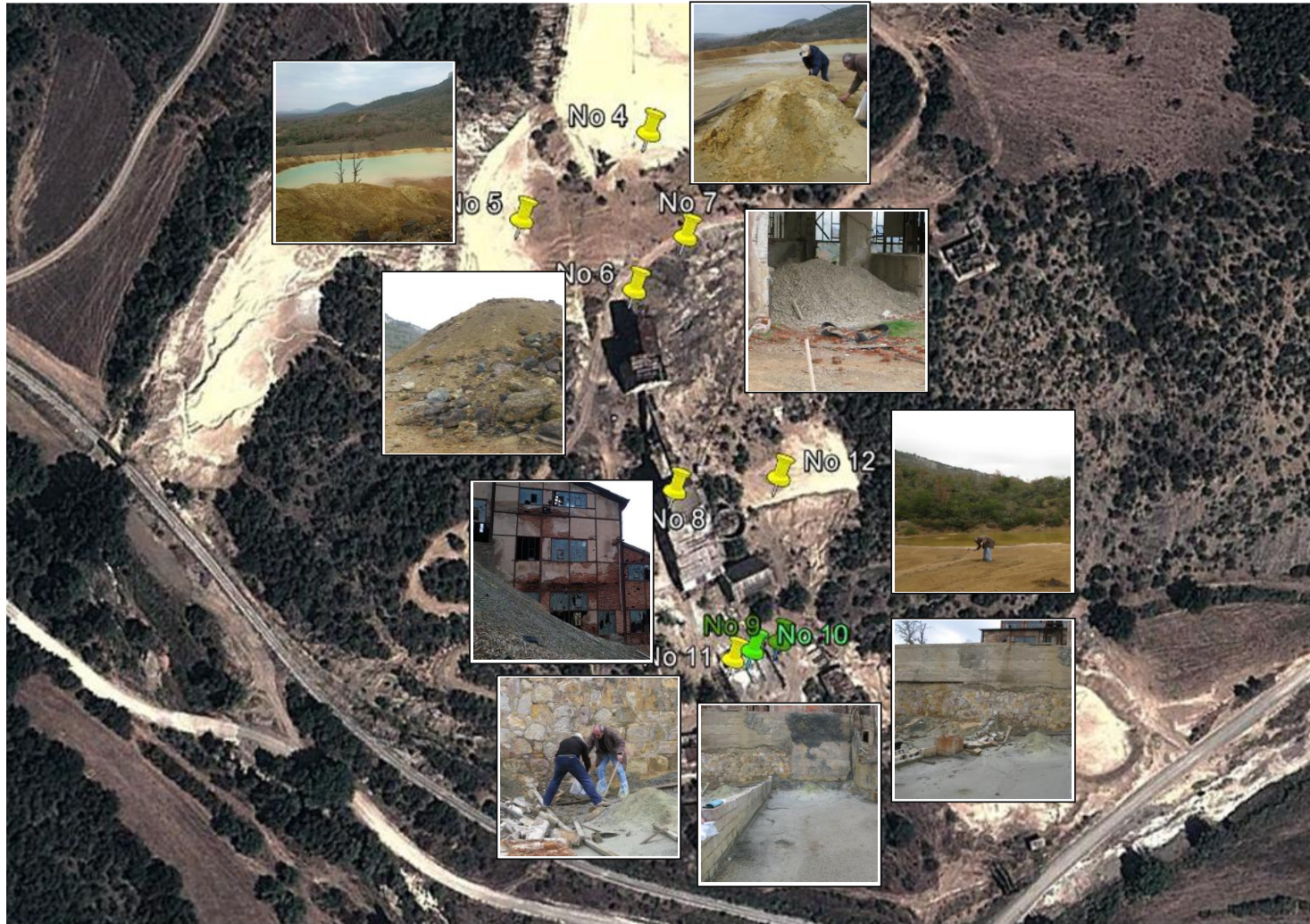
ΧΑΡΤΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ ΚΙΡΚΗΣ (ΜΕΤΑΛΛΕΙΟ ΑΓ. ΦΙΛΙΠΠΟΥ + ΕΡΓΟΣΤΑΣΙΟ ΕΜΠΛΟΥΤΙΣΜΟΥ)



ΘΕΣΕΙΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ (ΜΕΤΑΛΛΕΙΟ ΑΓ. ΦΙΛΙΠΠΟΥ)



ΘΕΣΕΙΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ (ΕΡΓΟΣΤΑΣΙΟ ΕΜΠΛΟΥΤΙΣΜΟΥ)



















Επεξεργασία δειγμάτων

Στα δείγματα **No. 9**, **No. 10**, και **No. 11** τα οποία είχαν μεγάλο ποσοστό υγρασίας , έγινε αε-ροξήρανση . Στη συνέχεια , το σύνολο των δειγμάτων ξηράνθηκε σε φούρνο στους 40⁰ C. Τα δείγματα ζυγίστηκαν και έδωσαν τα εξής βάρη:

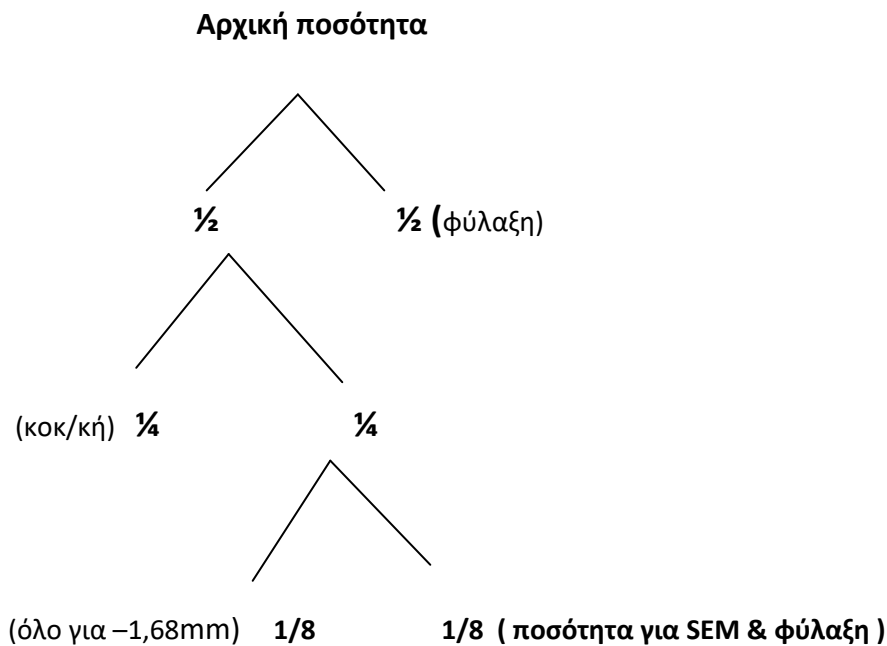
Πίνακας **XXXXXX** Βάρη δειγμάτων

A/A δείγ- ματος	Βάρος δείγματος (gr)
No.1	7.835
No.2	3.860
No.3	14.570
No.4	5.215
No.5	3.365
No.6	6.775
No.7	5.980
No.8	6.330
No.9 *	5.710
No.10 *	6.660
No.11 *	5.760
No.12	4.950
No.13	8.070
No.14	7.190
No.15	6.135



Μετά την ξήρανση, τα δείγματα προετοιμάζονται κατάλληλα για την αντιπροσωπευτική δειγματοληψία και τον χαρακτηρισμό τους. Η πρώτη ταξινόμηση γίνεται με κόσκινα στα 12,5 mm. Το παραμένον κλάσμα θραύεται αρχικά σε σιαγωννωτό σπαστήρα (Jaw crusher) και στη συνέχεια οδηγείται σε θραυστήρα με κυλίνδρους. Το δείγμα ανακατεύεται, ομογενοποιείται και μετά τον διαχωρισμό με διαχωριστήρα (splitter), προετοιμάζονται τα δείγματα τα οποία φυλάσσονται για μελλοντική χρήση και εκείνα τα οποία θα δοθούν για κοκκομετρικές, χημικές και ορυκτολογικές αναλύσεις.

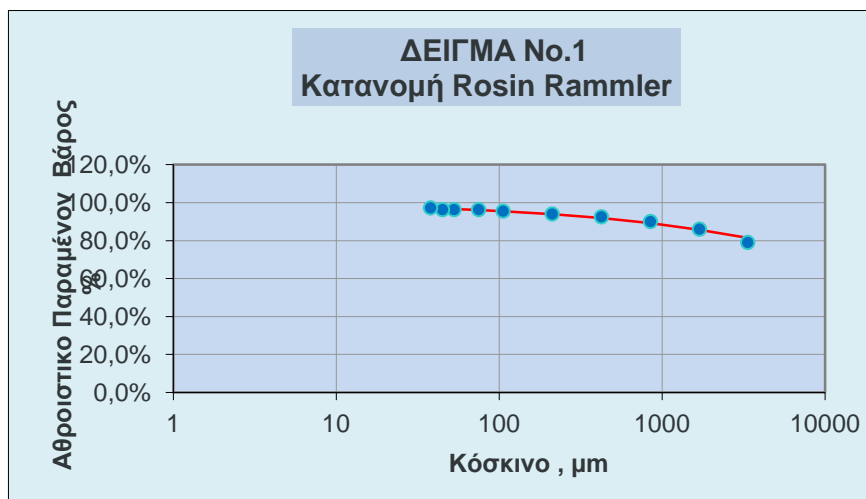
Σχηματικά, η διαδικασία η οποία ακολουθείται είναι η ακόλουθη



ΠΙΝΑΚΑΣ XXXXX

Κοκκομετρική ανάλυση ΔΕΙΓΜΑ Νο.1

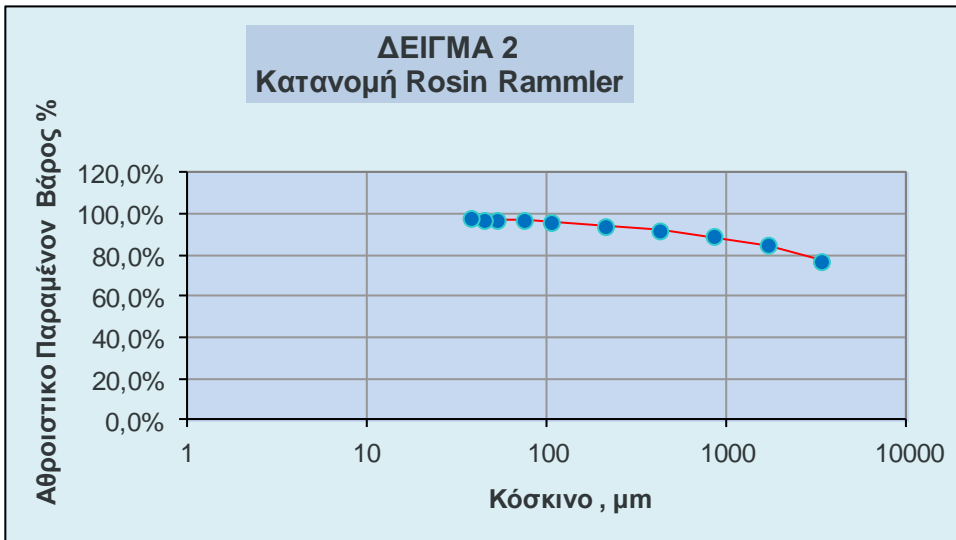
Κοκκομετρικό κλάσμα	Βάρος (gr)	Βάρος (%)
-12,5+ 5,60	1.380,34	*69,08
-5,60 +3,36	203,23	*10,18
-3,36+1,70	138,14	6,91
-1,70+0,850	85,21	4,26
-0,850+ 0,425	51,85	2,60
-0,425+0,212	39,51	1,98
-0,212 +0,106	32,36	1,62
-0,106 +0,075	16,41	0,82
-0,075+0,038	8,06	0,40
-0,038	42,94	2,15
	1.998,05	100.00





ΠΙΝΑΚΑΣ χχχχχ Κοκκομετρική ανάλυση: ΔΕΙΓΜΑ Νο.2

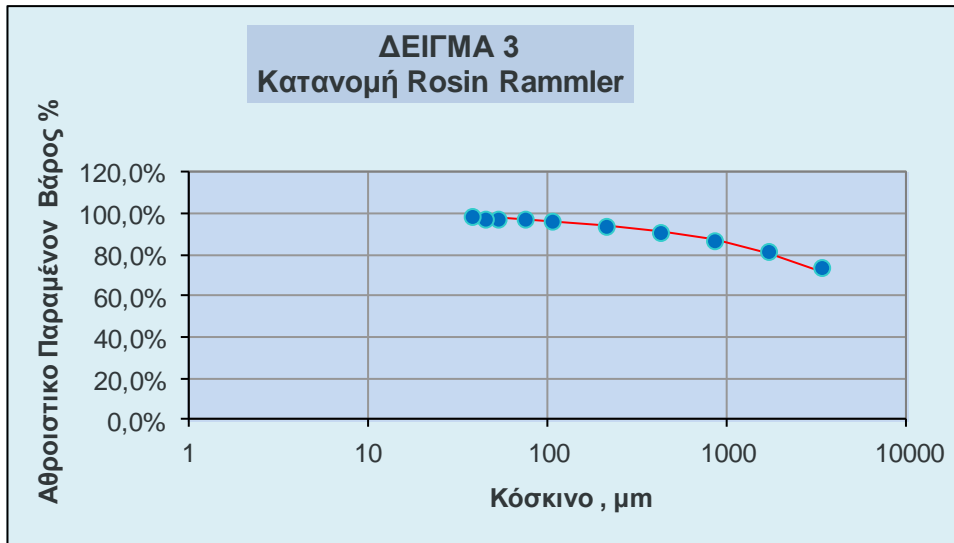
Κοκκομετρικό κλάσμα	Βάρος (gr)	Βάρος (%)
-12,5+ 5,60	*635,24	66,26
-5,60 +3,36	*100,13	10,44
-3,36+1,70	70,82	7,39
-1,70+0,850	40,77	4,25
-0,850+ 0,425	24,96	2,60
-0,425+0,212	20,63	2,15
-0,212 +0,106	19,90	2,08
-0,106 +0,075	9,76	1,02
-0,075+0,038	14,13	1,47
-0,038	21,47	2,24
	958,81	100,00



ΠΙΝΑΚΑΣ xxxxx Κοκκομετρική ανάλυση: ΔΕΙΓΜΑ Νο.3

Κοκκομετρικό κλάσμα	Βάρος (gr)	Βάρος (%)
-12.5+ 5.60	1.077.48	61.34
-5.60 +3.36	214.03	12.19
-3.36+1.70	136.81	7.79
-1.70+0.850	90.41	5.15
-0.850+ 0.425	64.01	3.64
-0.425+0.212	51.80	2.95
-0.212 +0.106	42.06	2.39
-0.106 +0.075	16.68	0.95
-0.075+0.038	23.37	1.33
-0.038	39.93	2.27

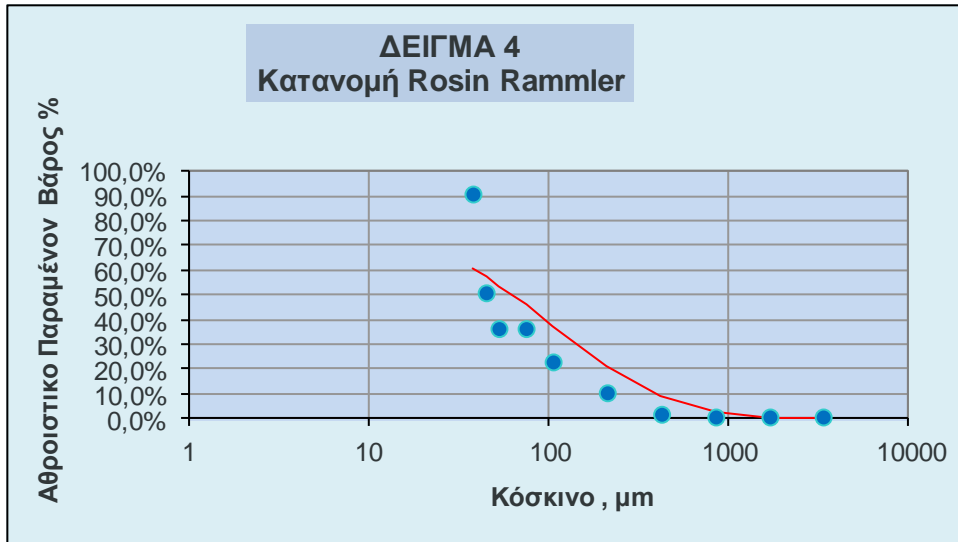
	1.756.58	100.00
--	----------	--------



ΠΙΝΑΚΑΣ χχχχχ Κοκκομετρική ανάλυση: ΔΕΙΓΜΑ Νο.4

Κοκκομετρικό κλάσμα	Βάρος (gr)	Βάρος (%)
-12.5+ 5.60		
-5.60 +3.36		
-3.36+1.70		
-1.70+0.850	---	---
-0.850+ 0.425	6.11	1.07

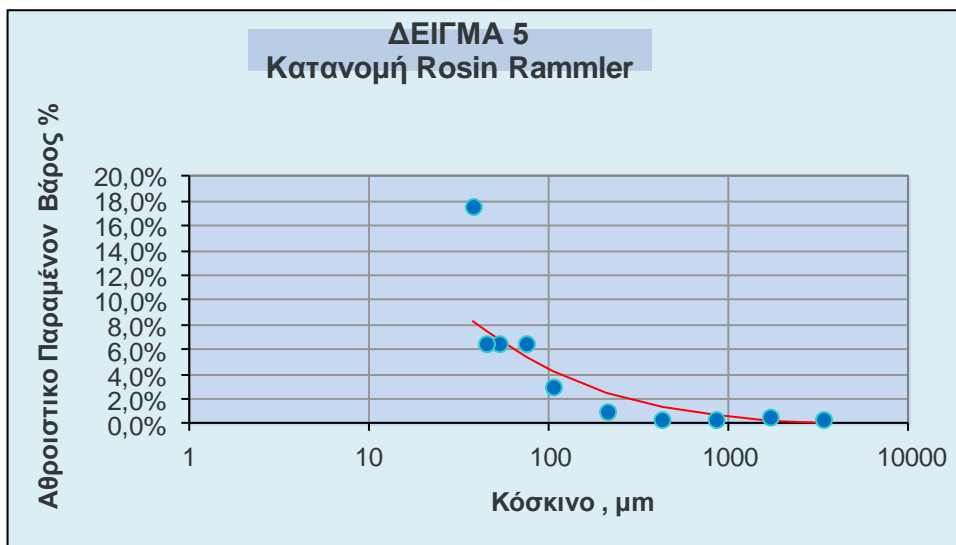
-0.425+0.212	49.26	8.68
-0.212 +0.106	*123.47	21.75
-0.106 +0.075	*74.83	13.18
-0.075+0.038	*83.93	14.79
-0.038	*226.29	39.86
	567.67	100.00



ΠΙΝΑΚΑΣ χχχχ Κοκκομετρική ανάλυση: ΔΕΙΓΜΑ **No.5**

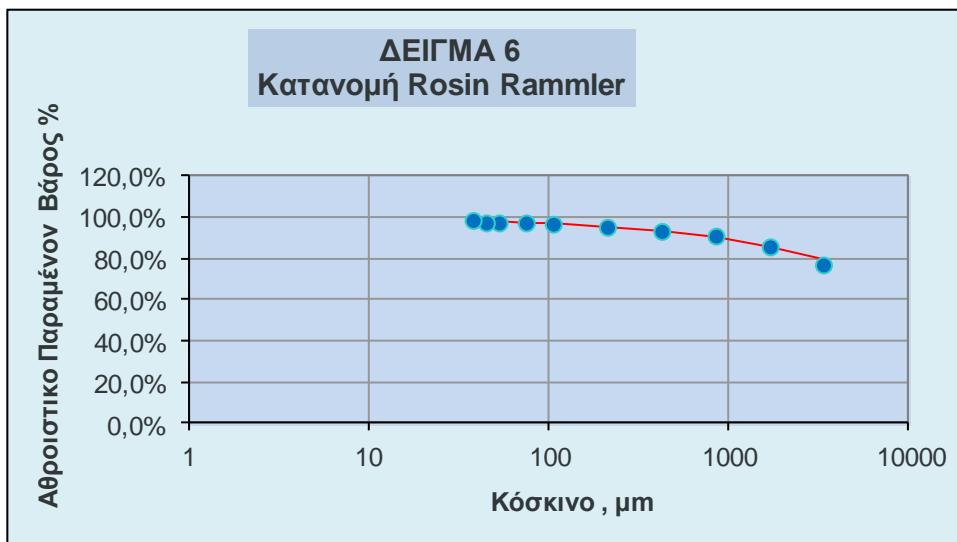
Κοκκομετρικό κλάσμα	Βάρος (gr)	Βάρος (%)
-12.5+ 5.60		

-5.60 +3.36		
-3.36+1.70		
-1.70+0.850		
-0.850+ 0.425	1.34	0.36
-0.425+0.212	2.57	0.70
-0.212 +0.106	7.02	1.91
-0.106 +0.075	12.47	3.39
-0.075+0.038	40.24	10.96
-0.038	303.68	82.68
	367.32	100.00



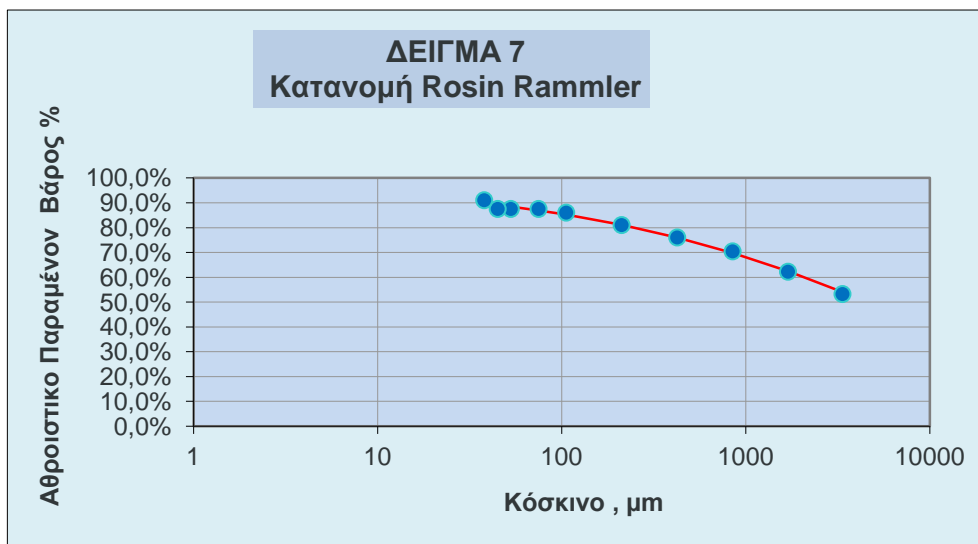
ΠΙΝΑΚΑΣ xxxxx Κοκκομετρική ανάλυση: ΔΕΙΓΜΑ **No.6**

Κοκκομετρικό κλάσμα	Βάρος (gr)	Βάρος %
-12.5+ 5.60	1.087.12	64.60
-5.60 +3.36	209.52	12.45
-3.36+1.70	146.91	8.73
-1.70+0.850	87.80	5.22
-0.850+ 0.425	47.66	2.83
-0.425+0.212	31.57	1.88
-0.212 +0.106	22.12	1.31
-0.106 +0.075	9.59	0.57
-0.075+0.038	12.93	0.77
-0.038	27.60	1.64
	1682.82	100.00



ΠΙΝΑΚΑΣ χχχχχ Κοκκομετρική ανάλυση: ΔΕΙΓΜΑ No.7

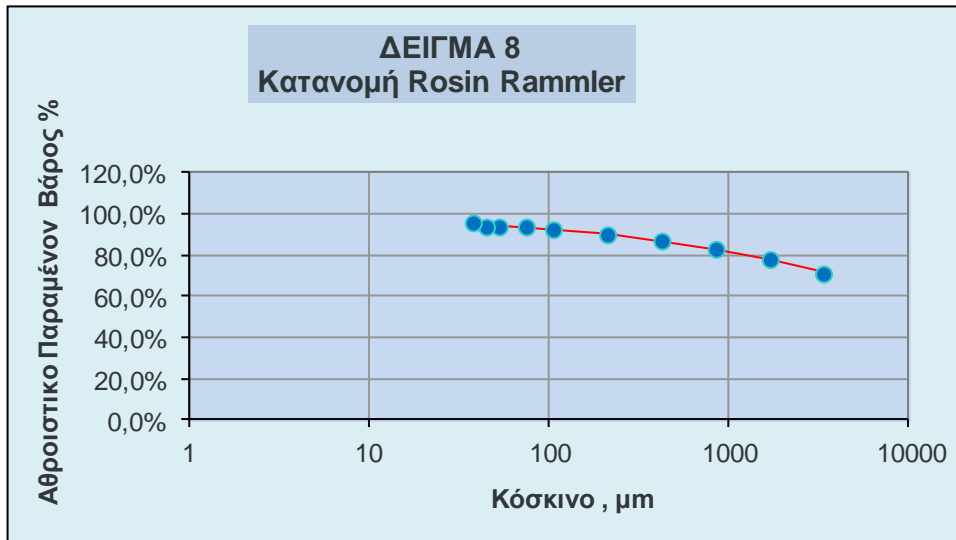
Κοκκομετρικό κλάσμα	Βάρος (gr)	Βάρος (%)
-12.5+ 5.60	679.00	43.23
-5.60 +3.36	156.22	9.95
-3.36+1.70	132.31	8.42
-1.70+0.850	129.01	8.21
-0.850+ 0.425	87.94	5.60
-0.425+0.212	70.36	4.48
-0.212 +0.106	65.46	4.17
-0.106 +0.075	33.43	2.13
-0.075+0.038	52.78	3.36
-0.038	164.23	10.46
	1.570.74	100.00





ΠΙΝΑΚΑΣ χχχχχ Κοκκομετρική ανάλυση: ΔΕΙΓΜΑ No.8

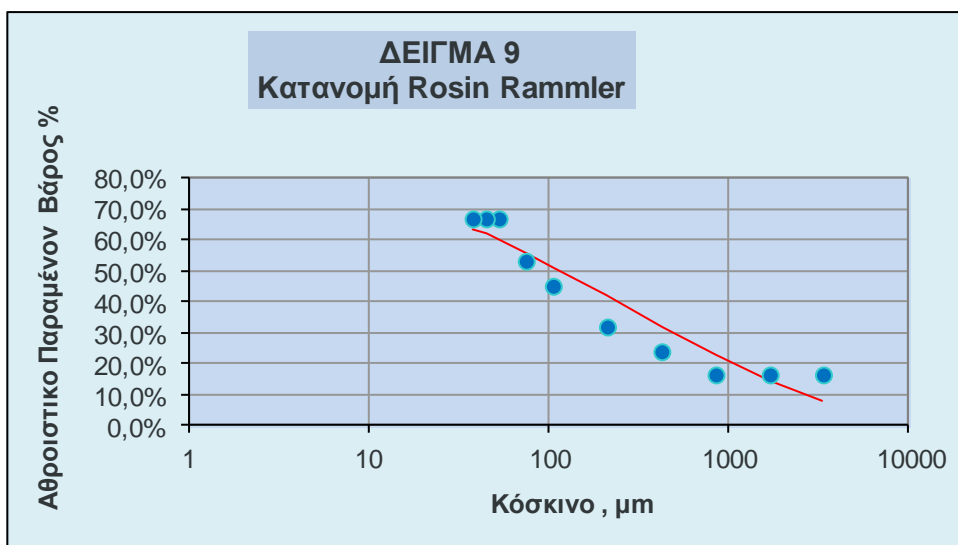
Κοκκομετρικό κλάσμα	Βάρος (gr)	Βάρος (%)
-12.5+ 5.60	958.73	60.49
-5.60 +3.36	153.03	9.66
-3.36+1.70	110.45	6.97
-1.70+0.850	78.45	4.95
-0.850+ 0.425	56.23	3.55
-0.425+0.212	43.82	2.76
-0.212 +0.106	39.73	2.51
-0.106 +0.075	20.69	1.31
-0.075+0.038	32.85	2.07
-0.038	90.92	5.74
	1584.90	100.00



ΠΙΝΑΚΑΣ χχχχ Κοκκομετρική ανάλυση: ΔΕΙΓΜΑ 9

Κοκκομετρικό κλάσμα	Βάρος gr	Βάρος %
-12,5+ 5,60		
-5,60 +3,36		
-3,36+1,70		
-1,70+0,850	115,82	16,51
-0,850+ 0,425	55,30	7,88

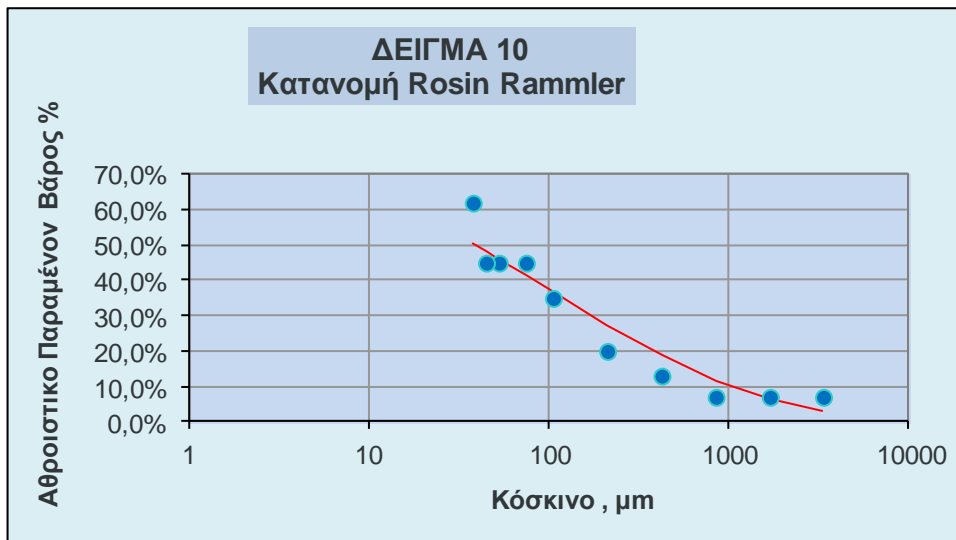
-0,425+0,212	56,16	8,00
-0,212 +0,106	92,98	13,25
-0,106 +0,075	56,80	8,10
-0,075+0,038	95,02	13,54
-0,038	229,57	32,72
	701,65	100,00



ΠΙΝΑΚΑΣ χχχχχ Κοκκομετρική ανάλυση: ΔΕΙΓΜΑ 10

Κοκκομετρικό κλάσμα	Βάρος gr	Βάρος %
-12,5+ 5,60	*635,24	66,26

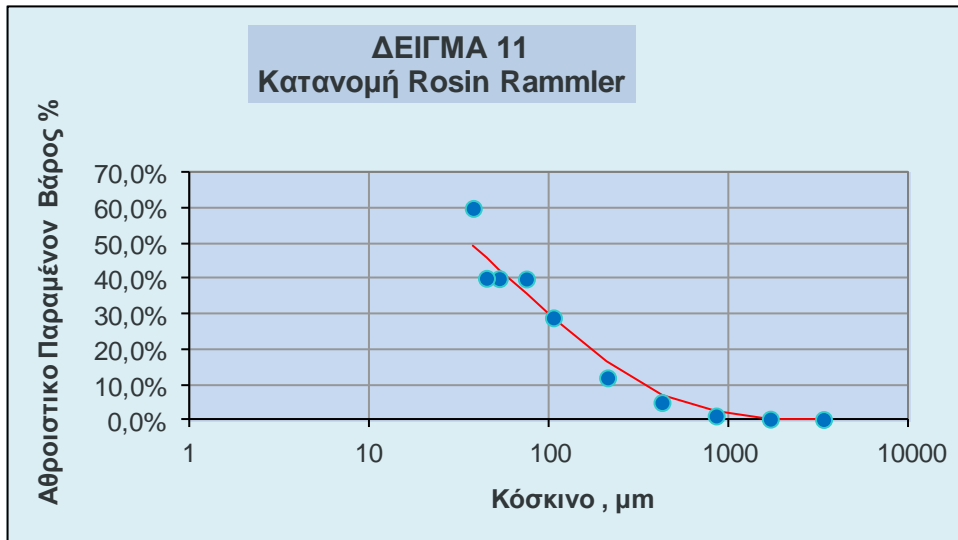
-5,60 +3,36	*100,13	10,44
-3,36+1,70	70,82	7,39
-1,70+0,850	55,24	6,85
-0,850+ 0,425	50,48	6,26
-0,425+0,212	55,32	6,86
-0,212 +0,106	119,90	14,87
-0,106 +0,075	82,80	10,27
-0,075+0,038	140,88	17,48
-0,038	301,56	37,41
	806,18	100,00





ΠΙΝΑΚΑΣ χχχχ Κοκκομετρική ανάλυση: ΔΕΙΓΜΑ 11

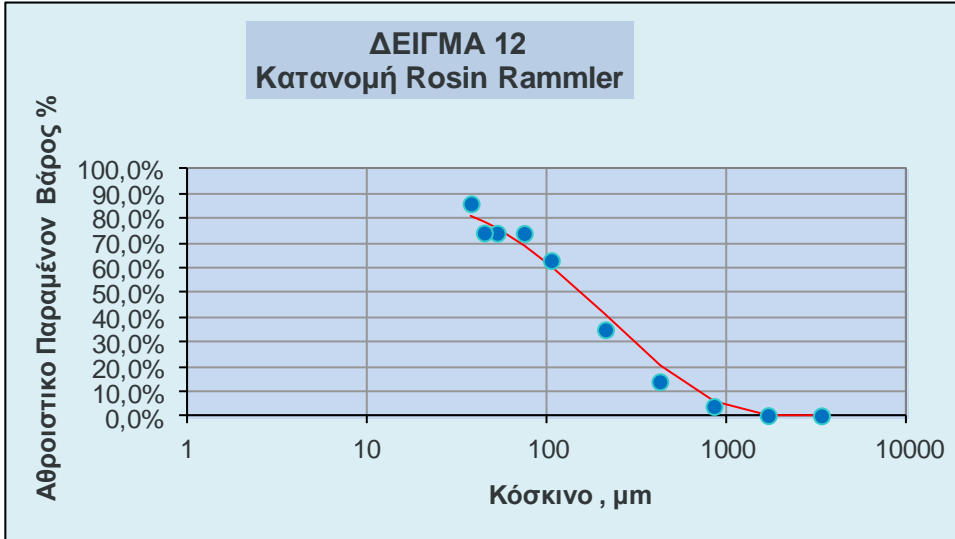
Κοκκομετρικό κλάσμα	Βάρος gr	Βάρος %
-12,5+ 5,60		
-5,60 +3,36		
-3,36+1,70		
-1,70+0,850	7,68	1,21
-0,850+ 0,425	23,54	3,69
-0,425+0,212	42,28	6,63
-0,212 +0,106	106,84	16,76
-0,106 +0,075	74,63	11,71
-0,075+0,038	124,94	19,60
-0,038	257,43	40,40
	637,34	100,00



ΠΙΝΑΚΑΣ χχχχχ Κοκκομετρική ανάλυση: ΔΕΙΓΜΑ 12

Κοκκομετρικό κλάσμα	Βάρος gr	Βάρος %
-12,5+ 5,60		
-5,60 +3,36		
-3,36+1,70		
-1,70+0,850	23,86	3,88
-0,850+ 0,425	62,82	10,21
-0,425+0,212	153,82	24,98
-0,212 +0,106	173,49	28,19
-0,106 +0,075	66,89	10,87

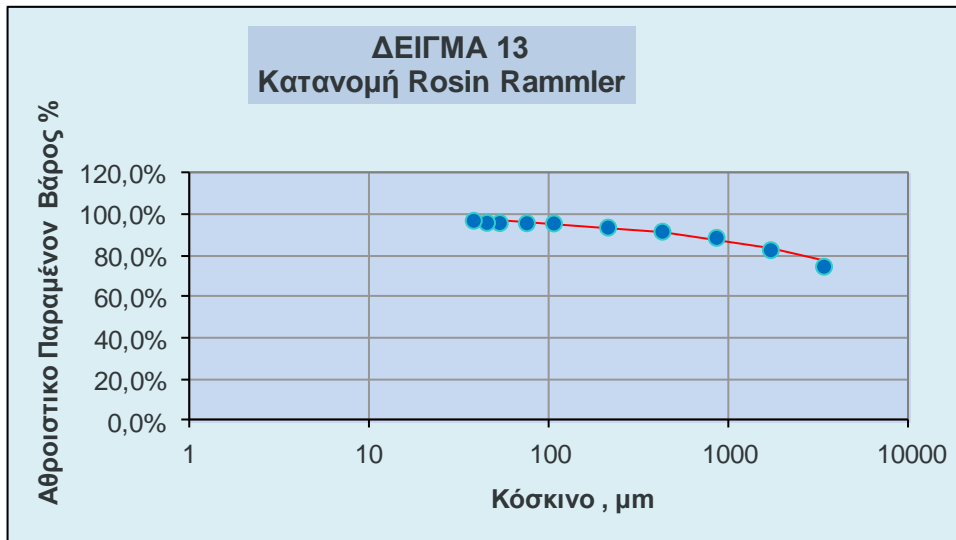
-0,075+0,038	69,69	11,32
-0,038	64,95	10,55
	615,52	100,00



ΠΙΝΑΚΑΣ xxxxx Κοκκομετρική ανάλυση: ΔΕΙΓΜΑ 13

Κοκκομετρικό κλάσμα	Βάρος gr	Βάρος %
-12,5+ 5,60	*601,01	62,30
-5,60 +3,36	*130,46	13,52
-3,36+1,70	84,19	8,73

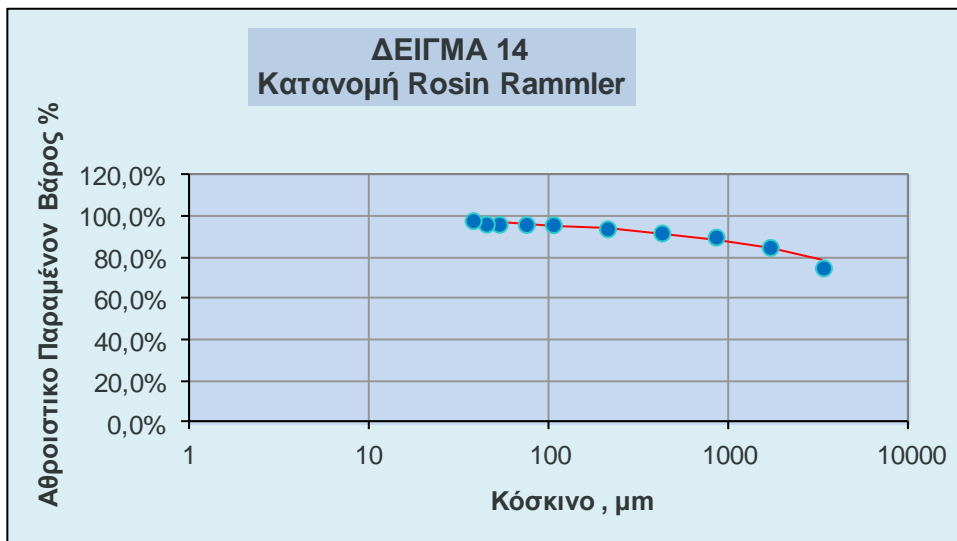
-1,70+0,850	51,54	5,34
-0,850+ 0,425	29,06	3,01
-0,425+0,212	18,08	1,87
-0,212 +0,106	13,93	1,44
-0,106 +0,075	6,11	0,63
-0,075+0,038	9,44	0,98
-0,038	20,95	2,17
	964,77	100,00



ΠΙΝΑΚΑΣ χχχχ Κοκκομετρική ανάλυση: ΔΕΙΓΜΑ 14

Κοκκομετρικό κλάσμα	Βάρος gr	Βάρος %
---------------------	----------	---------

-12,5+ 5,60	*1.124,50	62,37
-5,60 +3,36	* 257,88	14,31
-3,36+1,70	155,57	8,63
-1,70+0,850	93,22	5,17
-0,850+ 0,425	54,50	3,03
-0,425+0,212	34,87	1,93
-0,212 +0,106	26,25	1,46
-0,106 +0,075	10,70	0,59
-0,075+0,038	15,94	0,88
-0,038	29,43	1,63
	1.802,85	100,00

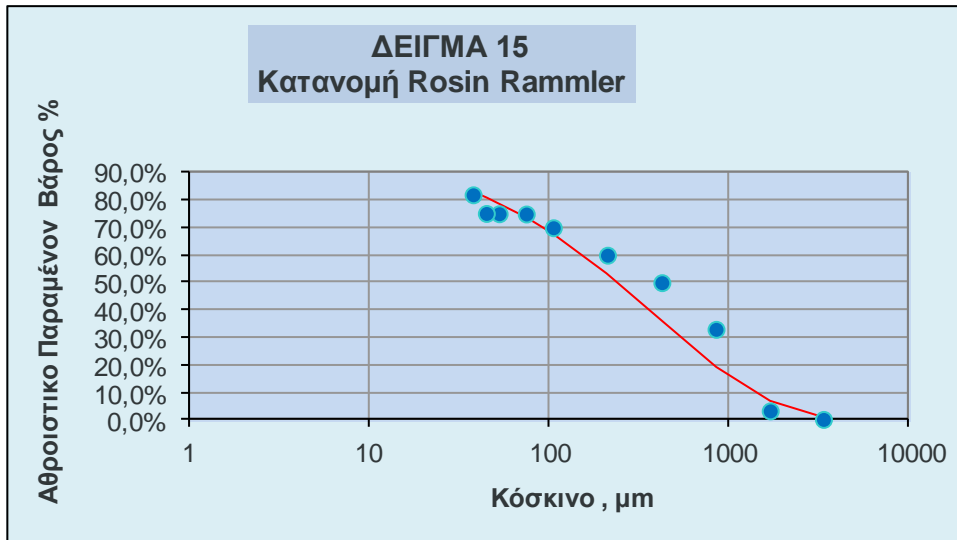




ΠΙΝΑΚΑΣ ΧΧΧΧ

Κοκκομετρική ανάλυση: ΔΕΙΓΜΑ 15

Κοκκομετρικό κλάσμα	Βάρος gr	Βάρος %
-12,5+ 5,60		
-5,60 +3,36		
-3,36+1,70	25,52	3,13
-1,70+0,850	241,64	29,66
-0,850+ 0,425	135,32	16,61
-0,425+0,212	84,59	10,38
-0,212 +0,106	74,01	9,08
-0,106 +0,075	33,96	4,17
-0,075+0,038	59,21	7,27
-0,038	160,55	19,70
	814,80	100,00



ΧΧΧΧΧ ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΒΙΟΕΚΧΥΛΙΣΗΣ

Περιγραφή εργαστηριακών δομών πειραματικής εργασίας

ΧΧΧΧ Καλλιέργεια βακτηρίων *THIOBACILLUS FERROXIDANS* + *THIOBACILLUS THIOOXIDANS*

Για την μελέτη της βιο-εκχύλισης χρησιμοποιήθηκαν καλλιέργειες οι οποίες προέρχονταν από τις μεταλλουργικές εγκαταστάσεις του Στρατωνίου (πειράματα βιοεκχύλισης χρυσοφόρου αρσеноπυρίτη σε αντιδραστήρες υπό ανάδευση) .

Σαν θρεπτικό καλλιεργητικό μέσο για την ανάπτυξή τους χρησιμοποιείται το 9Κ .

Το θρεπτικό διάλυμα 9Κ περιείχε 2,5g/l θειϊκό αμμώνιο $\{(NH_4)_2SO_4\}$, 0,08g/l χλωριούχο κάλιο $\{KCl, 0,04g/l\}$, όξινο φωσφορικό κάλιο $\{K_2HPO_4\}$, 0,42g/l ένυδρο θειϊκό μαγνήσιο $\{MgSO_2 \cdot 7H_2O\}$, και 9g/l ένυδρο θειϊκό σίδηρο .

Η καλλιέργεια του βακτηρίου γίνεται κάτω από αερόβιες συνθήκες στους 28°C. Η ανάπτυξη του γίνεται αντιληπτή από την εμφάνιση καφέ χρώματος, λόγω του σχηματισμού του θειικού σιδήρου, στο καλλιεργητικό μέσο.

Χχχχ Δείγματα Απορριμμάτων Δ. Μεταλλείου Κίρκης

Τα υλικά τα οποία δοκιμάστηκαν, προέρχονταν από διαφορετικούς τύπους απορριμμάτων , από το εγκαταλειμμένο μεταλλείο μικτών θειούχων της Κίρκης όπως ήδη έχει περιγραφεί προηγούμενα. (βλ.κεφ....)

Χχχχ Πειράματα βιοεκχύλισης

Όλα τα δείγματα απορριμμάτων , τα οποία χρησιμοποιήθηκαν είχαν λειοτριβηθεί σε μέγεθος κόκκου μικρότερου των 74 μm (-200mesh).

Η πυκνότητα του πολφού , η οποία εξετάστηκε ήταν 2,5 % και 5 %.

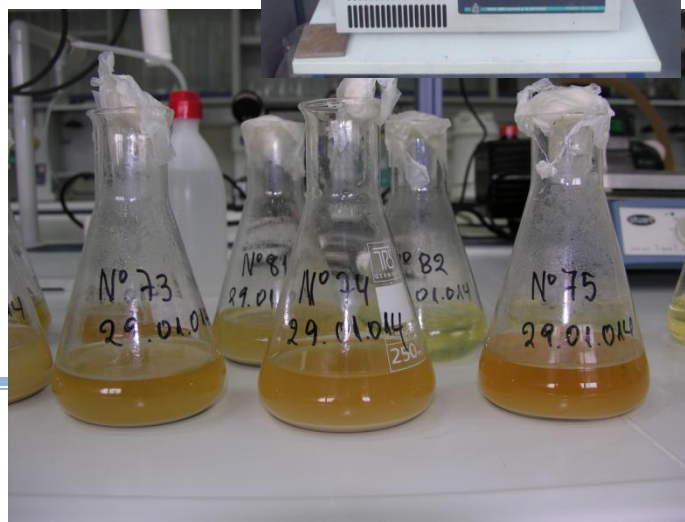
Τα στερεά δείγματα, αναμίχθηκαν σε ογκομετρικές φιάλες των 250 ml, με 10 ml εμβόλιο καλλιέργειας μικροοργανισμών και 90 ml θρεπτικού μέσου 9K (τελικός όγκος 100 ml).

Γινόταν μέτρηση και καταγραφή της αρχικής τιμής του pH και του δυναμικού οξειδοαναγωγής (Redox) . Αρχικά το pH, έπρεπε να έχει τιμή γύρω στο 1,5 .

Στην συνέχεια οι ογκομετρικές φιάλες , τοποθετούνταν σε συσκευή ανάδευσης με ρυθμιζόμενη θερμοκρασία με διαβίβαση θερμού αέρα INNOVA 2000

Η θερμοκρασία ρυθμίζεται στους 30 °C, ενώ η ταχύτητα ανάδευσης ρυθμίζεται στις 200 rpm.

Στα πλαίσια της προετοιμασίας, υπήρξε μια φάση προσαρμογής της καλλιέργειας μικροοργανισμών, κατά την οποία γίνονται σε τακτά χρονικά τμήματα μεταφορές της καλλιέργειας δηλαδή του εμβολίου, σε



των
οπο-
διασ-
έργε-
δείγμ

ματα τα οποία πρόκειται να υποβληθούν σε εκχύλιση, ούτως ώστε να επιτευχθεί η σταδιακή προσαρμογή των μικροοργανισμών στις νέες συνθήκες παρουσίας των ορυκτών, της συγκέντρωσης των μετάλλων, της θερμοκρασίας κλπ.

Μετράται καθημερινά η τιμή του Redox και όταν φθάσει σε τιμές που είναι γνωστό από την βιβλιογραφία ότι είναι οι κατάλληλες για την βιοεκχύλιση (μεγαλύτερες από 500 mV) γίνεται η νέα μεταφορά.

Όταν φαίνεται ότι έχουν ενεργοποιηθεί οι καλλιέργειες (το Eh είναι δείκτης του βαθμού μετατροπής του δισθενούς σε τρισθενή, οπότε η τιμή περιγράφει την πορεία της οξείδωσης του σιδηροπυρίτη. Η αύξηση της τιμής του αποδεικνύει την ξήλιση του ρυθμού της εκχύλισης κινά ο εμβολιασμός των των και η εκτέλεση των δοκι-σε κωνικές φιάλες.



σιδή-
του
ίδω-
ση
αύ-
) , ξε-
μά-
μών

δοκι-
κα-

Μετά την έναρξη των μών βιοεκχύλισης, γίνονται σε θημερινή βάση δειγματοληψίες και μετρήσεις

1. Λήψη δειγμάτων από το διάλυμα , στα οποία γινόταν χημική ανάλυση σε ολικό σίδηρο (Feολ), αρσενικό (As), Cu, Zn και Pb ώστε να αξιολογείται η πρόοδος της βιο-εκχύλισης και η να υπάρχει εκτίμηση για την κινητική της διαδικασίας.
2. Μέτρηση του pH του διαλύματος ώστε να ελέγχεται αν βρίσκεται μέσα στις αποδεκτές τιμές για την διαδικασία της βιοεκχύλισης και για την βιωσιμότητα και ανάπτυξη των βακτηρίων. Διόρθωση της τιμής του όταν κρινόταν απαραίτητο.
3. Μέτρηση του δυναμικού οξειδοαναγωγής (Eh) .

Η συμπεριφορά των εν λόγω παραμέτρων καθ' όλη την διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας παρουσιάζεται αναλυτικά στις επόμενες ενότητες.

Η διάρκεια ενός κύκλου πειραμάτων βιοεκχύλισης ήταν περίπου 25 ημέρες

ΧΗΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΣΤΕΡΕΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝΠίνακας xxx Χημική ανάλυση αρχικών στερεών δειγμάτων

	mg/kg									
	K₂O	Na₂O	LOI	Pb	Zn	Cu	Ag	Au	Ni	As
No.1	0,17	0,66	6,09	98600	19800	4560	58		10	1430
No.2	0,13	0,53	6,52	58000	2200	3200	58		11	2750
No.3	0,36	0,93	4,92	20000	2900	730	28		21	640
No.4	1,23	0,97	5,97	3700	1300	200	5		11	90
No.5	1,93	0,90	8,42	5300	2100	250	6		14	110
No.6	0,15	0,59	7,98	94000	7000	5500	50		16	490
No.7	2,26	2,36	5,75	3300	9300	300	5		31	92
No.8	1,36	0,75	5,83	5300	2900	400	5		28	140
No.9	0,22	0,58	23,69	270000	46000	12200	69		5	730
No.10	0,86	2,97	22,37	410000	43000	5300	51		3	286
No.11	0,19	0,62	26,13	145000	87500	20500	110		25	2000
No.12	1,00	1,18	5,48	6850	9000	1300	8		46	380
No.13	0,18	0,80	8,55	50000	11000	29300	90		22	4800
No.14	0,17	0,76	6,68	17000	46000	750	16		11	150
No.15	1,66	1,18	6,59	170000	89000	21500	106		14	1570

Πίνακας xxx Χημική ανάλυση κοκκομετρικών κλασμάτων στερεών δειγμάτων

	mg/kg									
	K₂O	Na₂O	LOI	Pb	Zn	Cu	Ag	Au	Ni	As
No.16	0,08	0,23	5,43	114100	5050	1390	45		25	1175

No.17	0,10	0,36	6,38	176750	3280	1510	42		14	1410
No.18	0,17	0,48	5,94	103800	585	1550	52		15	2660
No.19	0,09	0,3	5,54	99065	1040	1155	45		10	2135
No.20	0,93	0,72	4,16	1500	330	95	2,5		35	100
No.21	1,03	1,13	3,18	1050	385	47	2		31	55
No.22	0,76	0,26	3,34	1285	585	80	3		33	77
No.23	0,91	0,57	3,65	1815	685	50	2		37	90
No.24	1,69	0,47	9,12	8790	980	195	10		21	150
No.25	0,08	0,25	8,45	53380	3710	15500	55		35	5560
No.26	0,08	0,23	6,92	36050	5330	14730	60		65	4920
No.27	0,10	0,35	8,61	68155	4220	11900	65		41	4700
No.28	0,10	0,3	6,27	19450	37940	285	15		14	167
No.29	0,10	0,37	6,30	55670	29640	200	15		62	96
No.30	0,15	0,50	7,12	50000	31220	195	17		11	135

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Δοκιμές βιοεκχύλισης πραγματοποιήθηκαν σε δύο περιόδους, αφού προηγήθηκε χημική ανάλυση των στερεών δειγμάτων που είχαν συλλεγεί. Η πρώτη περίοδος ξεκίνησε τον Νοέμβριο του 2013 και ολοκληρώθηκε τον Μάρτιο του 2014, ενώ η δεύτερη περίοδος ξεκίνησε το Σεπτέμβριο του 2015 και ολοκληρώθηκε με κάποιες συμπληρωματικές δοκιμές τον Ιανουάριο 2016.

Στη συνέχεια παρατίθενται διαγράμματα των μετρήσεων και αναλύσεων που πραγματοποιήθηκαν (ξεχωριστά για κάθε περίοδο) ανά υλικό, τα οποία συνοδεύονται και από τη σχετική ορυκτολογική και πετρογραφική τους ανάλυση τόσο για το αρχικό δείγμα, όσο και για το βιοεκχυλισμένο. Η επιλογή των δειγμάτων για τις δοκιμές βιοεκχύλισης έγινε αφενός

μεν βάσει της φύσης των δειγμάτων (π.χ. υψηλές συγκεντρώσεις μεταλλικών στοιχείων) αφετέρου δε με τρόπο τέτοιο ώστε να καλυφθούν κατά το δυνατόν όλοι οι χώροι δειγματοληψίας (όρυγμα Αγ. Φιλίππου, αποθέσεις απορριμμάτων εξόρυξης, εργοστάσιο εμπλουτισμού, λίμνες τελμάτων).

Βάσει της ορυκτολογικής και πετρογραφικής ανάλυσης διαπιστώθηκε ότι σε όλα τα δείγματα, είτε είναι αρχικά, είτε κοκκομετρικά κλάσματα αρχικών, είτε βιοεκχυλισμένα, επικρατούν ορυκτά του μολύβδου, του ψευδαργύρου και του σιδήρου, ήτοι γαληνίτης, ανγκλεσίτης, σφαλερίτης, και σιδηροπυρίτης. Έπειτα από την βιοεκχύλιση φαίνεται όμως να εξαφανίζονται οι φάσεις του χαλκοπυρίτη, του μαγνητίτη, του αιματίτη και του μπεντατίτη. Ακόμη, όπως διαπιστώνεται, έπειτα από την βιοεκχύλιση εμφανίζονται οι φάσεις του ιαροσίτη, του νατροϊαροσίτη, του αμμωνιοϊαροσίτη και του πλαμποϊαροσίτη. Χημική ανάλυση των δειγμάτων παρατίθεται στον ακόλουθο **Πίνακα**, στον οποίο σημειώνονται με **μπλε σκίαση** τα στερεά που επιλέχθηκε να υποβληθούν σε δοκιμές βιοεκχύλισης:

Πίνακας χχχ

Περιγραφή και χημική ανάλυση στερεών δειγμάτων που συλλέχθηκαν από το μεταλλείο Κίρκης (Φεβρουάριος-Μάρτιος 2013)

Κ/Α Δείγματος			mg/Kg			
			As	Pb	Zn	Cu
Μεταλλείο Αγ. Φιλίππου			1430	9860	19800	4560
			2750	0	2200	3200
	No.1	Όρυγμα	640	5800	2900	730
	No.2	Όρυγμα (πλούσιο σε Pb)	4800	0	11000	29300
	No.3	Απορρίμματα εξόρυξης	150	2000	46000	750
	No.13	Είσοδος στοάς (μετάλλευμα)	1570	0	89000	21500
	No.14	Απορρίμματα εξόρυξης		5000		
No.15	Απορρίμματα εξόρυξης (BA)		0	1700		
			0	17000		
			0			

Εργοστάσιο Εμπλουτισμού			90	3700	1300	200
	No.4	Βόρεια του σπαστήρα	110	5300	2100	250
		Κάτω λίμνη	490	9400	7000	5500
	No.5	Μεταλλοφόρο (σπαστήρας)	92	0	9300	300
	No.6	Πλατεία μεταλλεύματος	140	3300	2900	400
	No.7	Πρώτη θραύση	730	5300	46000	12200
	No.8	Συμπύκνωμα (δεξιά-ανατολικά)	286	27000	43000	5300
	No.9	Συμπύκνωμα (αριστερά)	2000	0	87500	20500
	No.10	Συμπύκνωμα (μεσαίο)	380	41000	9000	1300
	No.11	Συμπύκνωμα (αριστερά)		14500		
	No.12	Λίμνη πάχυνσης (ανατολικά)		0		
				6850		

ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΥΛΙΚΟΥ

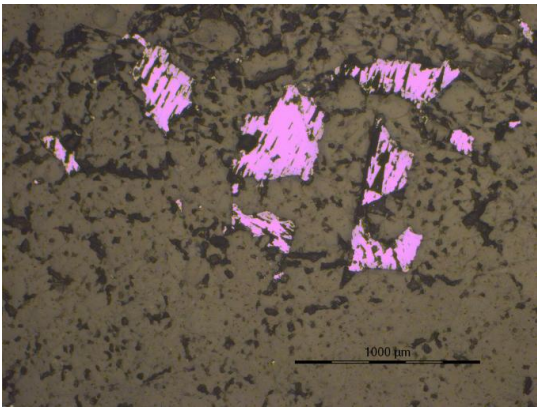
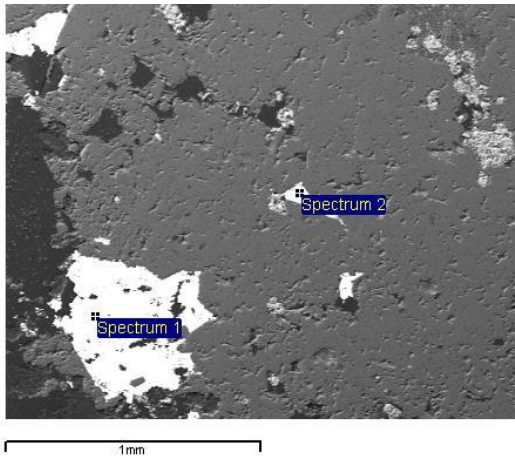
ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΤΙΚΑ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΣΕΩΝ

Την πρώτη περίοδο δοκιμών (2013-2014) επιλέχθηκε να πραγματοποιηθούν δοκιμές στα στερεά δείγματα **No.2**, **No.7** και **No.14** με χρήση δύο διαφορετικών πυκνοτήτων πολφού. Το **No.2**, το οποίο προέρχεται από το όρυγμα του Αγ. Φιλίππου εμφανίζει υψηλότερη συγκέντρωση Pb, Cu και As έναντι των άλλων δύο δειγμάτων. Μάλιστα, εμφανίζει τη μεγαλύτερη συγκέντρωση As από όλα τα στερεά δείγματα που συλλέχθηκαν. Το στερεό **No. 14**, το οποίο προέρχεται από τα μάζα εξόρυξης (περιοχή ορύγματος), εμφανίζει ιδιαίτερα υψηλή συγκέντρωση Zn, ενώ No.7 που προέρχεται από το χώρο του εργοστασίου εμπλουτισμού και συγκεκριμένα από το υλικό που συλλέχθηκε από το σπαστηροτριβείο (πρώτη θραύση) εμφανίζει τις χαμηλότερες συγκεντρώσεις από τα άλλα δύο στερεά δείγματα που εξετάστηκαν. Τη δεύτερη περίοδο δοκιμών, για τις δοκιμές βιοεκχύλισης επιλέχθηκαν τα στερεά **No.2**, **No.3**, **No.5**, **No.6**, **No.10**, **No.12**, **No.13** και **No.14**. Σημειώνεται ότι το **No.2** και **No.13** εμφανίζουν τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε As από τα δείγματα που εξετάστηκαν, ενώ το **No.13** εμφανίζει και τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε Cu. Το **No. 10** χαρακτηρίζεται από τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα Pb από όλα τα δείγματα που συλλέχθηκαν.

ΣΤΕΡΕΟ ΔΕΙΓΜΑ No.2

Το στερεό **No.2** προέρχεται από το όρυγμα του Αγ. Φιλίππου και κατά τη δειγματοληψία που διενεργήθηκε αναμένονταν να έχει υψηλή περιεκτικότητα σε Pb. Η ορυκτολογική-πετρογραφική του ανάλυση έδειξε ότι το μητρικό πέτρωμα του αρχικού στερεού (**πριν τη βιοεκχύλιση**) αποτελείται κυρίως από χαλαζία (82%) ο οποίος παρουσιάζεται ιδιαίτερα καταπονημένος τεκτονικά (εμφανίζει πολλαπλές διακλάσεις), αργιλικά ορυκτά (5%) και αστρίους (1%) των οποίων οι κρύσταλλοι παρουσιάζουν επίσης πολλαπλές διαρρήξεις. Η τεκτονική καταπόνηση του δείγματος πιθανότερα οφείλεται στον τρόπο επεξεργασίας του αρχικού μεταλλεύματος και απόρριψης του. Το ποσοστό των μεταλλικών ορυκτών κυμαίνεται περίπου στο 10%. Τα ορυκτά τα οποία διαπιστώθηκαν είναι ο γαληνίτης (6%), ο ανγκλεσίτης (2%), ο σιδηροπυρίτης (2%), ο χαλκοπυρίτης (1%) και ο σφαλερίτης (1%). Στο δείγμα ακόμη εντοπίστηκε αρσеноπυρίτης και ιορδανίτης.

Η χημική ανάλυση έδειξε ότι πρόκειται για πέτρωμα με αυξημένο περιεχόμενο σε μόλυβδο (Pb) που οφείλεται στην παρουσία του γαληνίτη και του ανγκλεσίτη, με αυξημένο περιεχόμενο σε ψευδάργυρο (Zn) που οφείλεται στην παρουσία του σφαλερίτη και με αυξημένο περιεχόμενο σε χαλκό (Cu) που οφείλεται στην παρουσία του χαλκοπυρίτη.

	
Μεταλλογραφικό Μικροσκόπιο	Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο (SEM)
<p><u>Φωτογραφίες χχ</u></p> <p>Στερεό Δείγμα No.2 (αρχικό, πριν τη βιοεκχύλιση)</p> <p>Παρατηρείται η συμμετοχή του γαληνίτη και του ιορδανίτη στο δείγμα</p>	

Μετά τη βιοεκχύλιση, διαπιστώνεται ότι στο μητρικό πέτρωμα έχει αυξηθεί η περιεκτικότητά του σε (83-86%) και αργιλικά ορυκτά (πυροφυλλίτης, δικίτης 10%), ενώ παραμένει σταθερό σε αστρίους (1%). Το ποσοστό των **μεταλλικών ορυκτών** μετά από τρεις μεταφορές (Δοκιμή **No. 63**, 2014) έχει μειωθεί στο μισό (5%), ενώ μετά και την τέταρτη μεταφορά (Δοκιμή **No.79**, 2014) δεν ξεπερνά το 4%. Τα ορυκτά τα οποία διαπιστώθηκαν είναι ο γαληνίτης, ο σιδηροπυρίτης, ο κυπρίτης, ο σφαλερίτης και ο ιαροσίτης (μετά την τρίτη μεταφορά) και επιπλέον ο αμμωνιοιαροσίτης, ο πλαμποιαροσίτης, και ο ανγκλεσίτης μετά την τέταρτη μεταφορά.

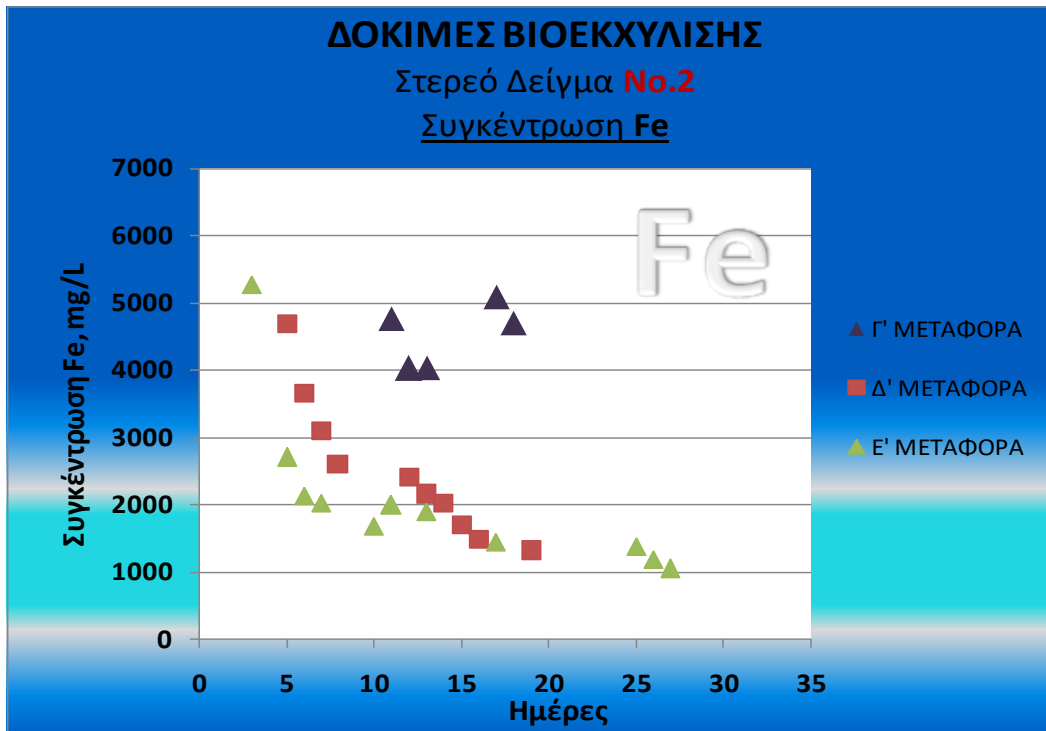
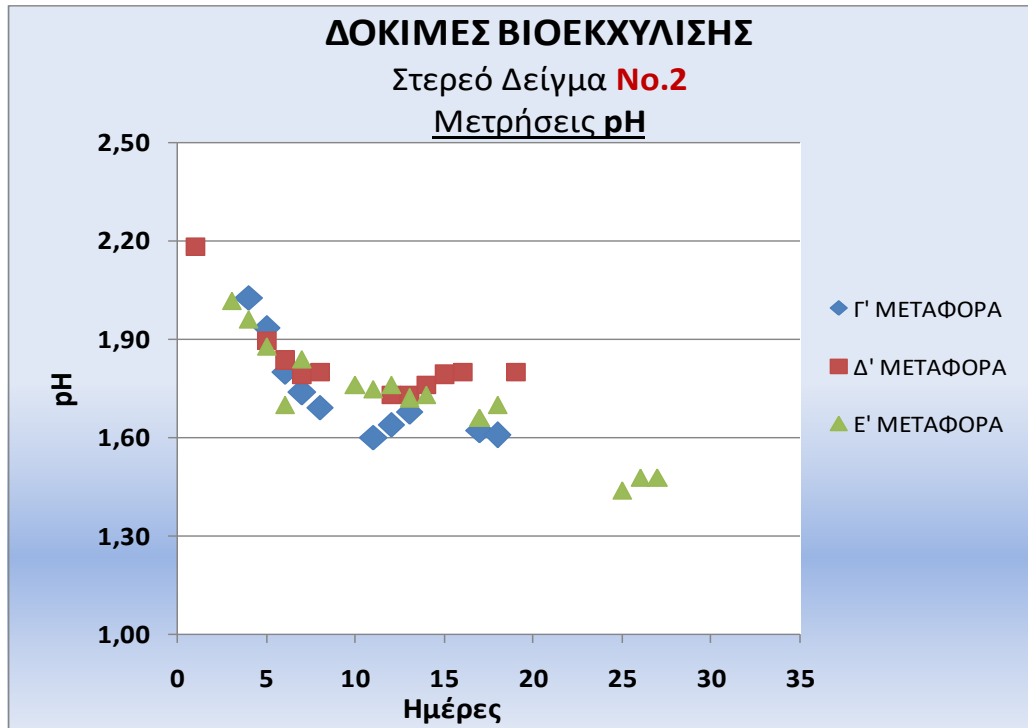
	
Μεταλλογραφικό Μικροσκόπιο	Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο (SEM)
<p><u>Φωτογραφίες χχ</u></p> <p>Στερεό Δείγμα No.2 – Δοκιμή No.73 (μετά τη βιοεκχύλιση)</p> <p>Παρατηρείται η συμμετοχή του γαληνίτη στο δείγμα</p>	

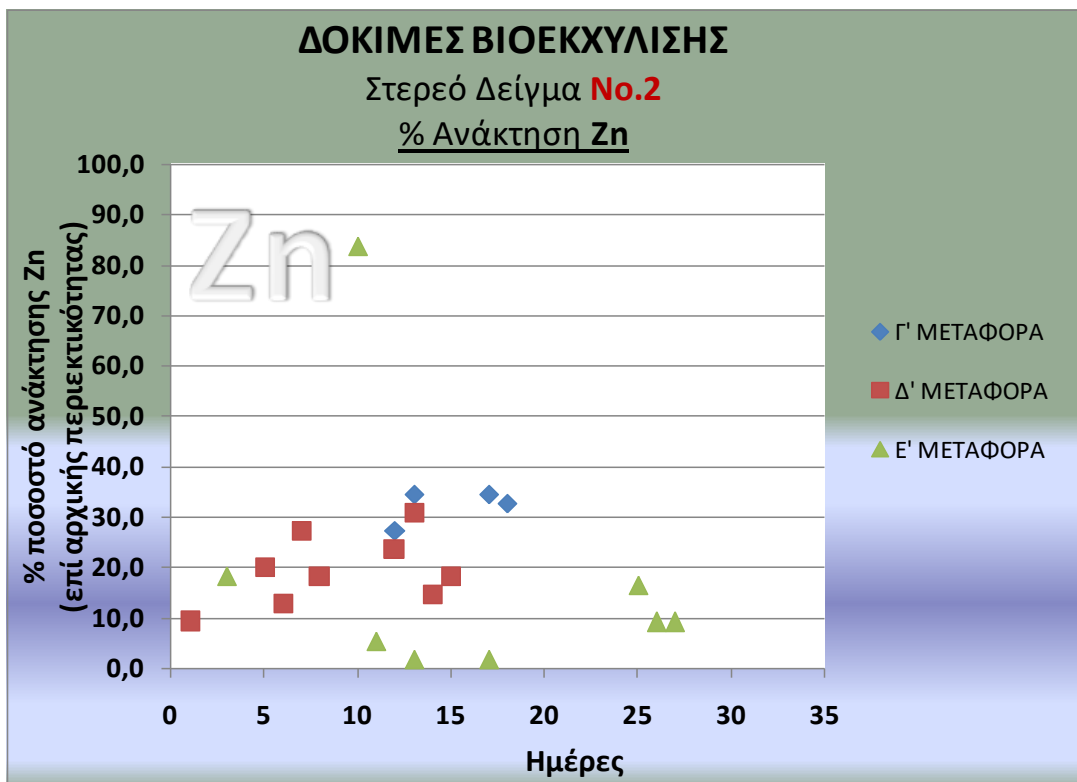
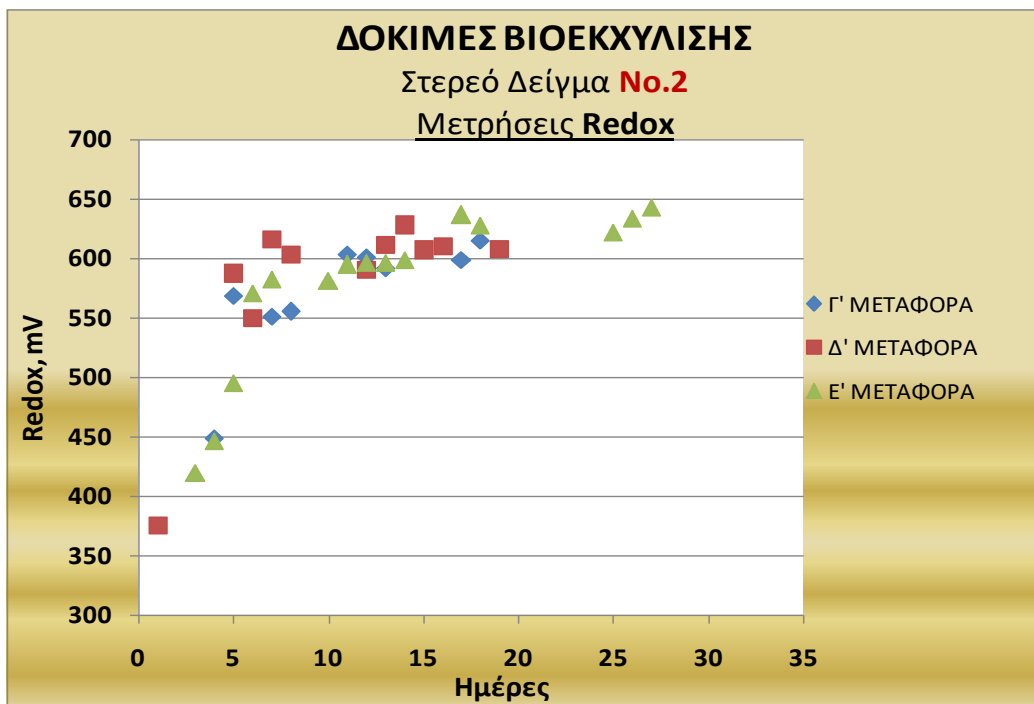
Αναφορικά με την παρατηρούμενη μείωση της περιεκτικότητας του στερεού σε μεταλλικά ορυκτά σε αυτή συνηγορούν και τα ακόλουθα γραφήματα, στα οποία φαίνεται ότι λαμβάνει χώρα διαλυτοποίησή τους από το στερεό προς το διάλυμα, με την %ανάκτηση Zn και Cu –τα οποία βρίσκονται σε περιεκτικότητες ίδιας τάξης μεγέθους στο αρχικό στερεό– να φθάνει μετά την τρίτη κιόλας μεταφορά (οπότε εκτιμάται ότι έχει λάβει χώρα η προσαρμογή της καλλιέργειας των βακτηρίων) έως και το 40%.

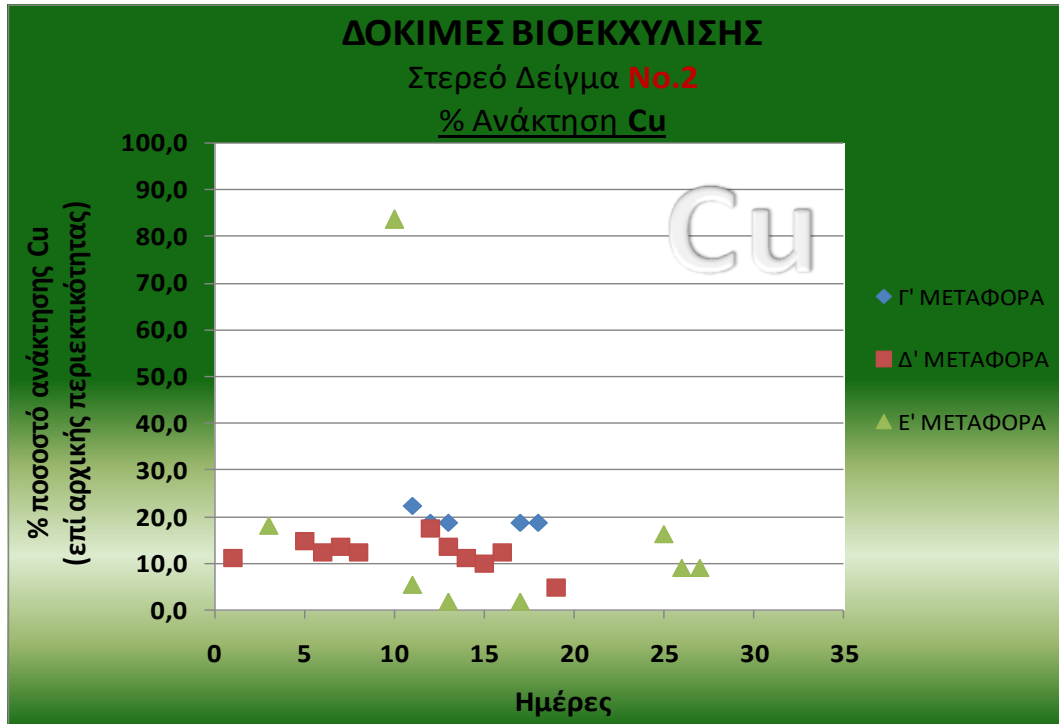
Από τις ανωτέρω εικόνες SEM πριν και μετά τη βιοεκχύλιση είναι ξεκάθαρη η αλλοίωση που δημιουργεί η οξειδωτική δράση των βακτηρίων κατά τη βιοεκχύλιση στην επιφάνεια του στερεού.

Δοκιμές βιοεκχύλισης για το στερεό δείγμα **No.2** την πρώτη περίοδο δοκιμών (2013-2014) έγιναν για δύο διαφορετικές πυκνότητες πολφού, προκειμένου να υπάρξει σύγκριση των αποτελεσμάτων μεταξύ τους. Τα αποτελέσματα δίδονται στα παρακάτω διαγράμματα.

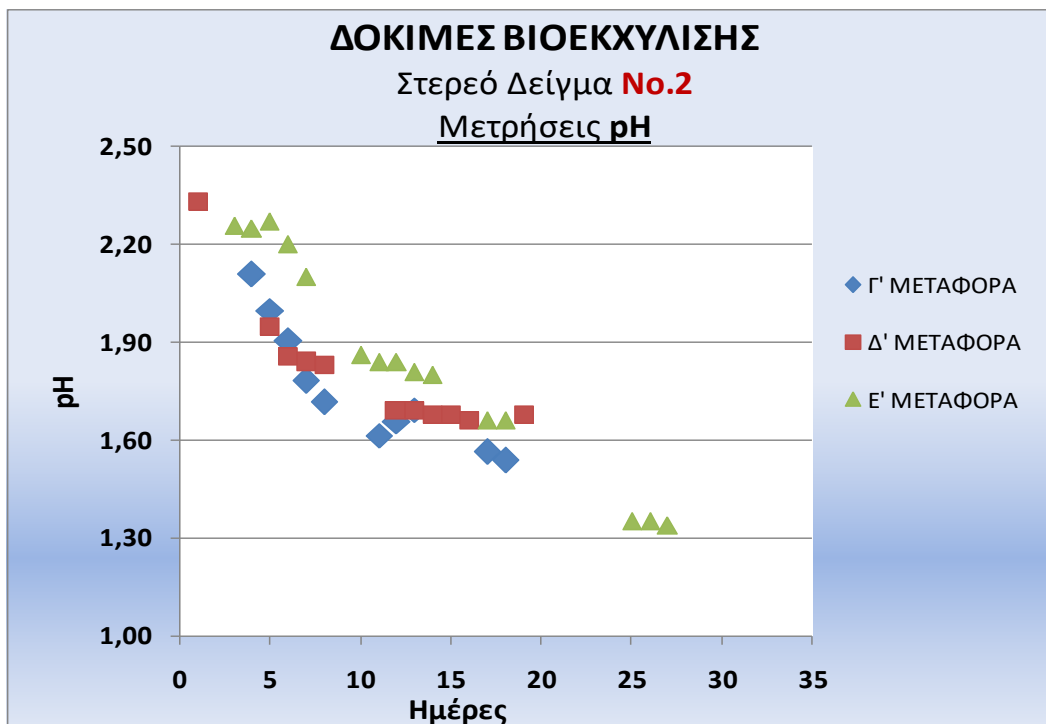
ΔΟΚΙΜΕΣ 2013-2014 – ΣΤΕΡΕΟ Νο.2 – Πυκνότητα πολφού: 2,5%

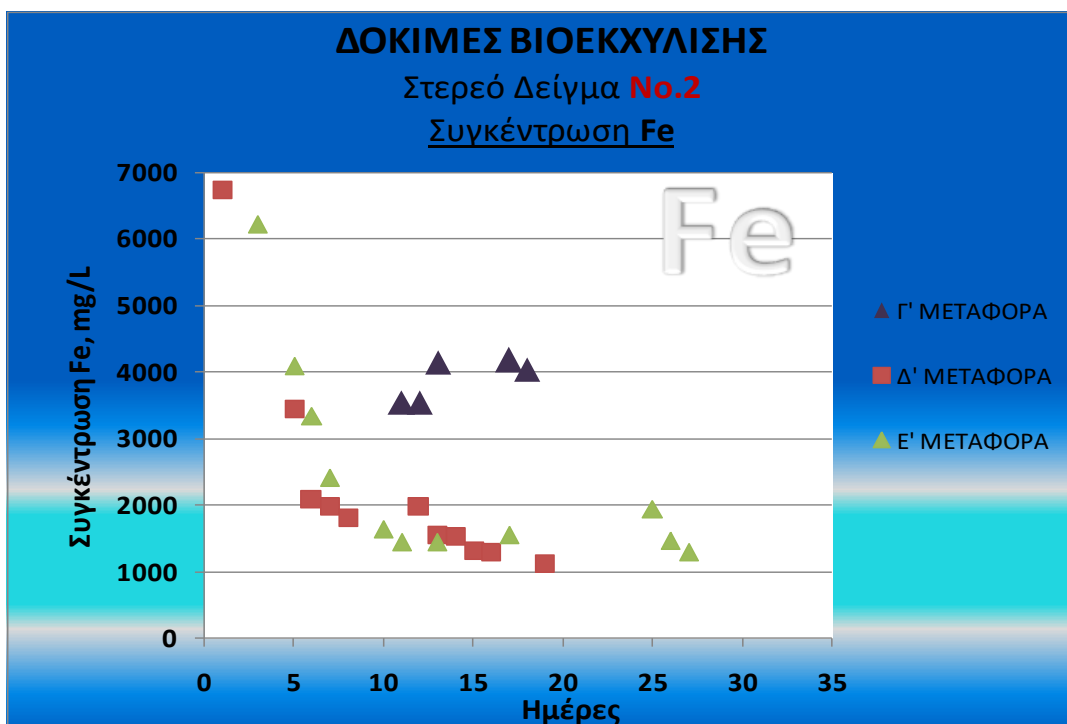
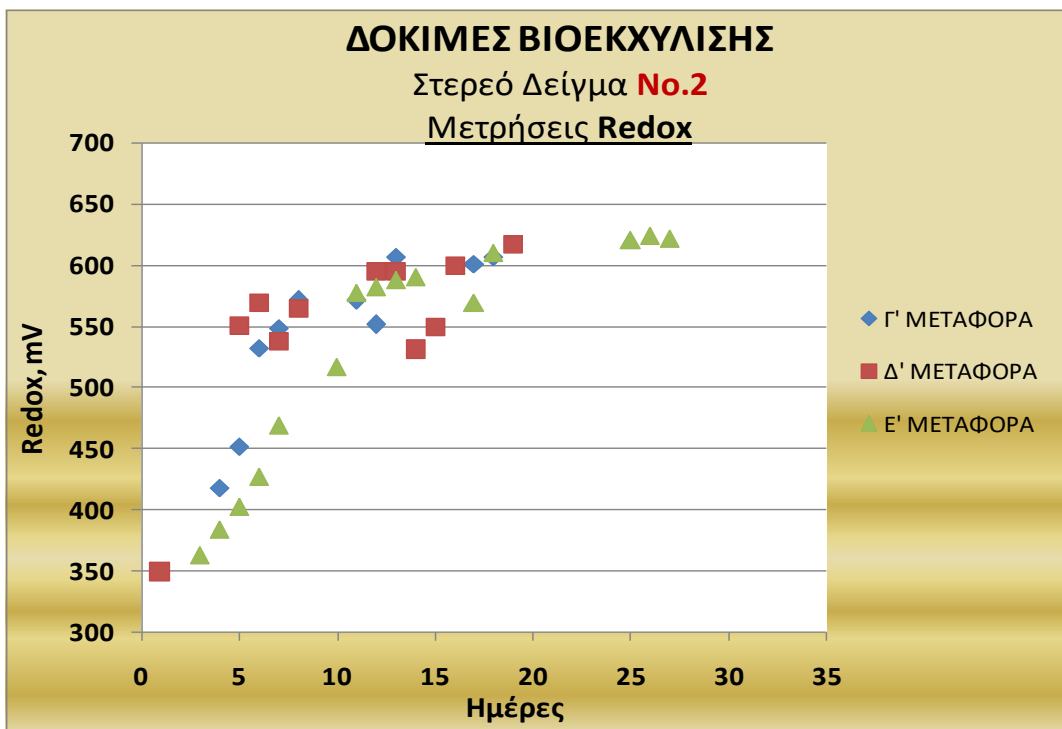


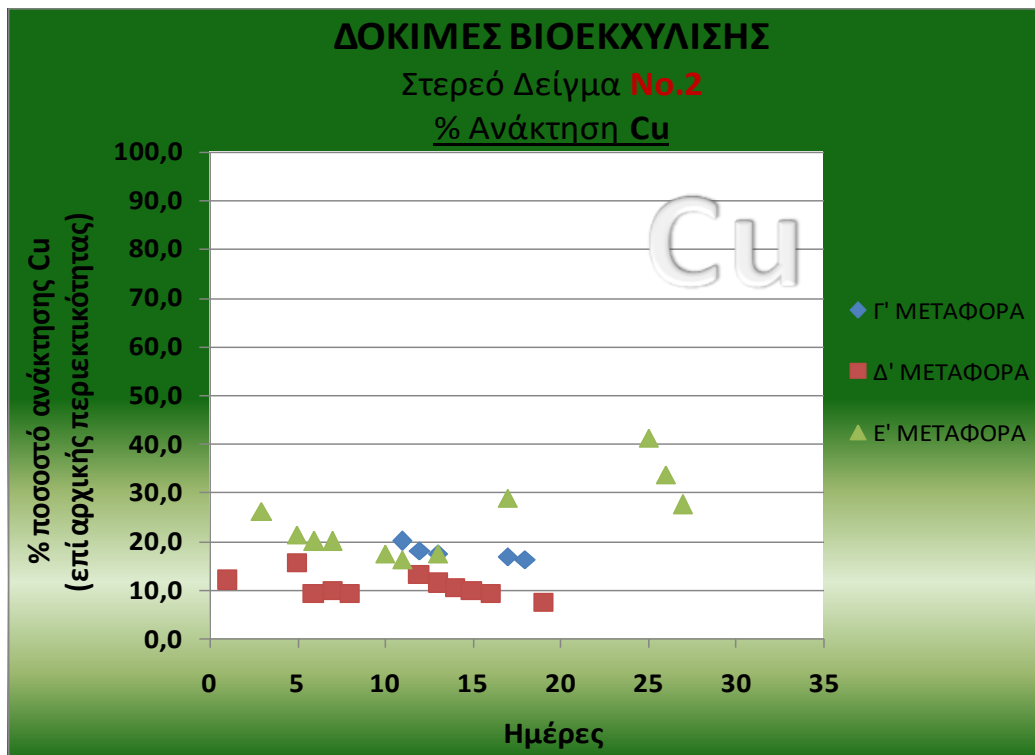
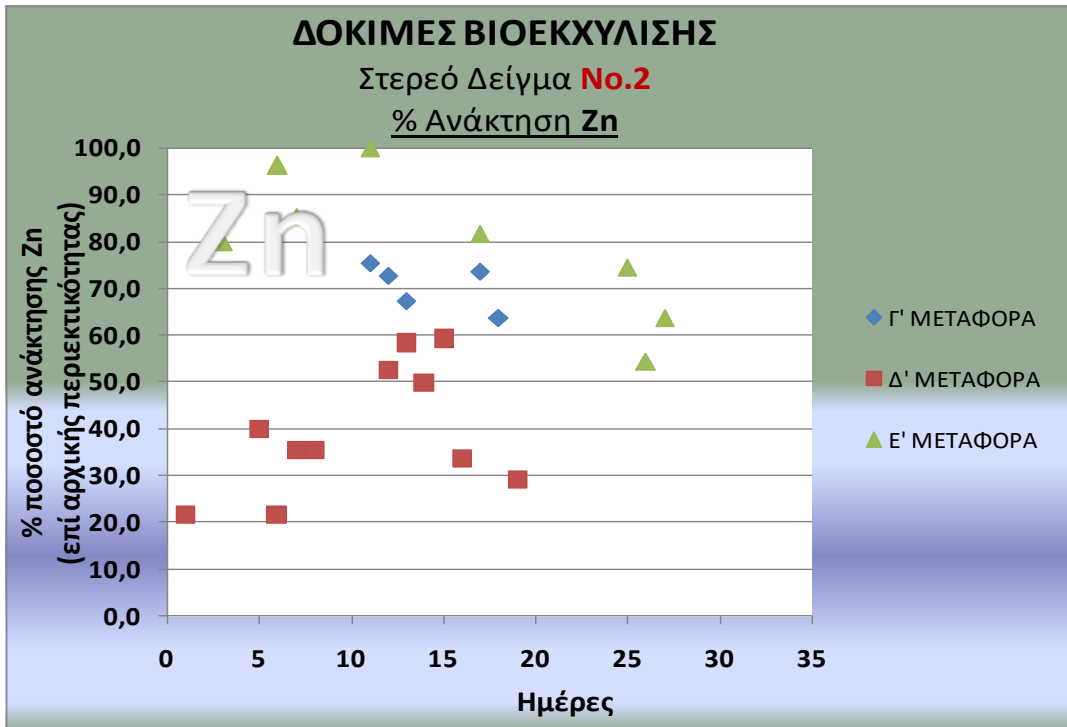




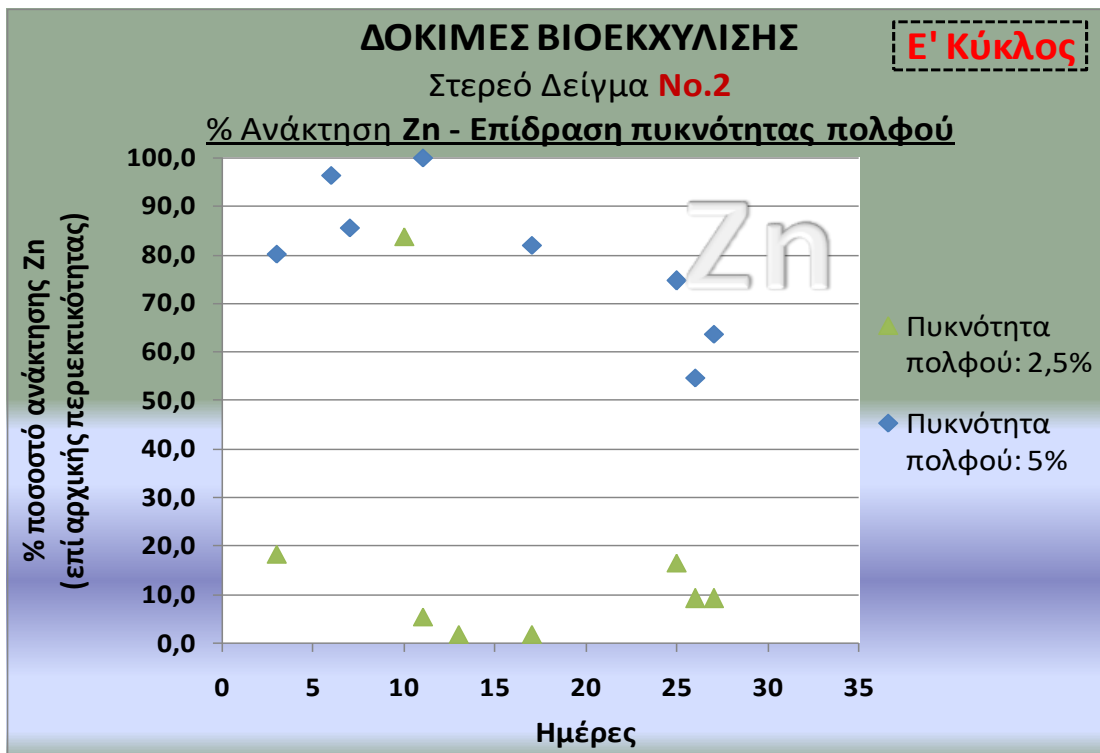
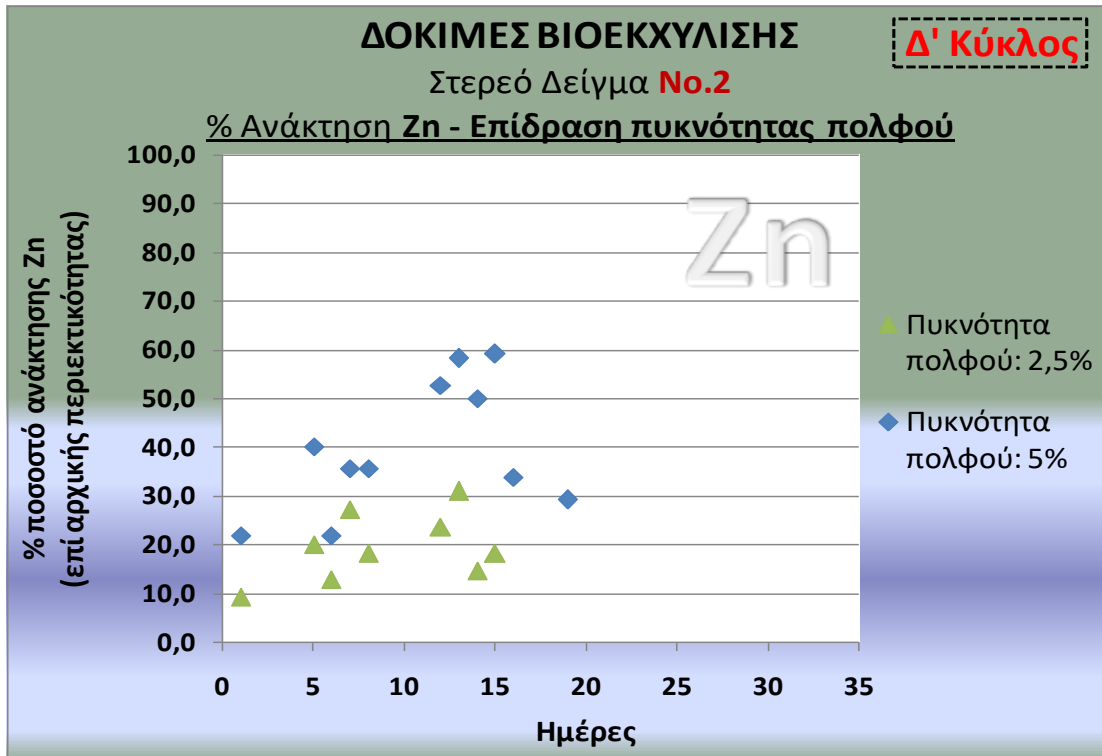
ΔΟΚΙΜΕΣ 2013-2014 – ΣΤΕΡΕΟ No.2 – Πυκνότητα πολφού: 5%

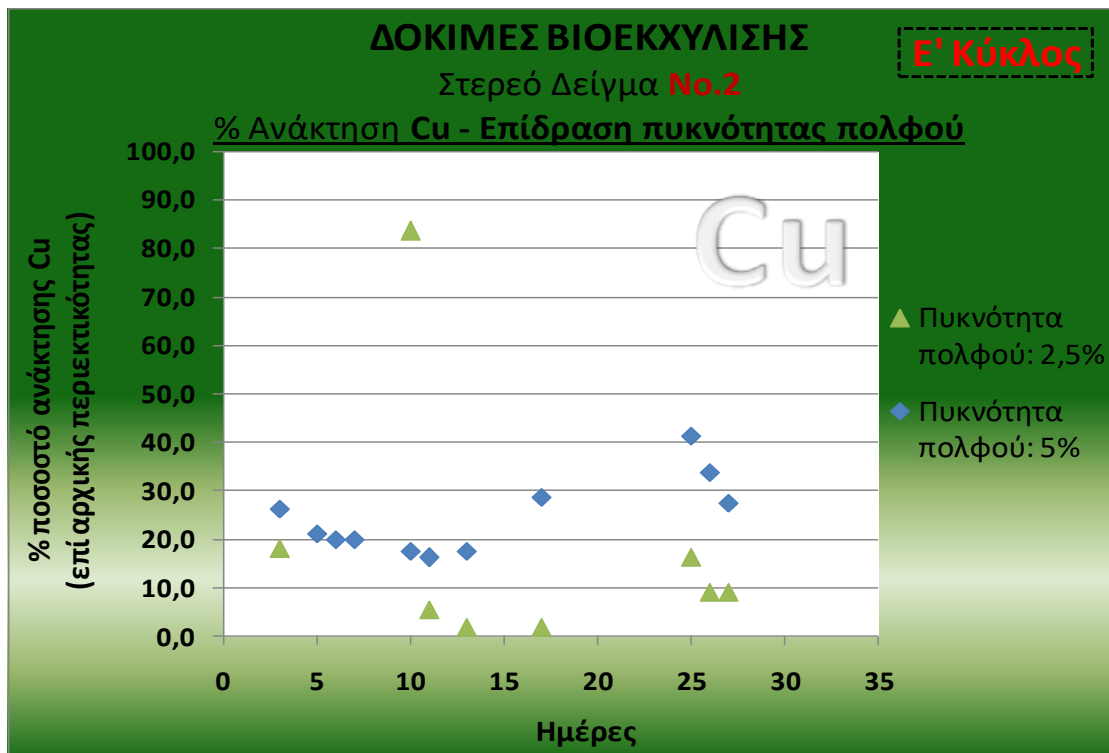
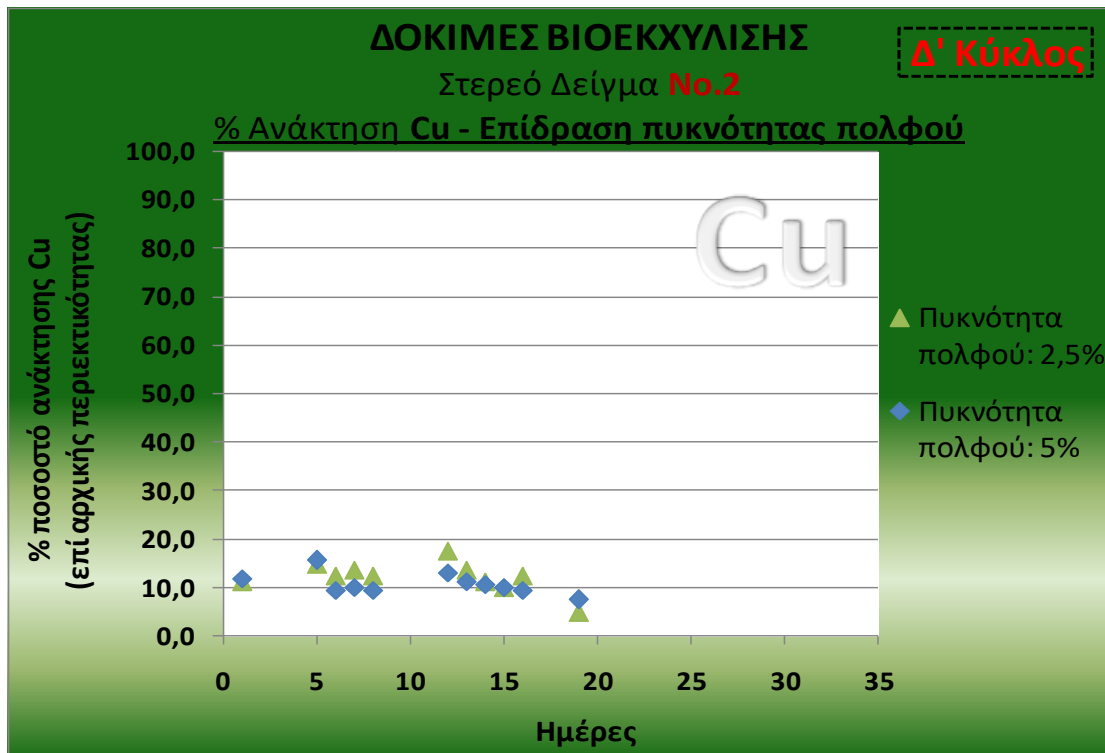






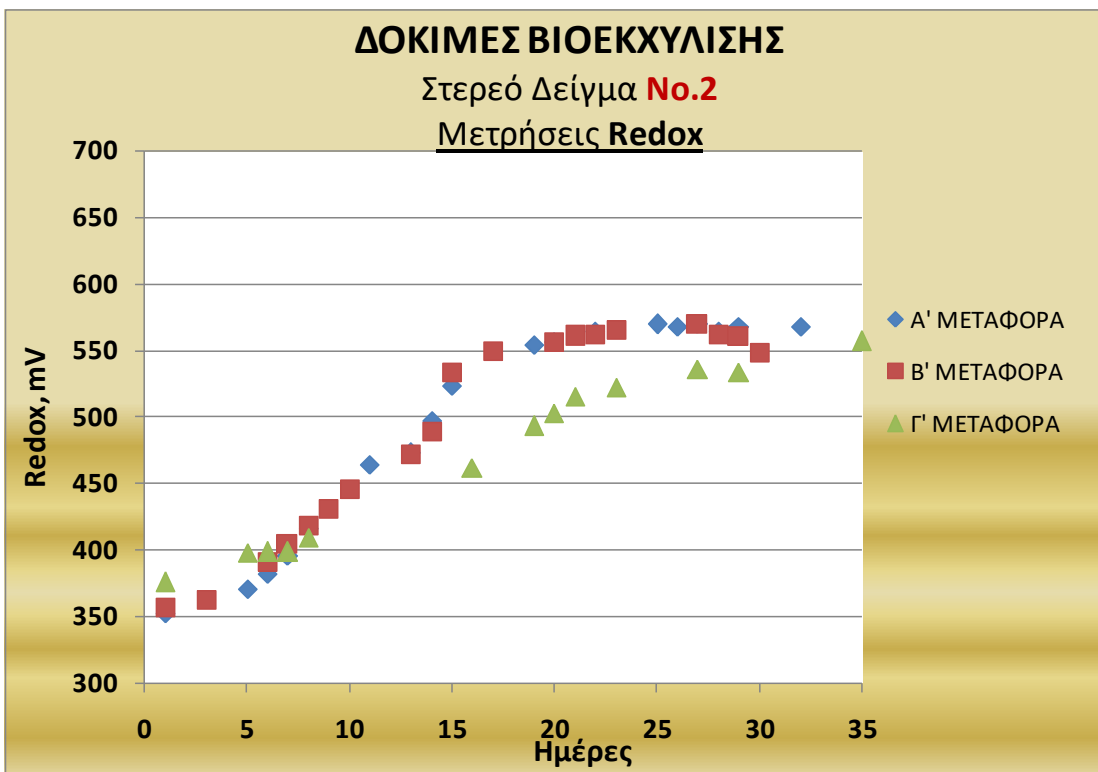
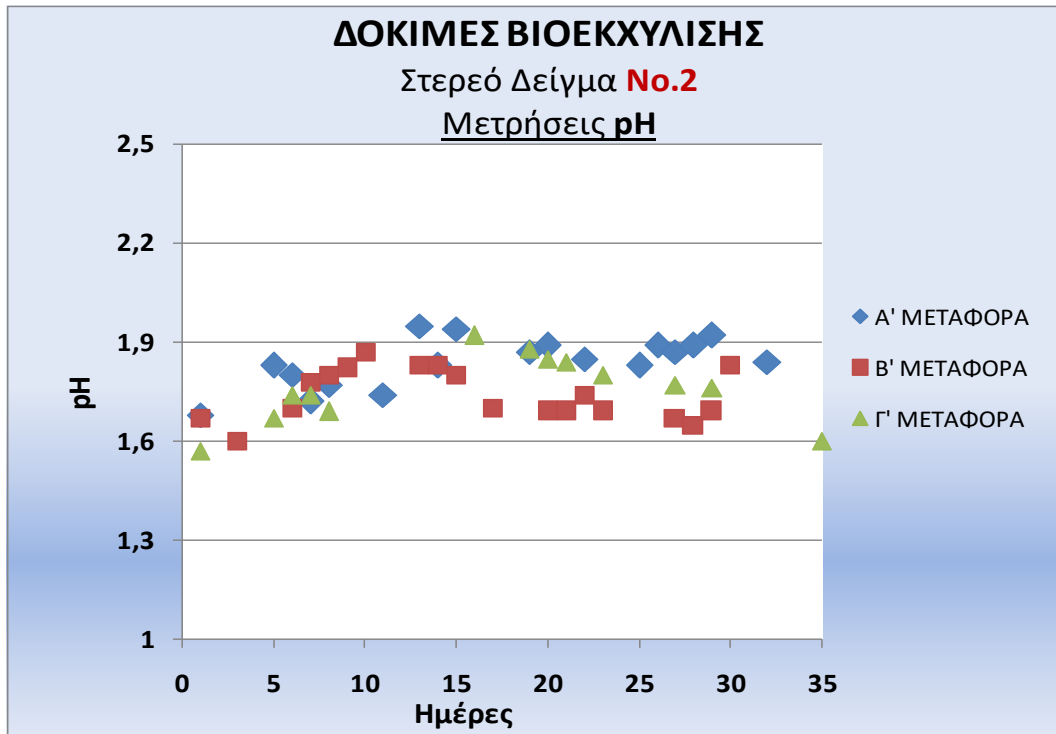
Από το συνδυασμό των ανωτέρω δεδομένων για το στερεό **No.2** (2013-2014) προκύπτουν τα κάτωθι γραφήματα για τις διαφορετικές πυκνότητες πολφού που χρησιμοποιήθηκαν.

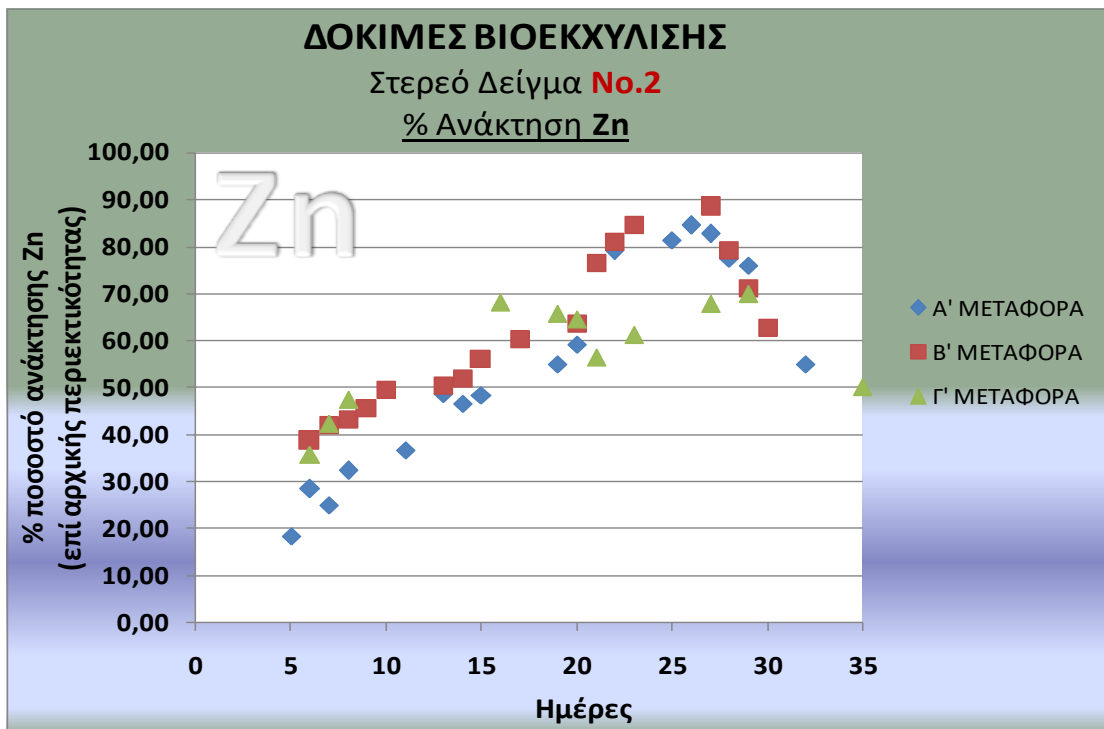
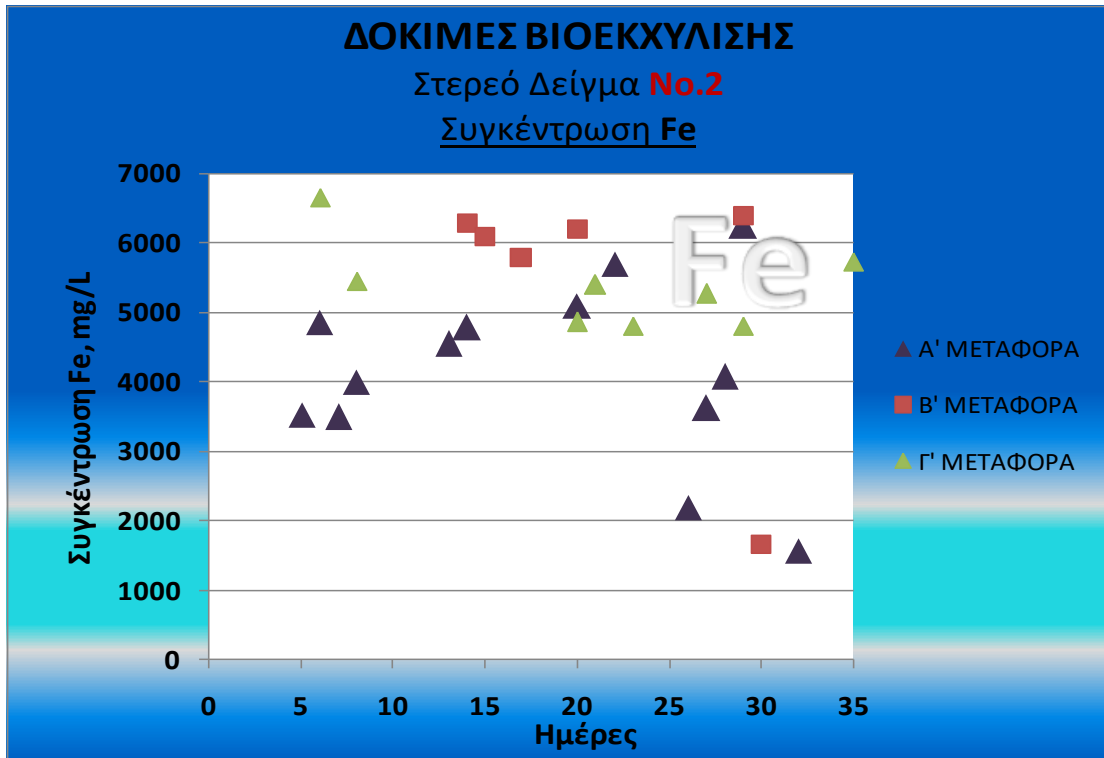


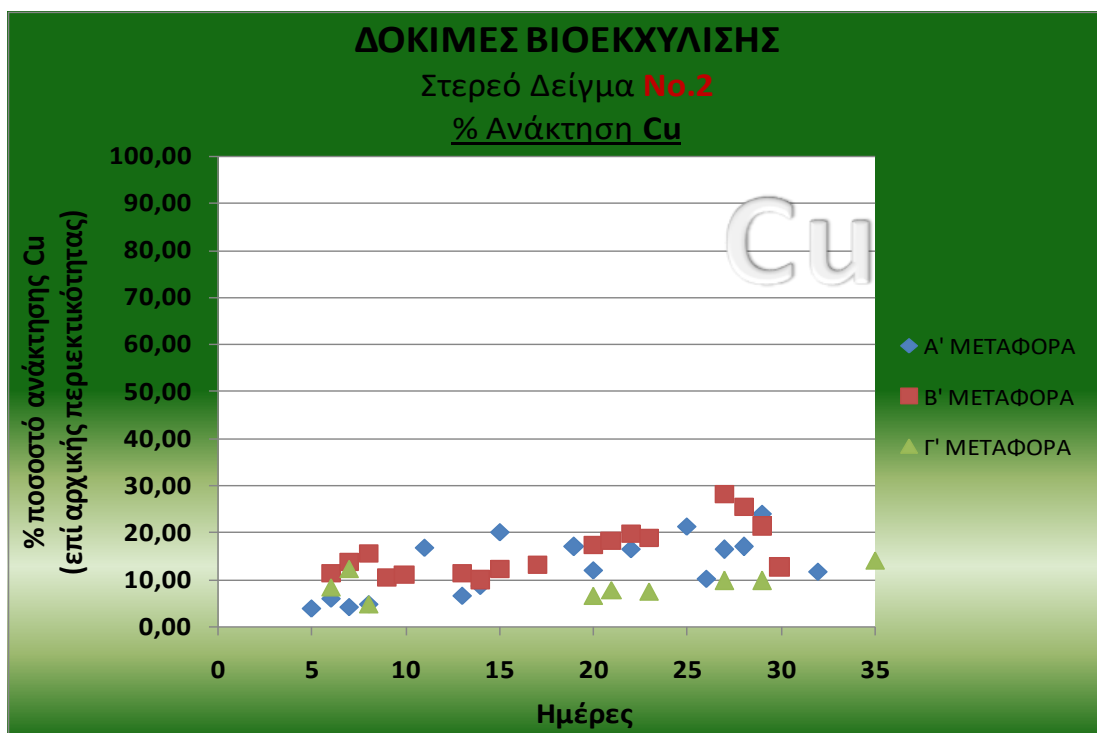


Τη δεύτερη περίοδο δοκιμών (2015-2016) χρησιμοποιήθηκε πυκνότητα πολφού 5% για όλες τις δοκιμές. Τα σχετικά γραφήματα μετρήσεων και χημικών αναλύσεων, ακολουθούν.

ΔΟΚΙΜΕΣ 2015-2016 – ΣΤΕΡΕΟ No.2 – Πυκνότητα πολφού: 5%





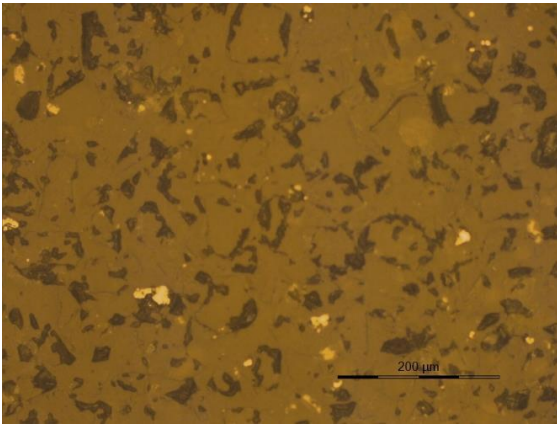
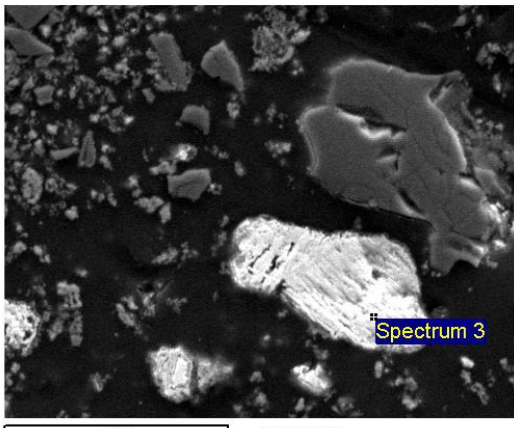


ΣΤΕΡΕΟ ΔΕΙΓΜΑ No.3

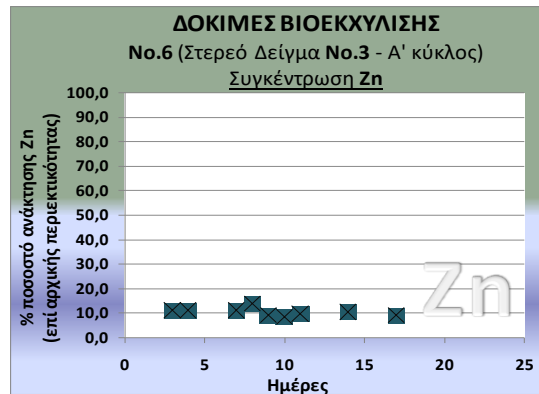
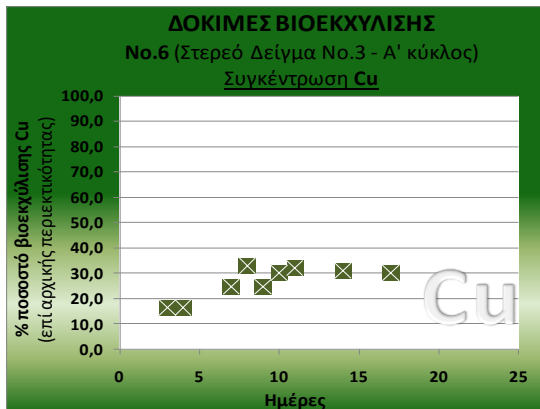
Το στερεό **No.3** προέρχεται από το μεταλλείο του Αγ. Φιλίππου και αφορά απορρίμματα εξόρυξης. Η ορυκτολογική-πετρογραφική του ανάλυση έδειξε ότι το μητρικό πέτρωμα του αρχικού στερεού (**πριν τη βιοεκχύλιση**) αποτελείται κυρίως από χαλαζία (88%) ο οποίος παρουσιάζεται ιδιαίτερα καταπονημένος τεκτονικά (εμφανίζει πολλαπλές διακλάσεις), αργιλικά ορυκτά (καολινίτης, πυροφυλλίτης 7%) και αστρίους (2%) των οποίων οι κρύσταλλοι παρουσιάζουν επίσης πολλαπλές διαρρήξεις. Η τεκτονική καταπόνηση του δείγματος πιθανότερα οφείλεται στον τρόπο επεξεργασίας του αρχικού μεταλλεύματος και απόρριψης του. Το ποσοστό των μεταλλικών ορυκτών κυμαίνεται περίπου στο 3-4%. Τα ορυκτά τα οποία διαπιστώθηκαν είναι ο γαληνίτης, ο ανγκλεσίτης, ο μπενταντίτης, ο σιδηροπυρίτης, ο μαγνητίτης και ο αιματίτης.

Η χημική ανάλυση έδειξε ότι πρόκειται για πέτρωμα με αυξημένο περιεχόμενο σε μόλυβδο (Pb) που οφείλεται στην παρουσία του γαληνίτη και του ανγκλεσίτη και με αυξημένο περιεχόμενο σε χαλκό (Cu) που οφείλεται στην παρουσία του χαλκοπυρίτη.

Μετά τη βιοεκχύλιση, στο τέλος της πρώτης μεταφοράς και πριν την προσαρμογή της καλλιέργειας των βακτηρίων (Δοκιμή No.6, 2015), το μητρικό πέτρωμα αποτελείται κυρίως από χαλαζία (85%), αργιλικά ορυκτά (καολινίτης 10%) και αστρίους (1%), χωρίς διαφοροποίηση του ποσοστού των μεταλλικών ορυκτών. Τα ορυκτά τα οποία διαπιστώθηκαν είναι ο γαληνίτης, ο σιδηροπυρίτης, ο ιαροσίτης και ο ανγκλεσίτης.

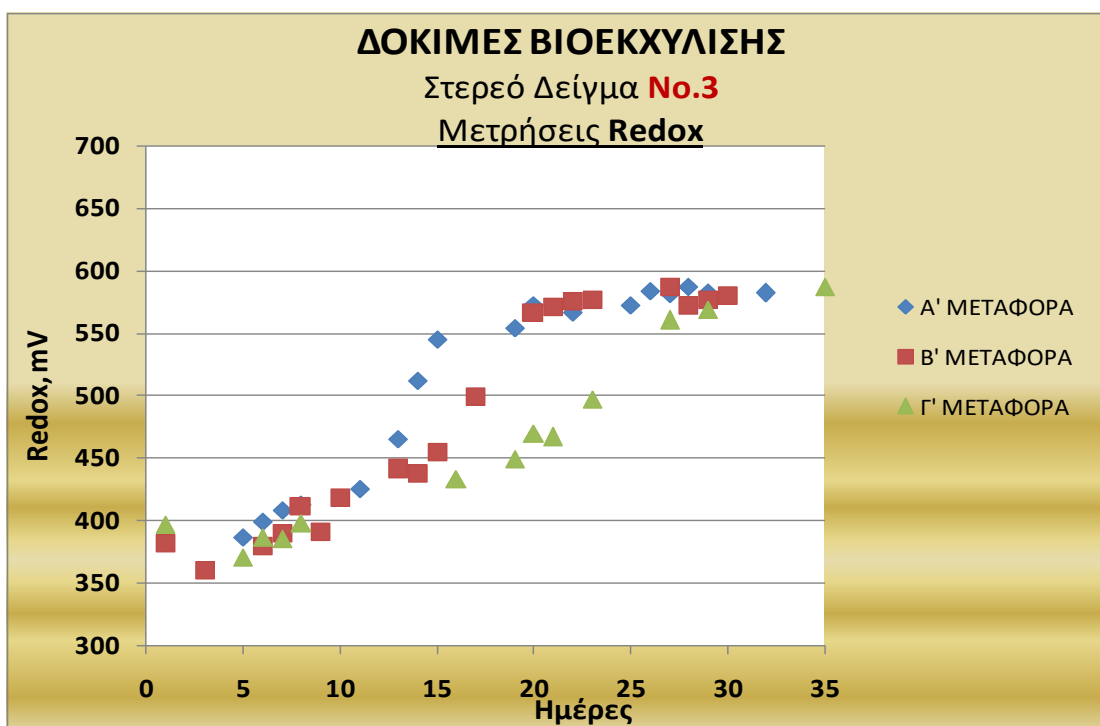
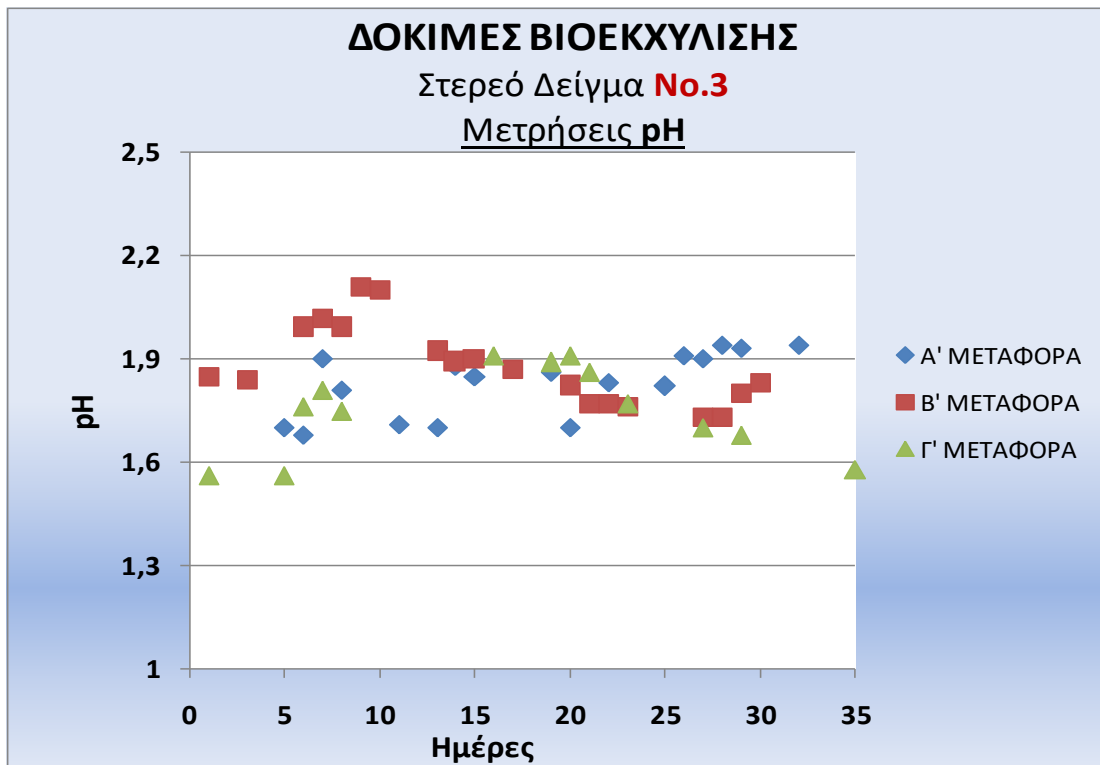
	
<p>Μεταλλογραφικό Μικροσκόπιο</p>	<p>Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο (SEM)</p>
<p><u>Φωτογραφίες χχ</u> Στερεό Δείγμα No.3 – Δοκιμή No.6 (μετά τη βιοεκχύλιση) Παρατηρείται η συμμετοχή του γαληνίτη στο δείγμα</p>	

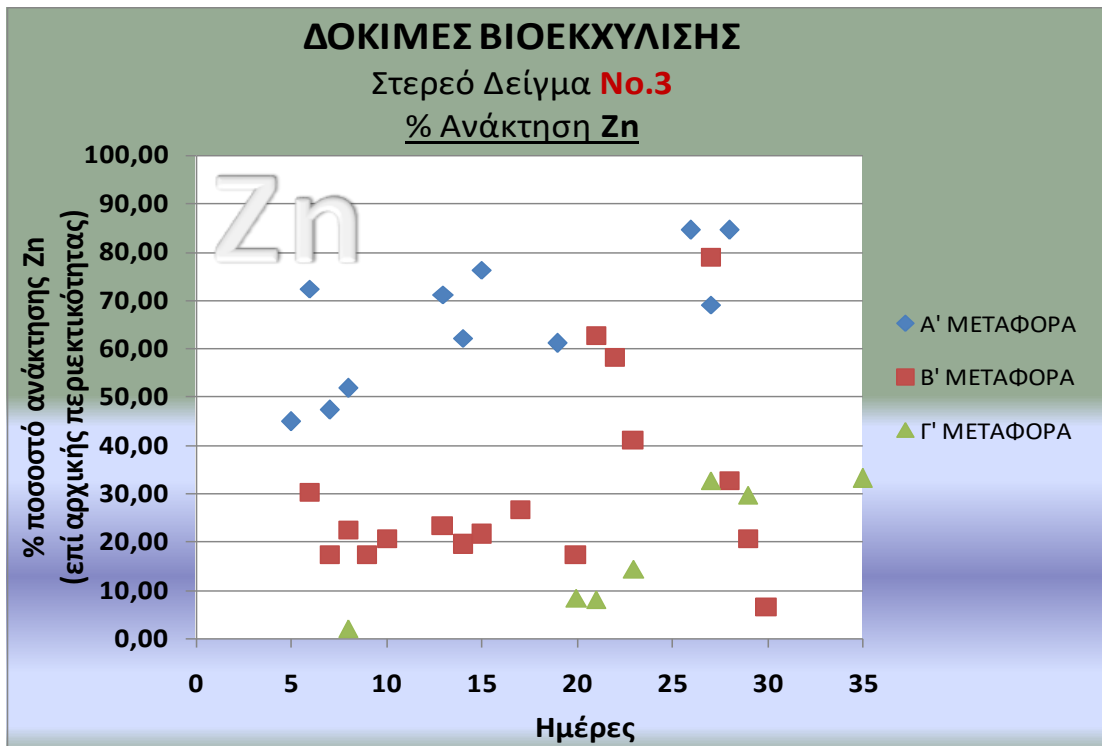
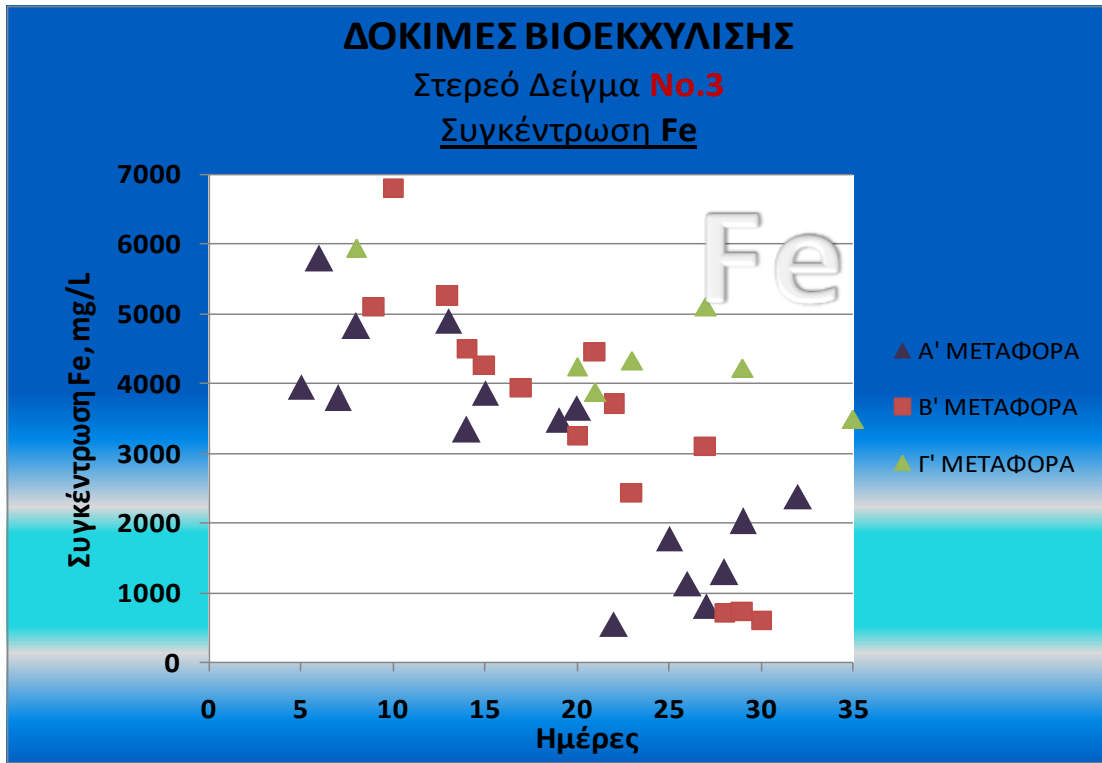
Σε ανάλογη διαπίστωση αναφορικά με τη μη διαφοροποίηση της περιεκτικότητας του στερεού σε μεταλλικά ορυκτά συνάδει και το γεγονός ότι μετά την πρώτη μεταφορά, το ποσοστό ανάκτησης Zn είναι λιγότερο από 10%, και μόνο η % ανάκτηση Cu φθάνει έως το 30%, με την περιεκτότητά του, όμως, στο αρχικό στερεό να είναι πολύ μικρότερη από εκείνη του Zn και του Pb.

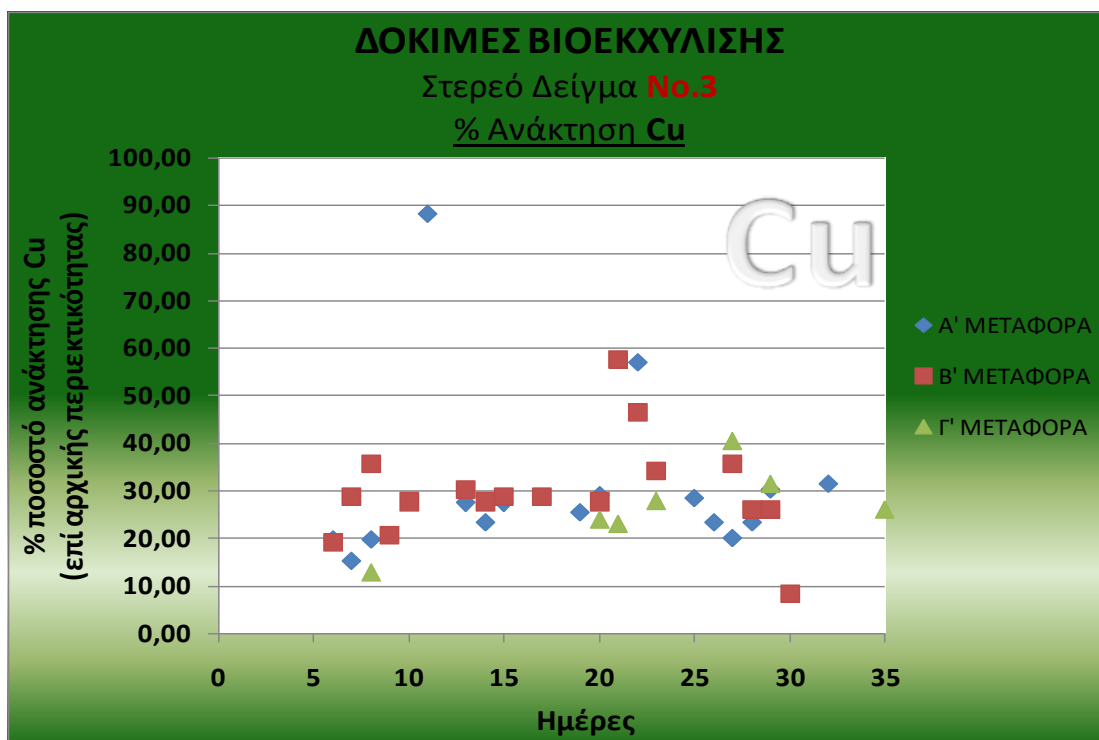


Δοκιμές βιοεκχύλισης για το στερεό δείγμα **No.3** πραγματοποιήθηκαν εκ νέου **μετά την πάροδο της περιόδου προσαρμογής της καλλιέργειας των βακτηρίων** (περίπου 2 μήνες **μετά**), όπου διακρίνεται ξεκάθαρα στα παρακάτω διαγράμματα η αύξηση της & ανάκτησης Zn και Cu από την πρώτη κιάλας μεταφορά.

ΔΟΚΙΜΕΣ 2015-2016 – ΣΤΕΡΕΟ **No.3** – Πυκνότητα πολφού: **5%**





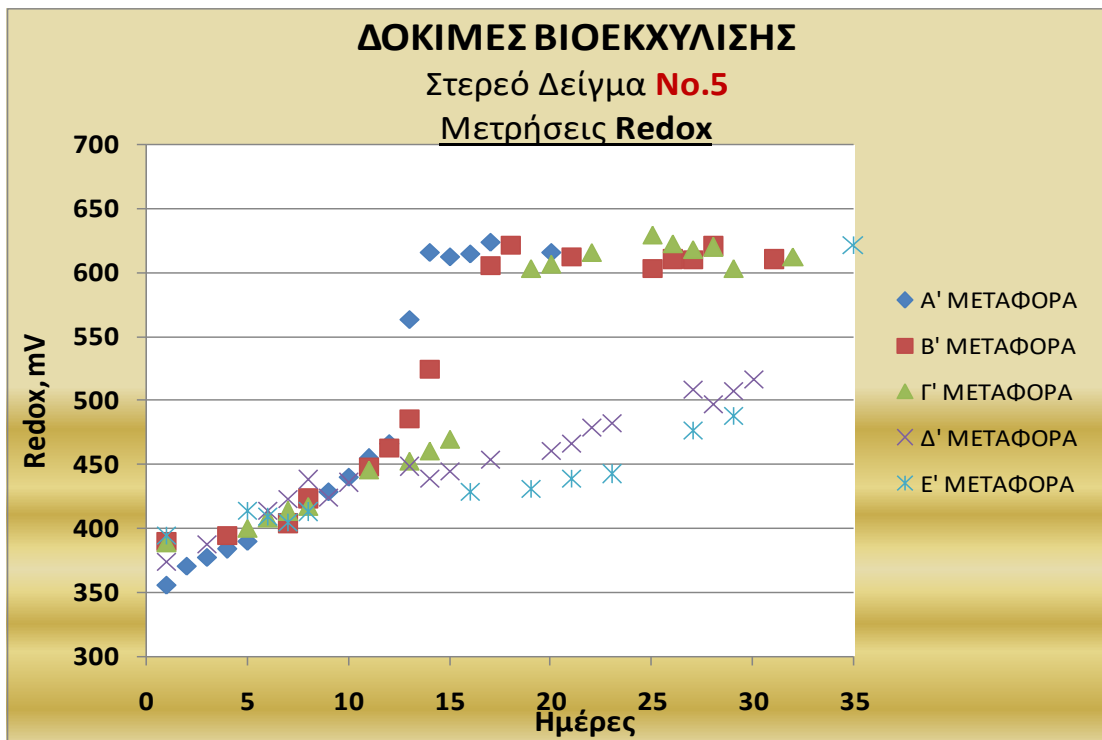
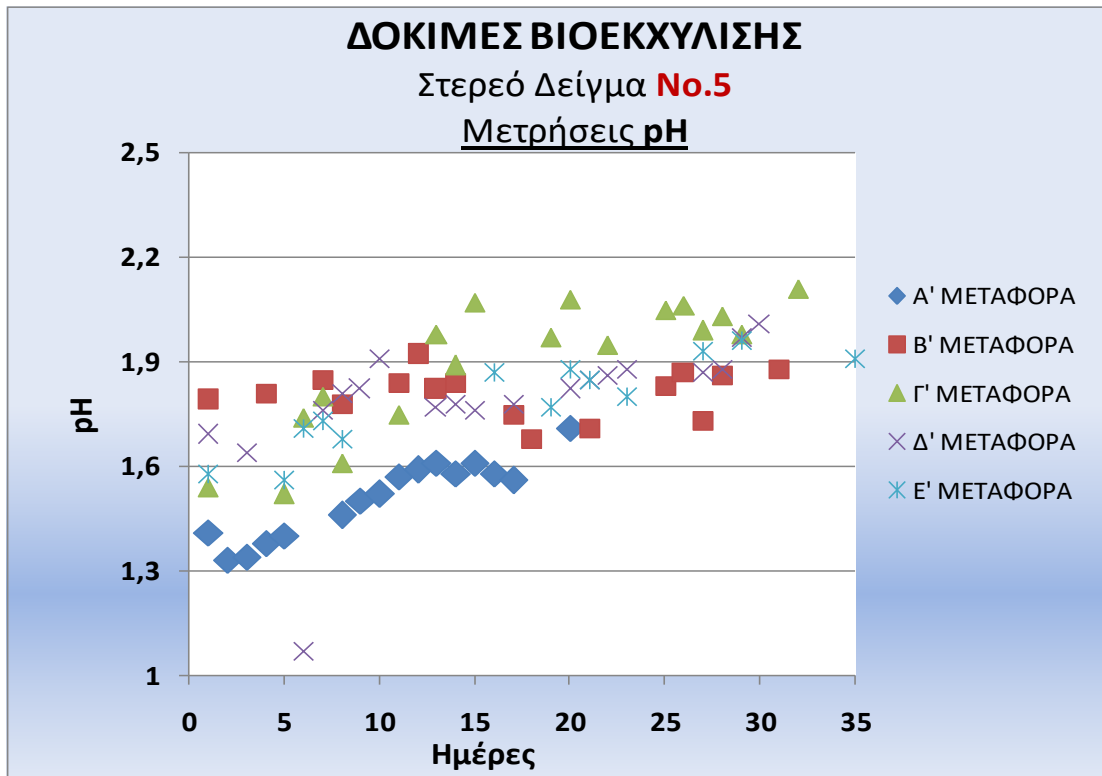
**ΣΤΕΡΕΟ ΔΕΙΓΜΑ No.5**

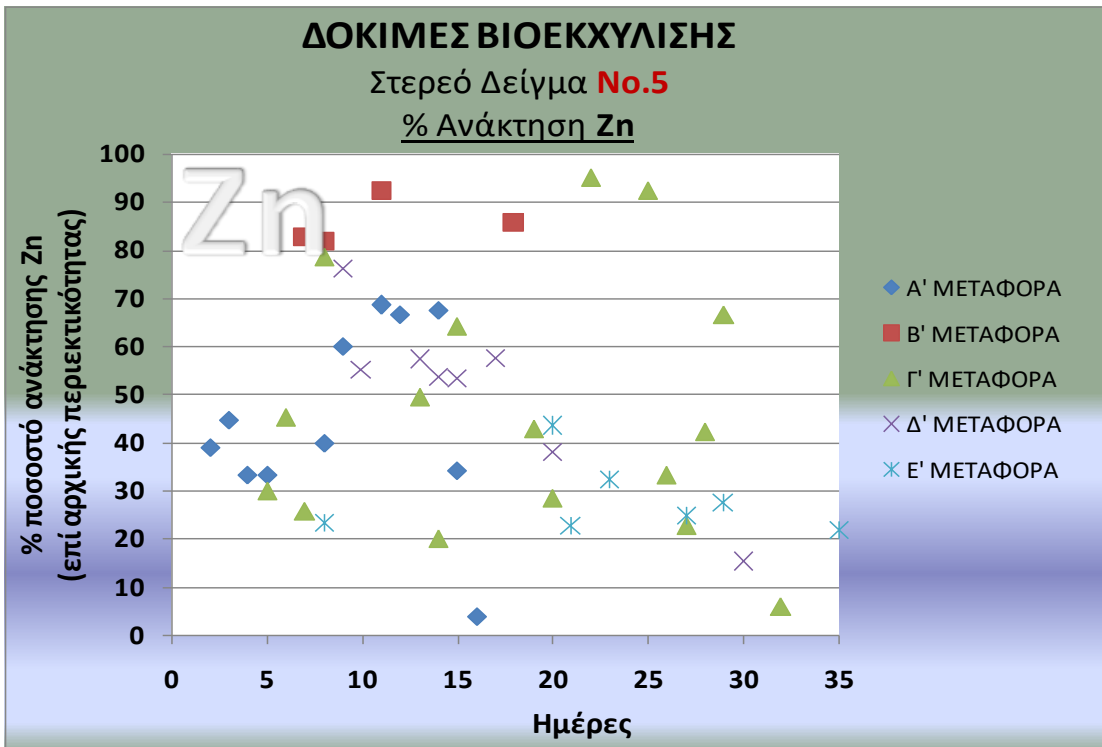
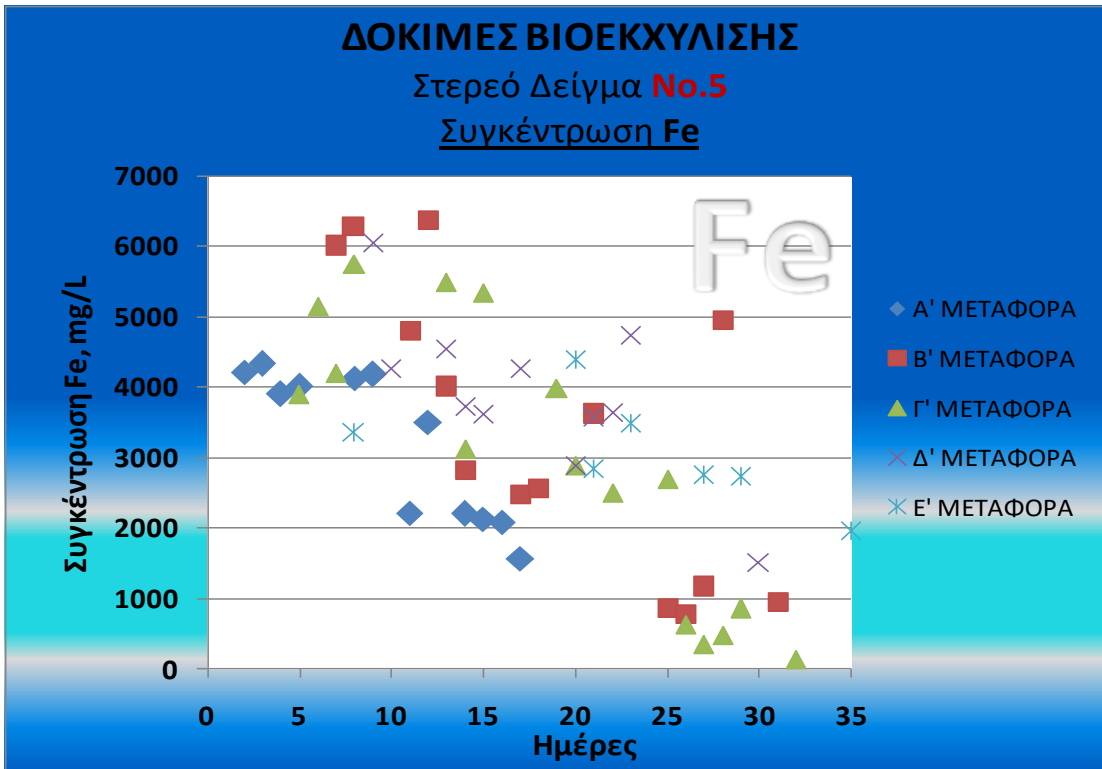
Το στερεό **No.5** προέρχεται από το εργοστάσιο εμπλουτισμού, από λίμνη τελμάτων. Η ορυκτολογική-πετρογραφική του ανάλυση έδειξε ότι το μητρικό πέτρωμα του αρχικού στερεού (**πριν τη βιοεκχύλιση**) αποτελείται κυρίως από χαλαζία (80%), αργιλικά ορυκτά (καολινίτης, 10%), ασβεστίτη (6%) και αστρίους (2%). Το ποσοστό των **μεταλλικών ορυκτών** κυμαίνεται περίπου στο 2%. Τα ορυκτά τα οποία διαπιστώθηκαν είναι ο γαληνίτης, ο ανγκλεσίτης, ο σφαλερίτης και ο σιδηροπυρίτης.

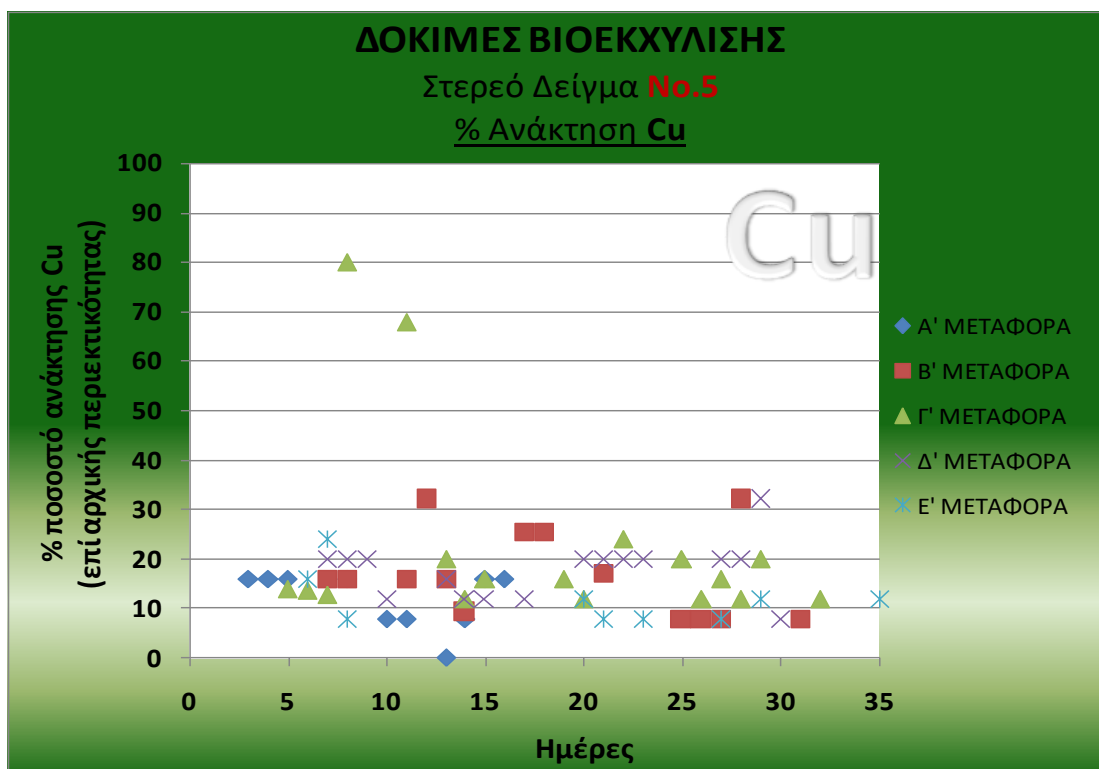
Η χημική ανάλυση έδειξε ότι πρόκειται για πέτρωμα με αυξημένο περιεχόμενο σε μόλυβδο (Pb) που οφείλεται στην παρουσία του γαληνίτη, με αυξημένο περιεχόμενο σε ψευδάργυρο (Zn) που οφείλεται στην παρουσία του σφαλερίτη και με αυξημένο περιεχόμενο σε χαλκό (Cu) που οφείλεται στην παρουσία του χαλκοπυρίτη.

Μετά τη βιοεκχύλιση, στο τέλος της πρώτης μεταφοράς (Δοκιμή **No.24**, 2015), το μητρικό πέτρωμα αποτελείται κυρίως από χαλαζία (85%), αργιλικά ορυκτά (καολινίτης 10%), και αστρίους (1%), ενώ το ποσοστό των μεταλλικών ορυκτών δεν διαφοροποιείται σημαντικά. Τα ορυκτά τα οποία διαπιστώθηκαν είναι ο γαληνίτης, ο σιδηροπυρίτης, ο ιαροσίτης και ο σφαλερίτης.

ΔΟΚΙΜΕΣ 2015-2016 – ΣΤΕΡΕΟ Νο.5 – Πυκνότητα πολφού: 5%

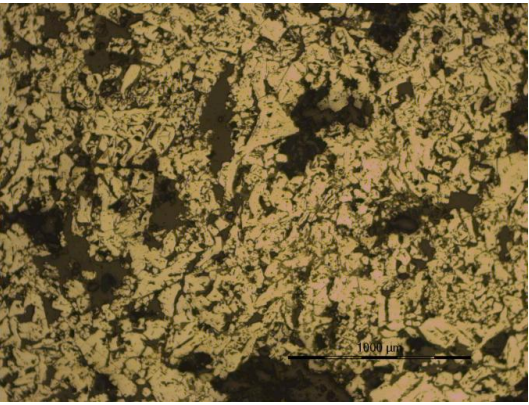
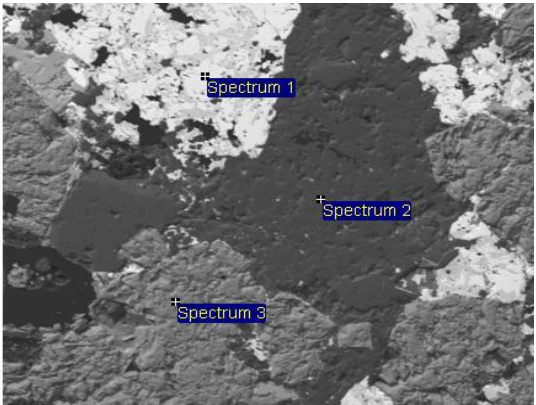




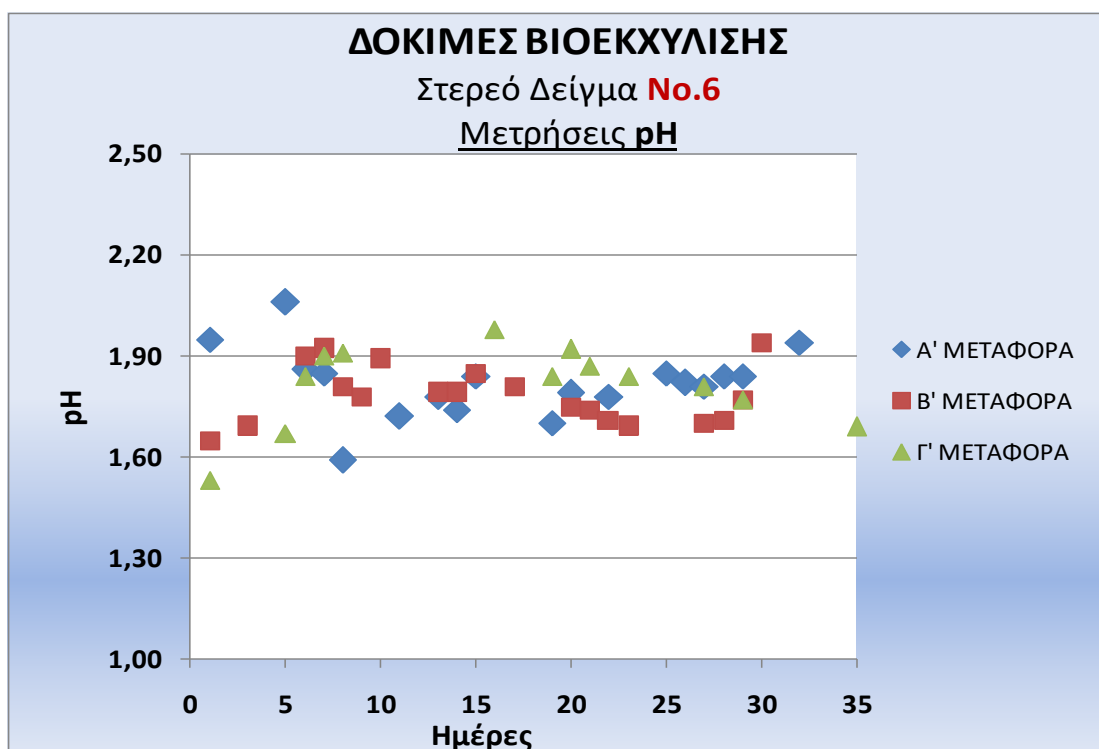
**ΣΤΕΡΕΟ ΔΕΙΓΜΑ No.6**

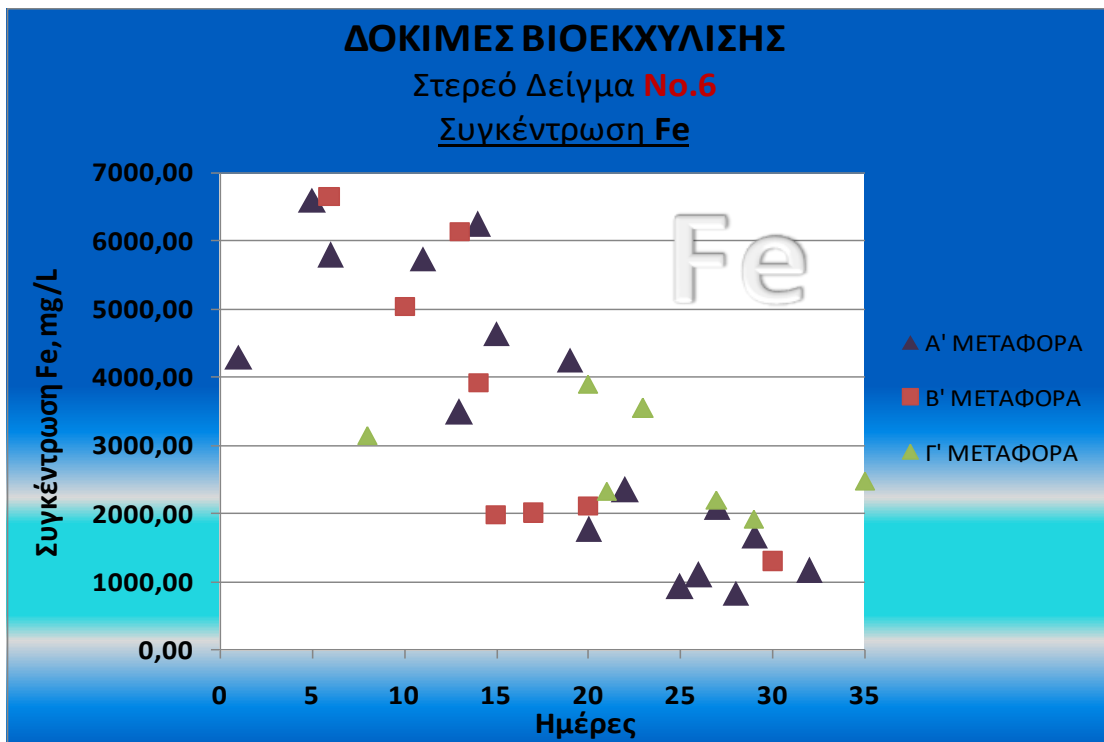
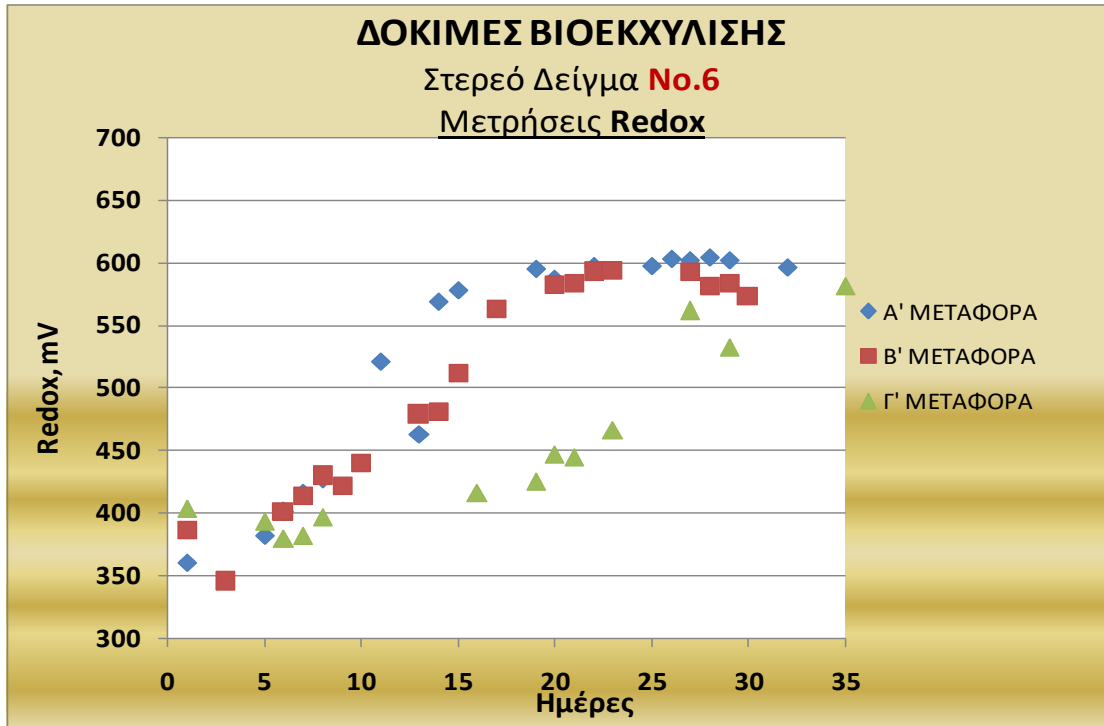
Το στερεό **No.6** προέρχεται από το εργοστάσιο εμπλουτισμού, αποτελεί μεταλλοφόρο δείγμα καθώς συλλέχθηκε κάτω από το σπαστήρα. Η ορυκτολογική-πετρογραφική του ανάλυση έδειξε ότι το μητρικό πέτρωμα του αρχικού στερεού (**πριν τη βιοεκχύλιση**) αποτελείται κυρίως από χαλαζία (69%) ο οποίος παρουσιάζεται ιδιαίτερα καταπονημένος τεκτονικά (εμφανίζει πολλαπλές διακλάσεις), αργιλικά ορυκτά (καολινίτης, δικίτης, μοντμοριλλονίτης, πυροφυλλίτης 5%), αμφίβολοι (3%), μαρμαρυγίες (2%) και αστρίους (1%) των οποίων οι κρύσταλλοι παρουσιάζουν επίσης πολλαπλές διαρρήξεις. Η τεκτονική καταπόνηση του δείγματος πιθανότερα οφείλεται στον τρόπο επεξεργασίας του αρχικού μεταλλεύματος και απόρριψης του. Το ποσοστό των μεταλλικών ορυκτών κυμαίνεται περίπου στο 25%. Τα ορυκτά τα οποία διαπιστώθηκαν είναι ο γαληνίτης (20%), ο ανγκλεσίτης (2%), ο μαγνητίτης (2%), ο χαλκοπυρίτης (1%) και ο κεστερίτης (1%). Στο δείγμα ακόμη εντοπίστηκε βαρύτης και τενναντίτης.

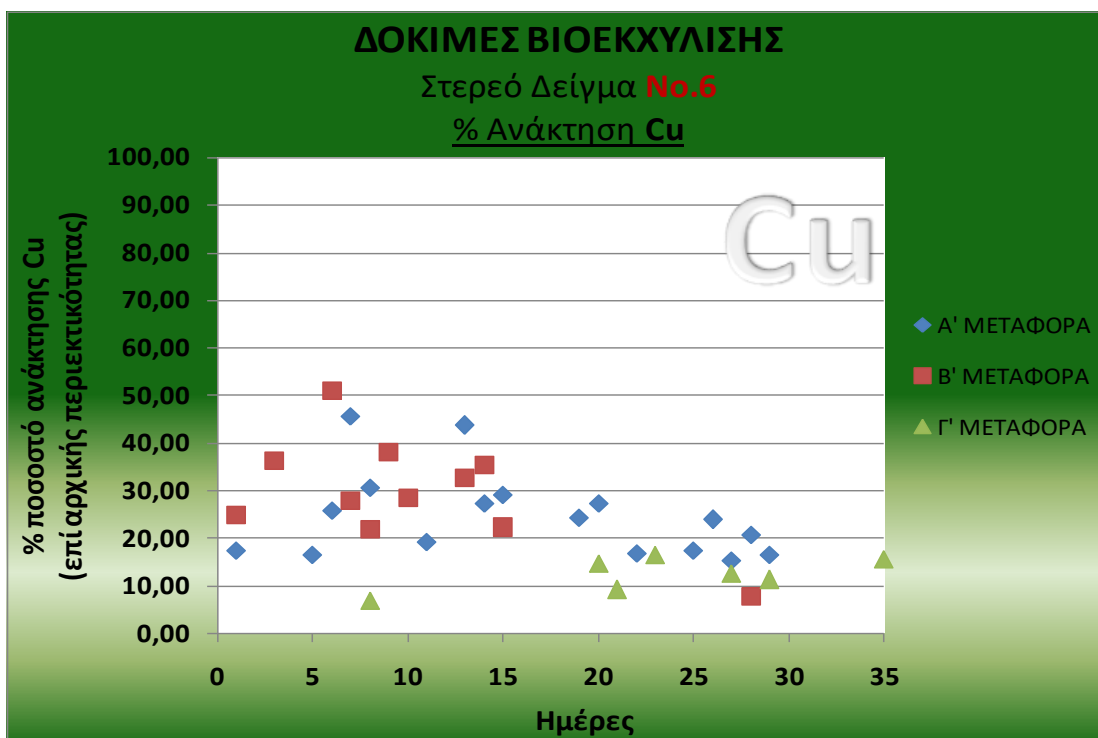
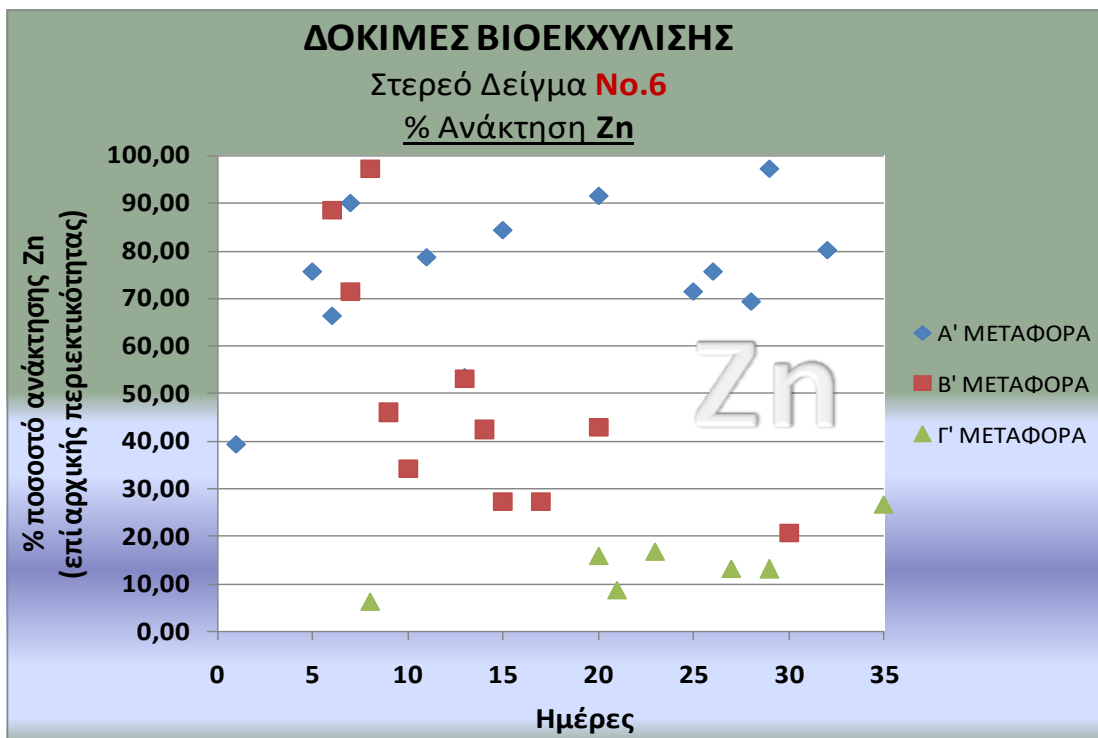
Η χημική ανάλυση έδειξε ότι πρόκειται για πέτρωμα με αυξημένο περιεχόμενο σε μόλυβδο (Pb) που οφείλεται στην παρουσία του γαληνίτη και του ανγκλεσίτη, με αυξημένο περιεχόμενο σε ψευδάργυρο (Zn) που οφείλεται στην παρουσία του κεστερίτη και με αυξημένο περιεχόμενο σε χαλκό (Cu) που οφείλεται στην παρουσία του χαλκοπυρίτη και του κεστερίτη.

	
<p>Μεταλλογραφικό Μικροσκόπιο</p>	<p>Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο (SEM)</p>
<p><u>Φωτογραφίες χχ</u></p> <p>Στερεό Δείγμα No.6 (αρχικό, πριν τη βιοεκχύλιση)</p> <p>Παρατηρείται η συμμετοχή του γαληνίτη, των αργιλικών ορυκτών και του σιδηροπυρίτη στο δείγμα</p>	

ΔΟΚΙΜΕΣ 2015-2016 – ΣΤΕΡΕΟ **No.6** – Πυκνότητα πολφού: 5%







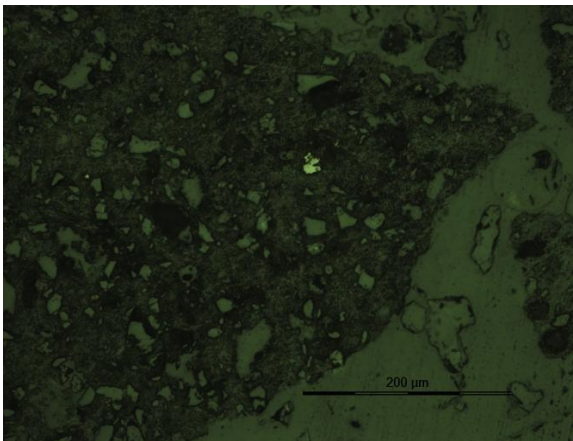
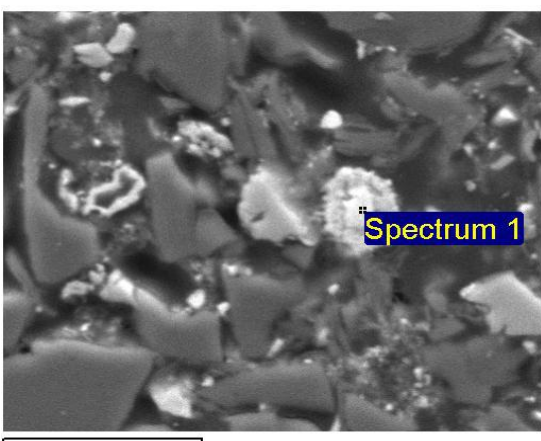
ΣΤΕΡΕΟ ΔΕΙΓΜΑ No.7

Το μητρικό πέτρωμα του αρχικού στερεού (πριν τη βιοεκχύλιση) αποτελείται κυρίως από χαλαζία (78%) ο οποίος παρουσιάζεται ιδιαίτερα καταπονημένος τεκτονικά (εμφανίζει

πολλαπλές διακλάσεις), αργιλικά ορυκτά (δικίτης 7%), μαρμαρυγίες (5%) και αστρίους (1%). Η τεκτονική καταπόνηση του δείγματος πιθανότερα οφείλεται στον τρόπο επεξεργασίας του αρχικού μεταλλεύματος και απόρριψης του. Το ποσοστό των μεταλλικών ορυκτών κυμαίνεται περίπου στο 9%. Τα ορυκτά τα οποία διαπιστώθηκαν είναι ο χαλκοπυρίτης (3%), ο σιδηροπυρίτης (3%), ο σφαλερίτης (2%) και ο γαληνίτης (1%).

Η χημική ανάλυση έδειξε ότι πρόκειται για πέτρωμα με αυξημένο περιεχόμενο σε μόλυβδο (Pb) που οφείλεται στην παρουσία του γαληνίτη και του ανγκλεσίτη, με αυξημένο περιεχόμενο σε ψευδάργυρο (Zn) που οφείλεται στην παρουσία του σφαλερίτη και με αυξημένο περιεχόμενο σε χαλκό (Cu) που οφείλεται στην παρουσία του χαλκοπυρίτη.

Μετά τη βιοεκχύλιση, διαπιστώνεται ότι στο μητρικό πέτρωμα έχει αυξηθεί η περιεκτικότητά του σε χαλαζία (86%) και αργιλικά ορυκτά (πυροφυλλίτης, δικίτης 10%), ενώ παραμένει αμετάβλητο σε αστρίους (1%). Το ποσοστό των μεταλλικών ορυκτών μετά από τρεις μεταφορές (Δοκιμή No.64, 2014) έχει μειωθεί στο 1/3 και κυμαίνεται περίπου στο 3%. Τα ορυκτά τα οποία διαπιστώθηκαν είναι ο γαληνίτης, ο σιδηροπυρίτης, ο κυπρίτης, ο αμμωνιοαροσίτης, ο πλαμποιαροσίτης, ο σφαλερίτης και ο κυπρίτης. Επίσης, διαπιστώθηκε και ο ζεολιθος χαρμότομο. Μετά και την τέταρτη μεταφορά (Δοκιμή No.80, 2014) διατηρείται η περιεκτικότητα σε χαλαζία, αργιλικά ορυκτά και αστρίους, αλλά και σε μεταλλικά ορυκτά. Τα ορυκτά τα οποία διαπιστώθηκαν είναι ο γαληνίτης, ο σιδηροπυρίτης, ο αμμωνιοαροσίτης, ο σφαλερίτης και ο ανγκλεσίτης.

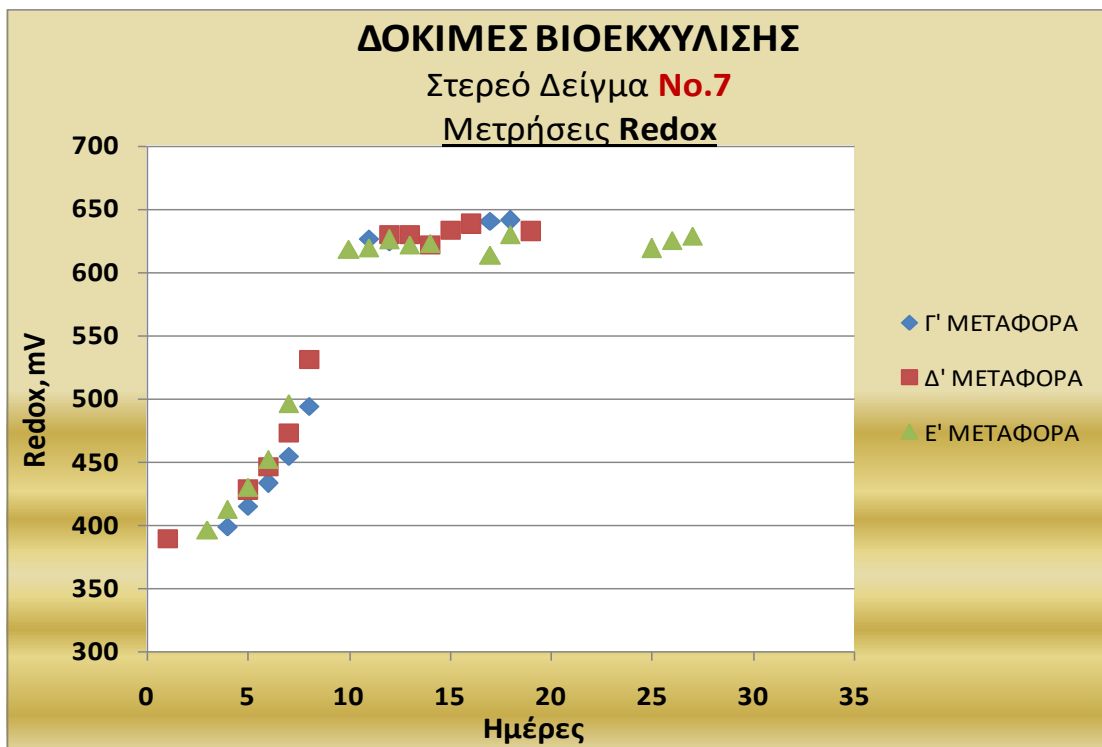
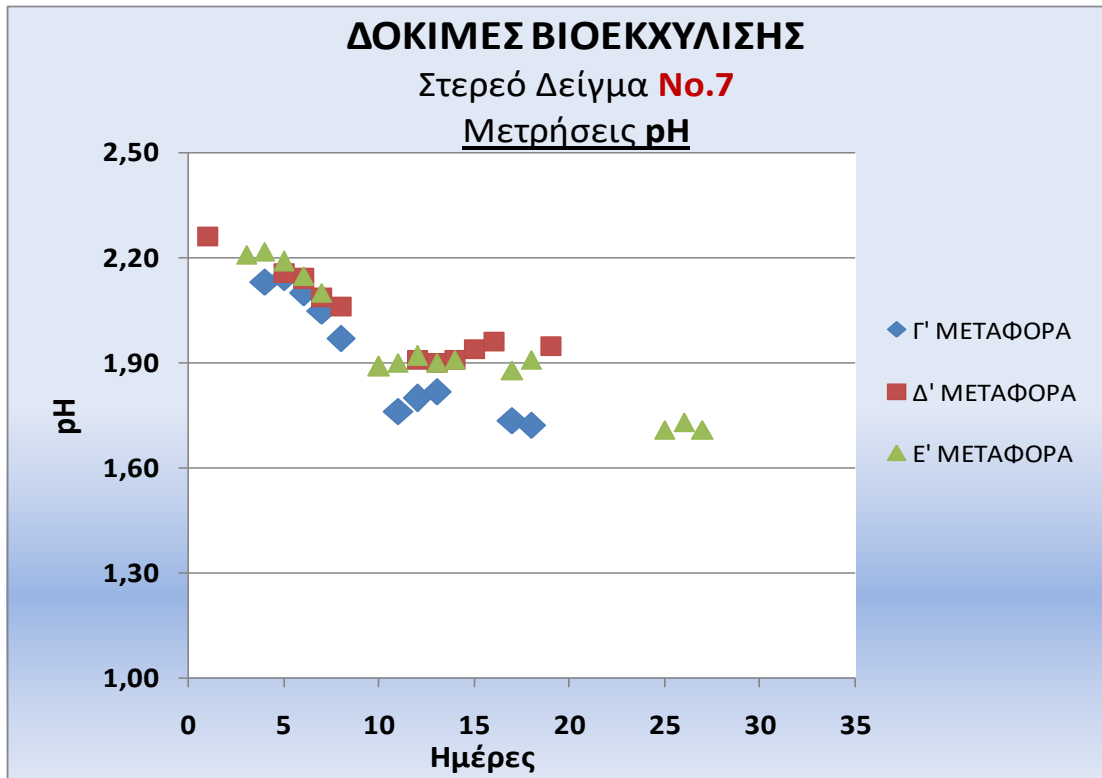
	
Μεταλλογραφικό Μικροσκόπιο	Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο (SEM)
<p><u>Φωτογραφίες χχ</u></p> <p>Στερεό Δείγμα No.7 (μετά τη βιοεκχύλιση) – Δοκιμή No.64 (Γ' μεταφορά)</p> <p>Παρατηρείται η συμμετοχή του γαληνίτη στο δείγμα</p>	

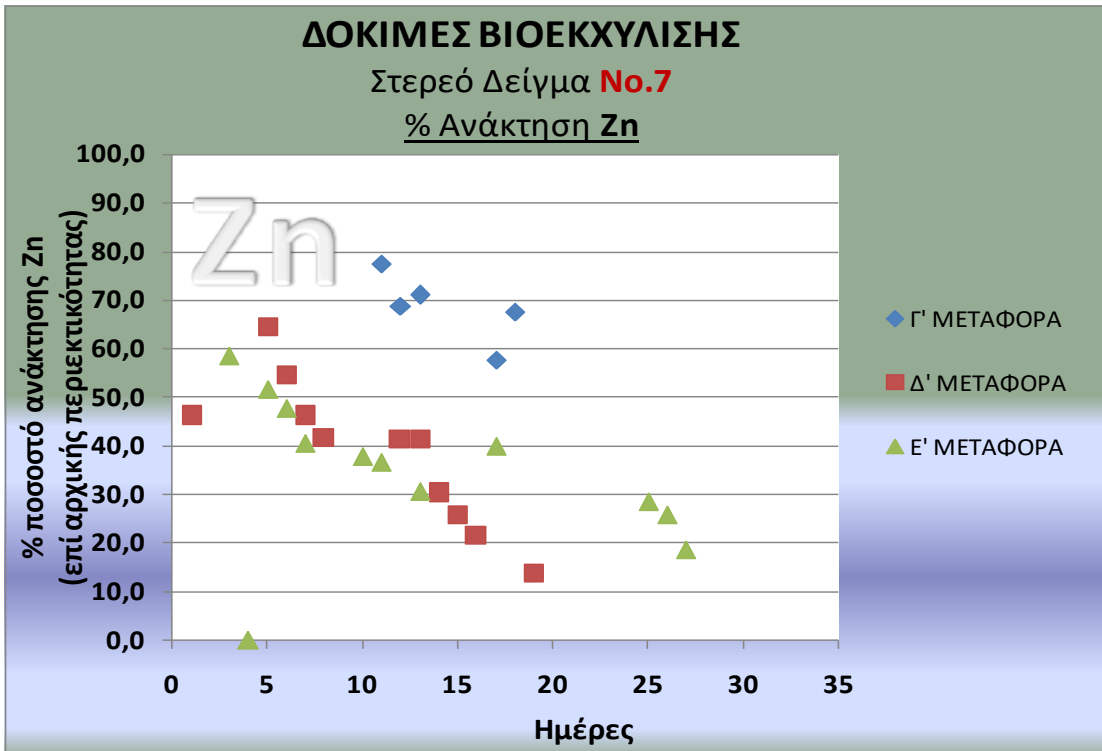
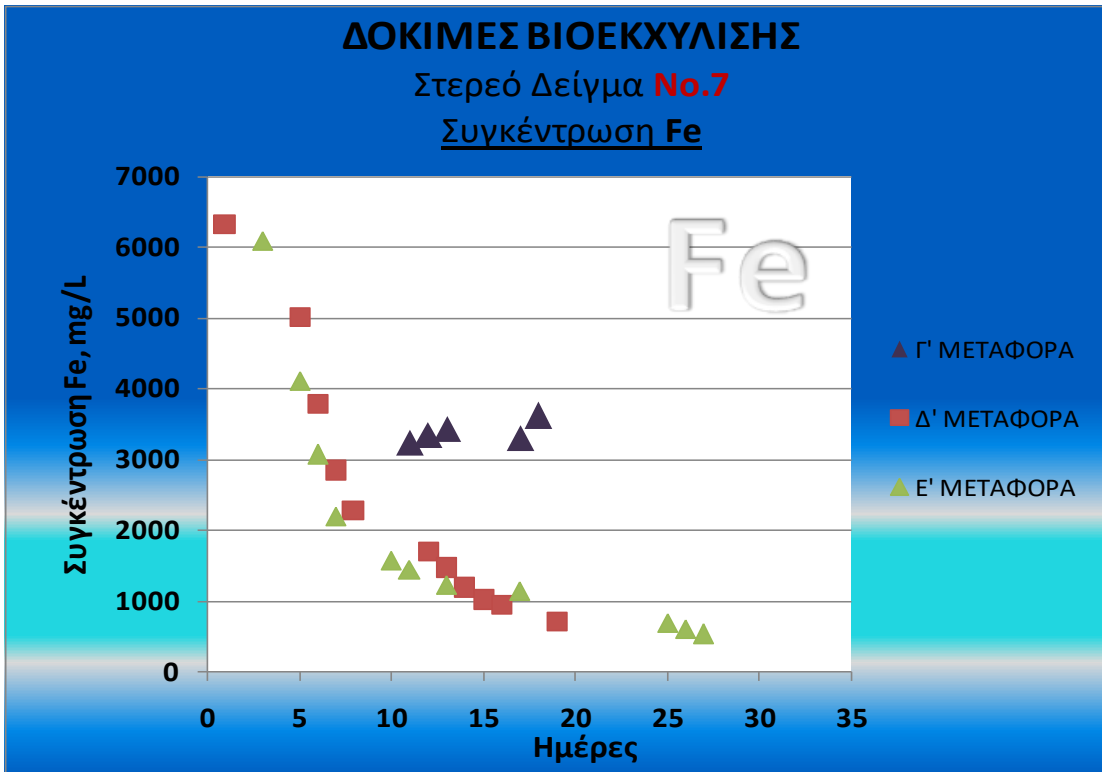
	
Μεταλλογραφικό Μικροσκόπιο	Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο (SEM)
<p><u>Φωτογραφίες χχ</u></p> <p>Στερεό Δείγμα No.7 (μετά τη βιοεκχύλιση) – Δοκιμή No.80 (Δ' μεταφορά)</p> <p>Παρατηρείται η συμμετοχή του γαληνίτη και σφαλερίτη στο δείγμα</p>	

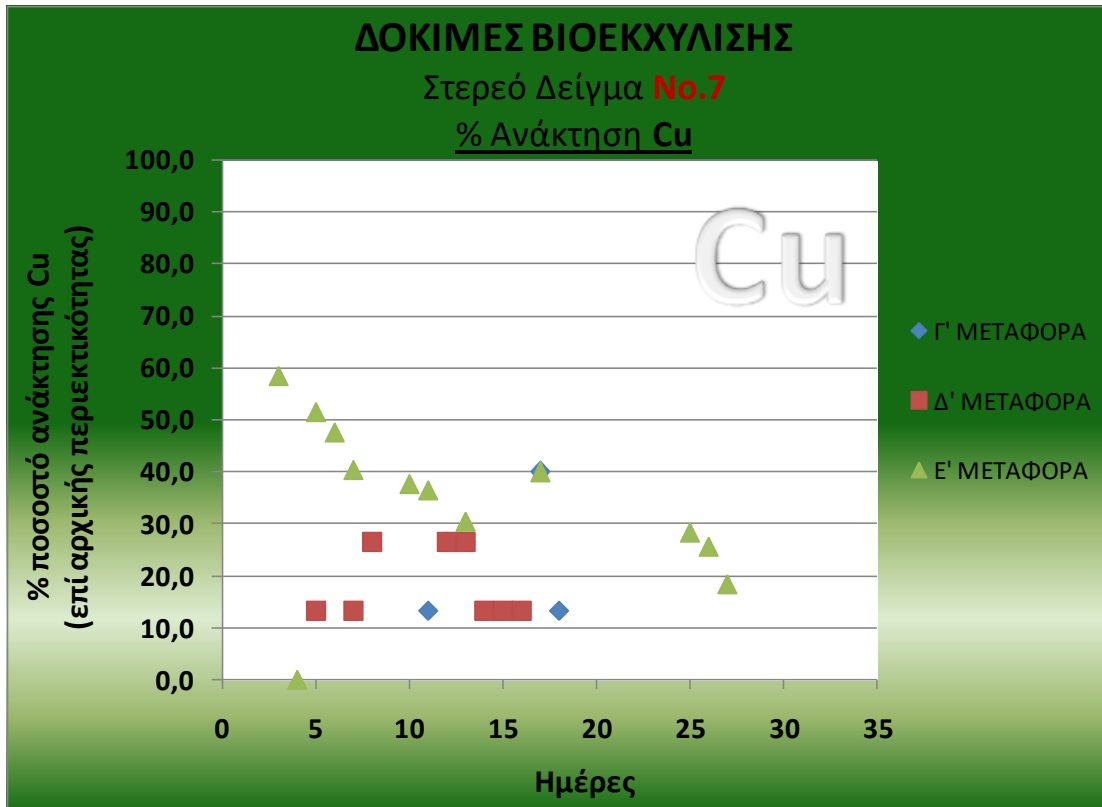
Αναφορικά με τη μείωση της περιεκτικότητας του στερεού σε μεταλλικά ορυκτά συνάδουν και τα ακόλουθα γραφήματα, στα οποία φαίνεται ότι λαμβάνει χώρα διαλυτοποίηση Zn και Cu τους από το στερεό προς το διάλυμα, με την %ανάκτηση Zn και Cu να φθάνει μετά την τρίτη κίολας μεταφορά (οπότε και έχει λάβει χώρα η προσαρμογή της καλλιέργειας των βακτηρίων) έως και το 70% και 20%, αντίστοιχα.

Δοκιμές βιοεκχύλισης για το στερεό δείγμα **No.7** έγιναν την πρώτη περίοδο δοκιμών (2013-2014) για δύο διαφορετικές πυκνότητες πολφού, προκειμένου να υπάρξει σύγκριση των αποτελεσμάτων μεταξύ τους. Τα αποτελέσματα δίδονται στα παρακάτω διαγράμματα.

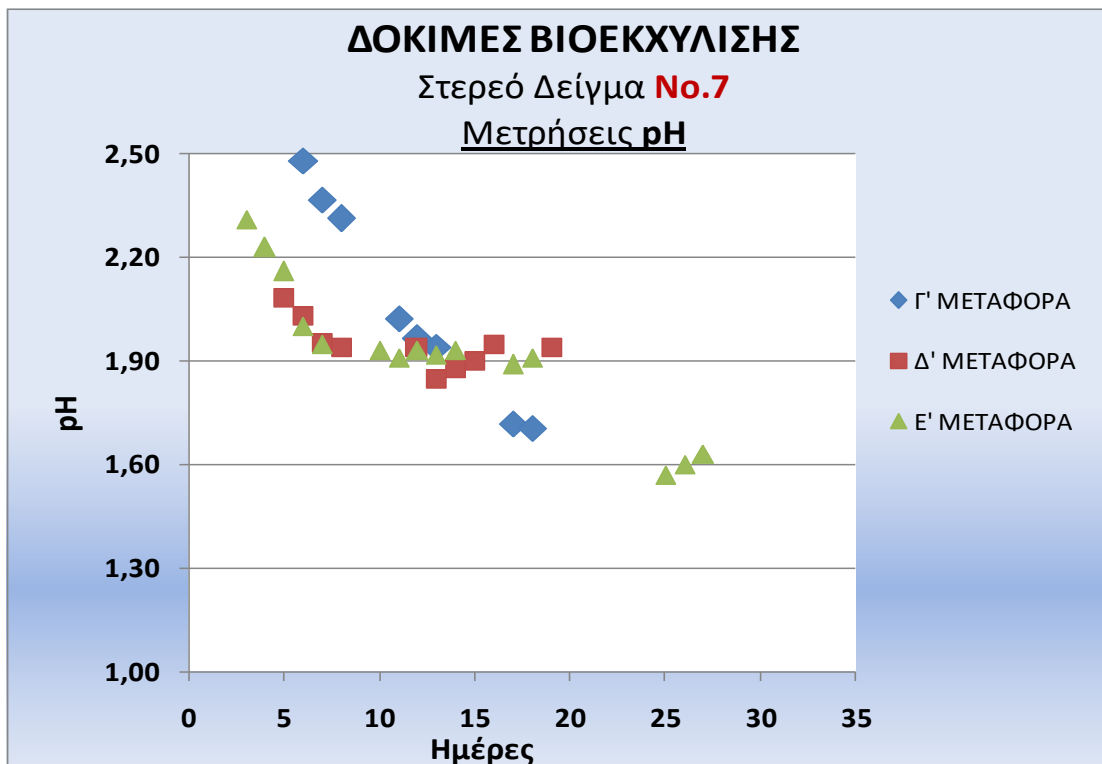
ΔΟΚΙΜΕΣ 2013-2014 – ΣΤΕΡΕΟ **No.7** – Πυκνότητα πολφού: **2,5%**

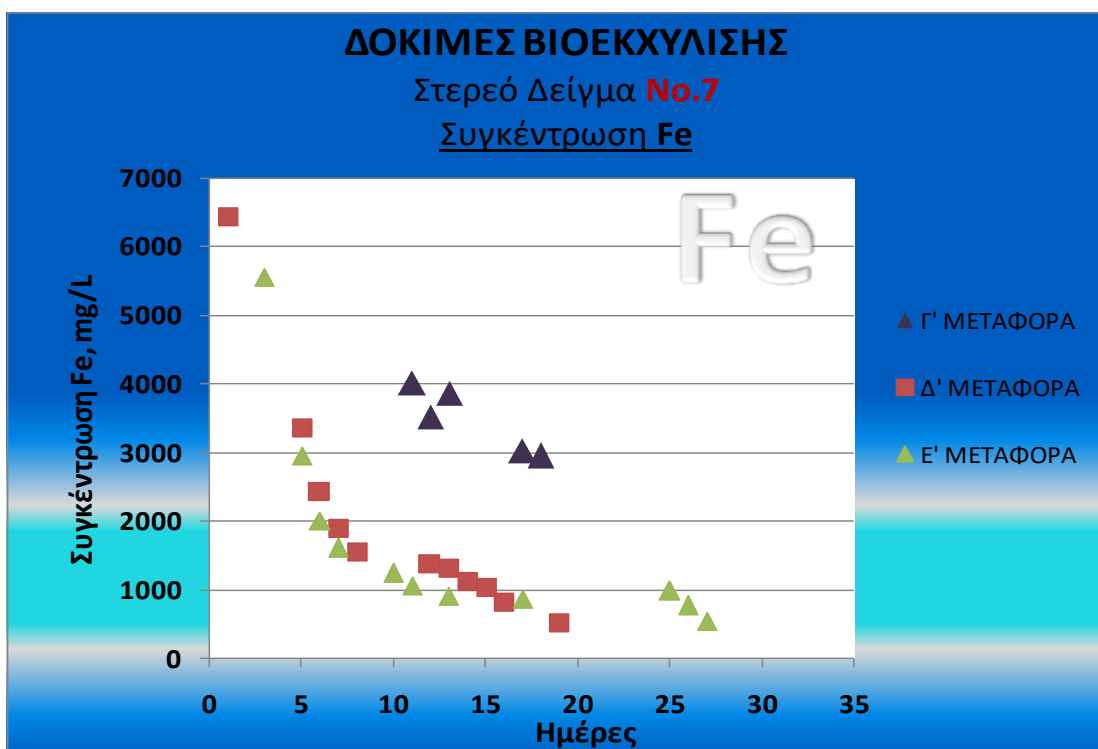
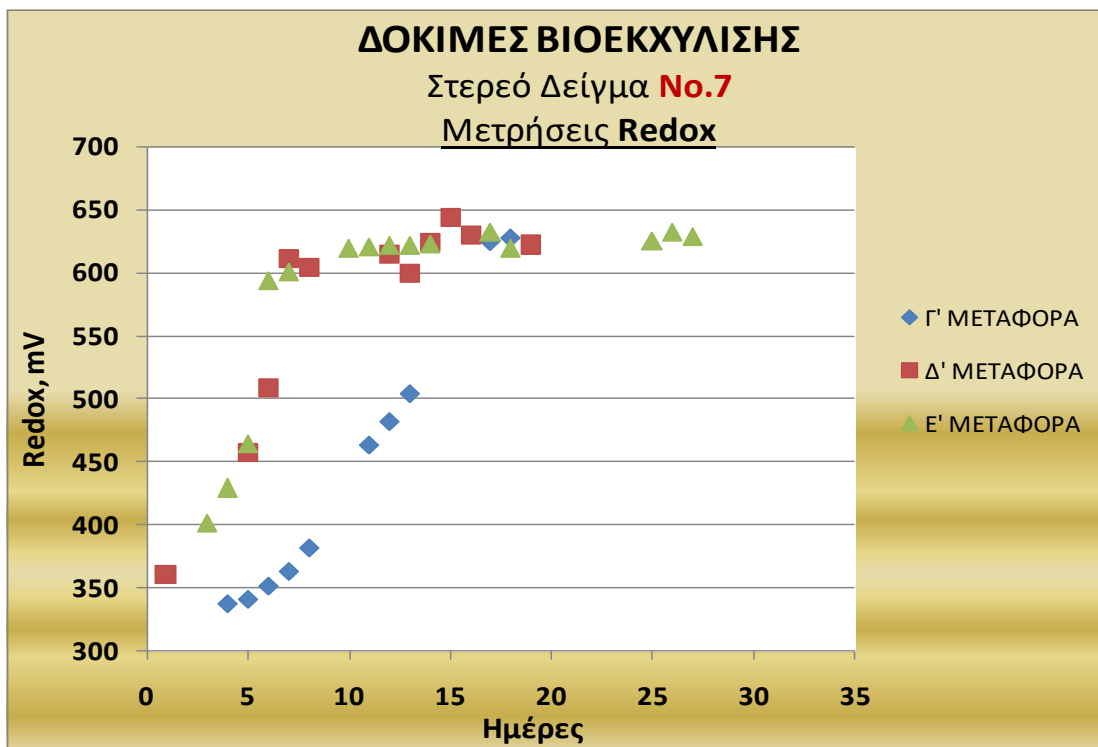


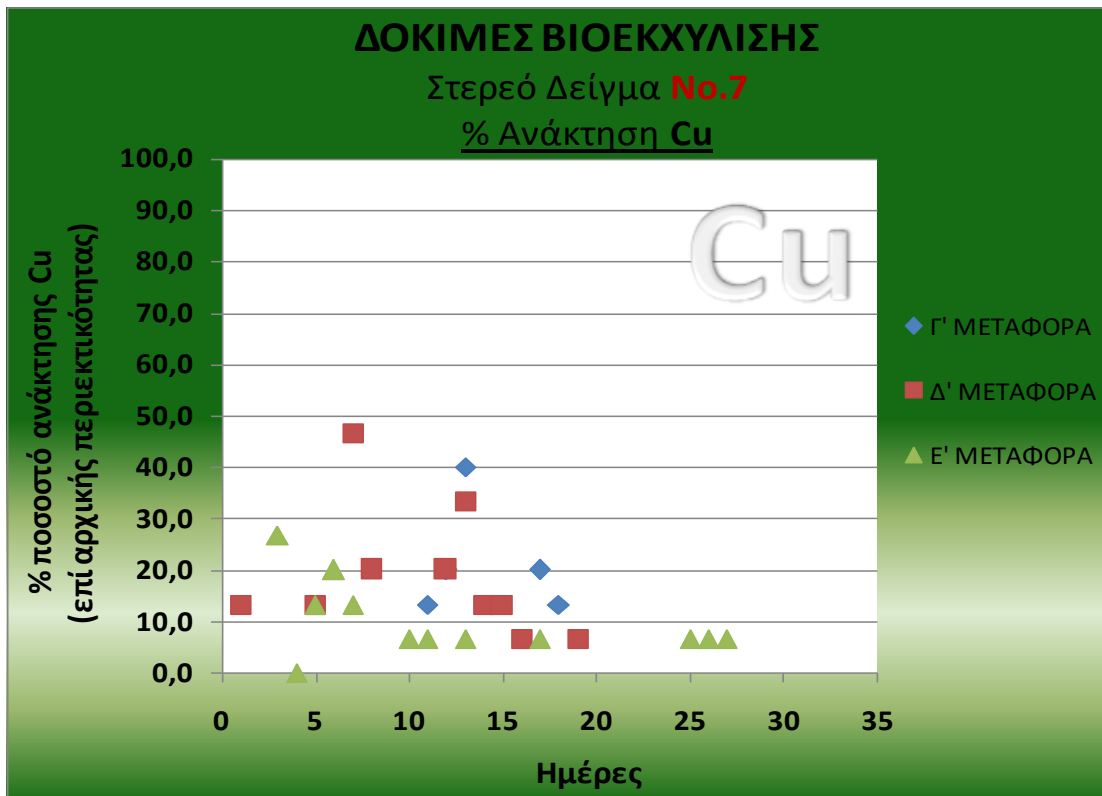
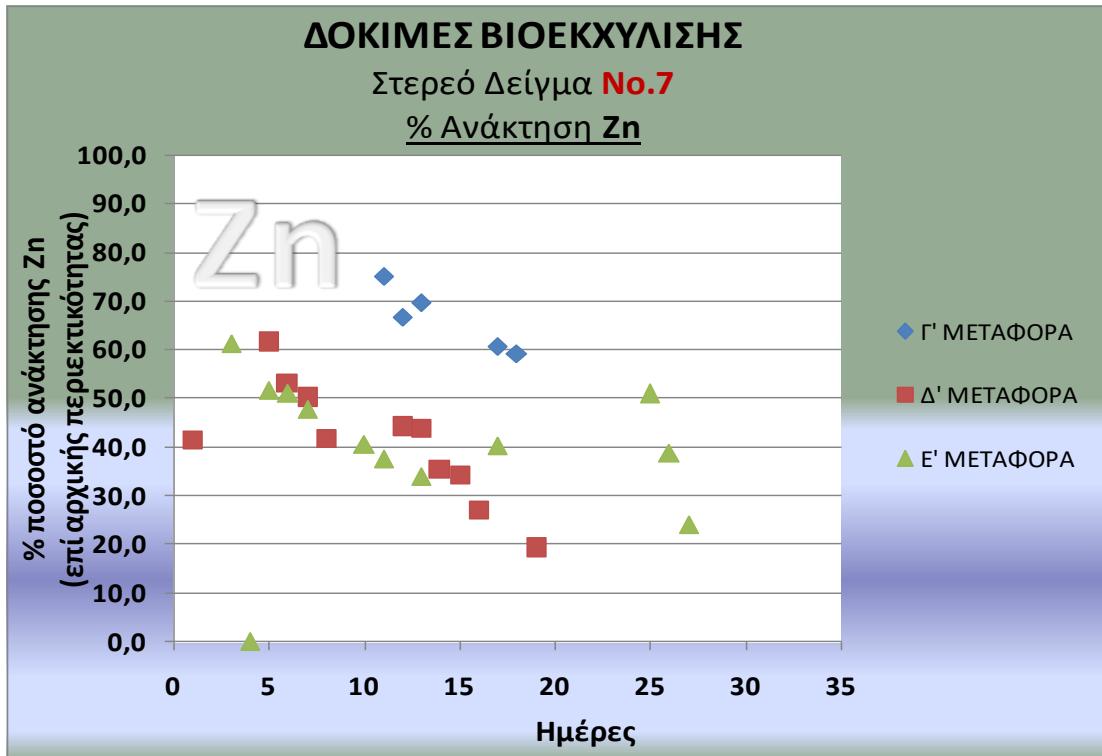




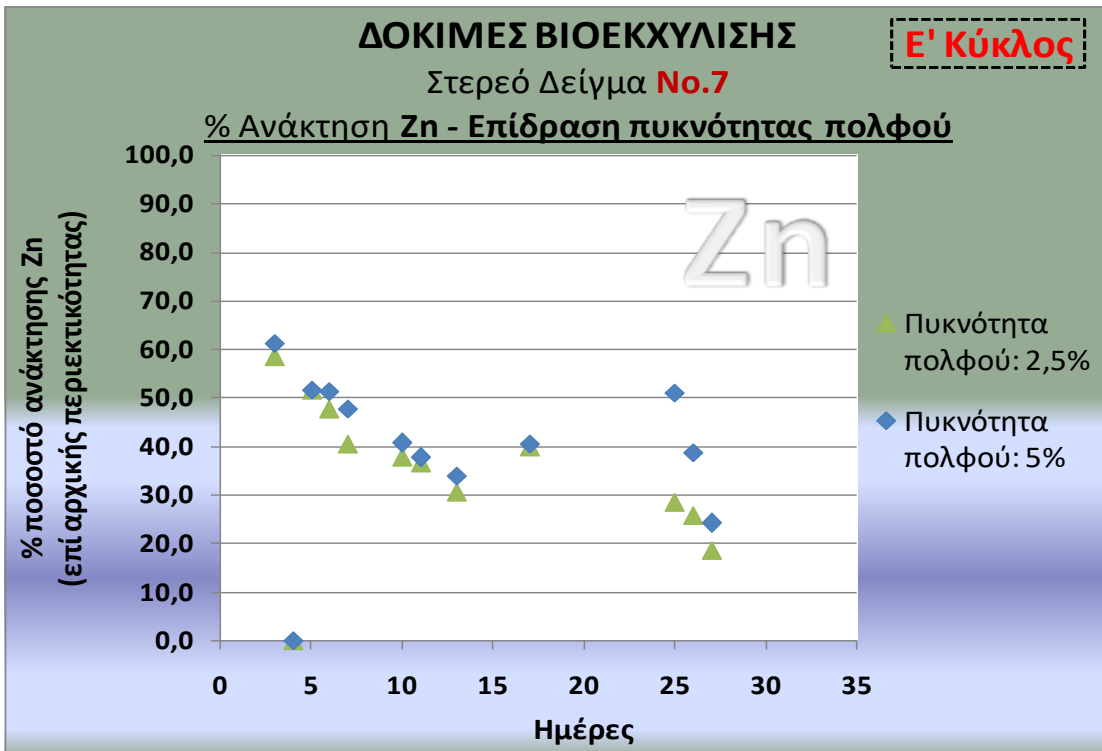
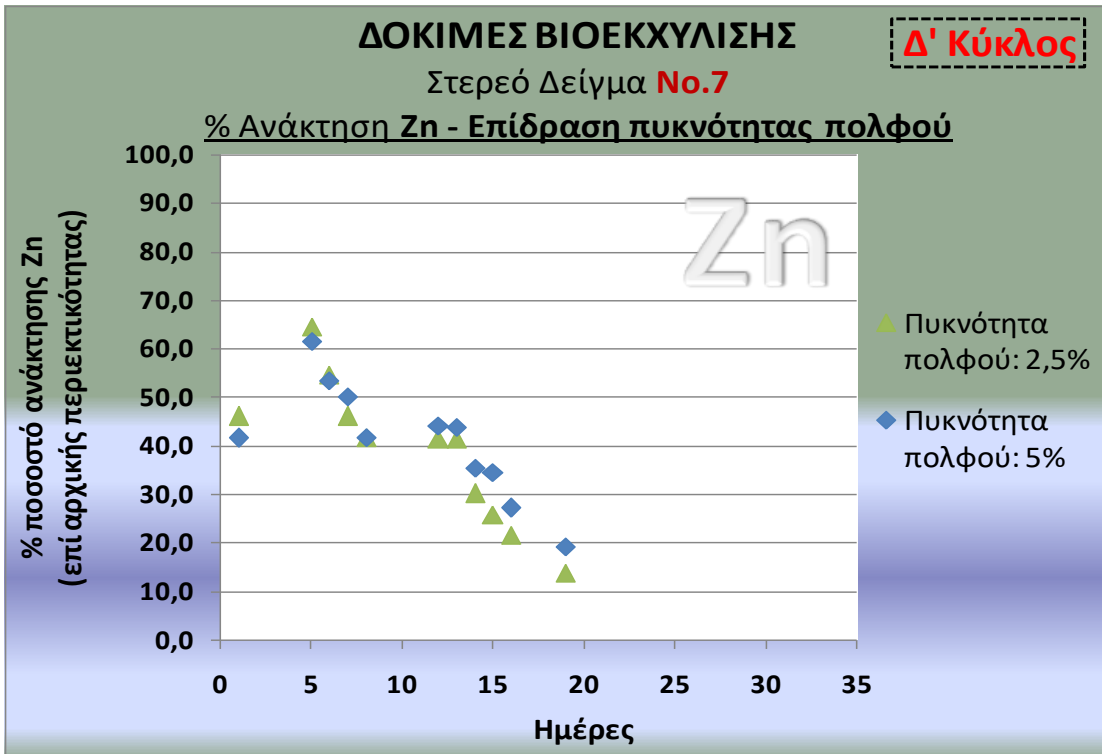
ΔΟΚΙΜΕΣ 2013-2014 – ΣΤΕΡΕΟ No.7 – Πυκνότητα πολφού: 5%

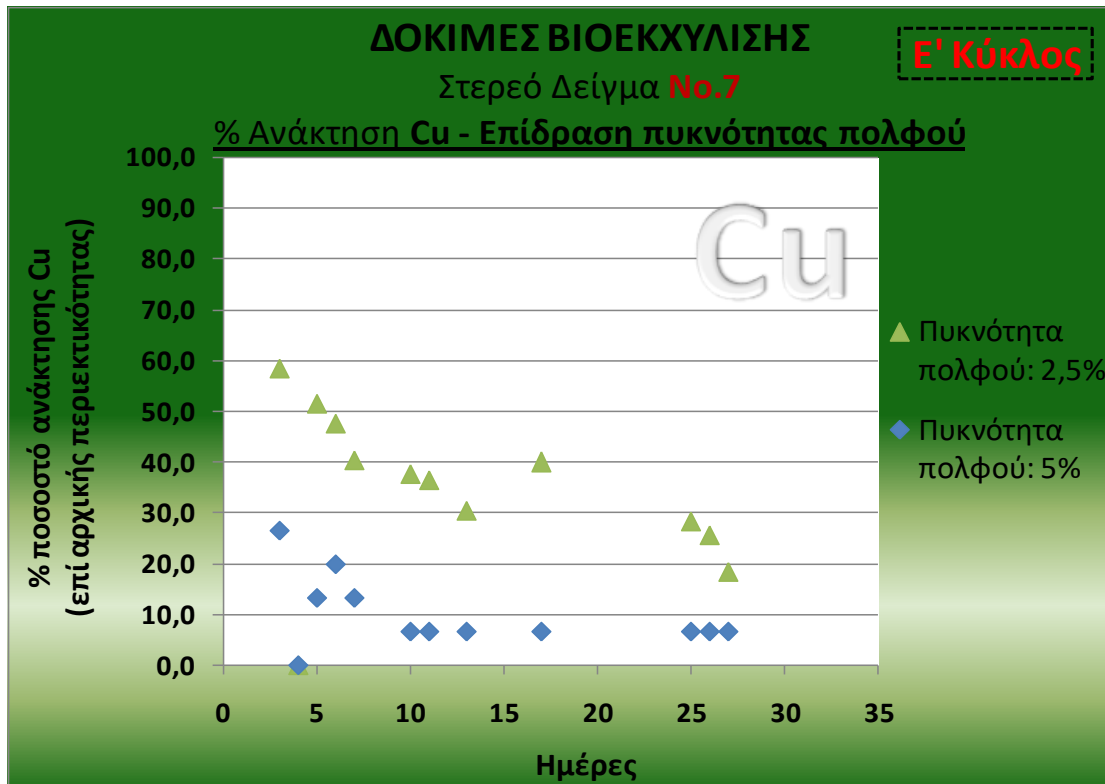
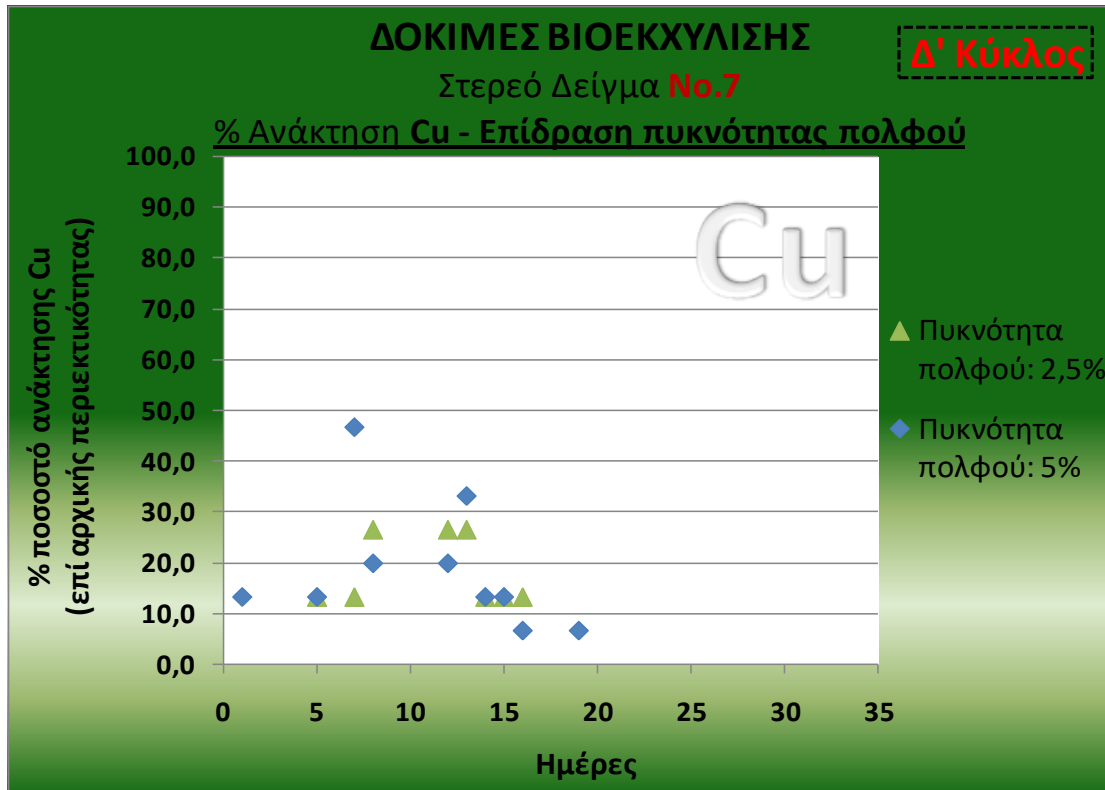






Από το συνδυασμό των ανωτέρω δεδομένων για το στερεό **No.7** προκύπτουν τα κάτωθι γραφήματα για τις διαφορετικές πυκνότητες πολφού που χρησιμοποιήθηκαν.





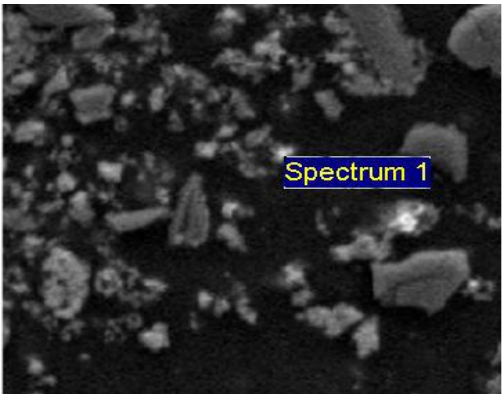
ΣΤΕΡΕΟ ΔΕΙΓΜΑ No.10

Το στερεό **No.10** προέρχεται από το χώρο του εργοστασίου εμπλουτισμού και αποτελεί ένα από τα συμπυκνώματα που συλλέχθηκαν, με ιδιαίτερα υψηλή περιεκτικότητα σε Pb, τη μεγαλύτερη από όλα τα στερεά που συλλέχθηκαν. Η ορυκτολογική-πετρογραφική του ανά-

λυση έδειξε ότι το μητρικό πέτρωμα του αρχικού στερεού (**πριν τη βιοεκχύλιση**) αποτελείται κυρίως από χαλαζία (70%), αργιλικά ορυκτά (5%) και αστρίους (5%). Το ποσοστό των **μεταλλικών ορυκτών** κυμαίνεται περίπου στο 20%. Τα ορυκτά τα οποία διαπιστώθηκαν είναι ο γαληνίτης (11%), ο ανγκλεσίτης (4%), ο μπεντατίτης (1%), ο χαλκοπυρίτης (2%) και ο σφαλερίτης (3%).

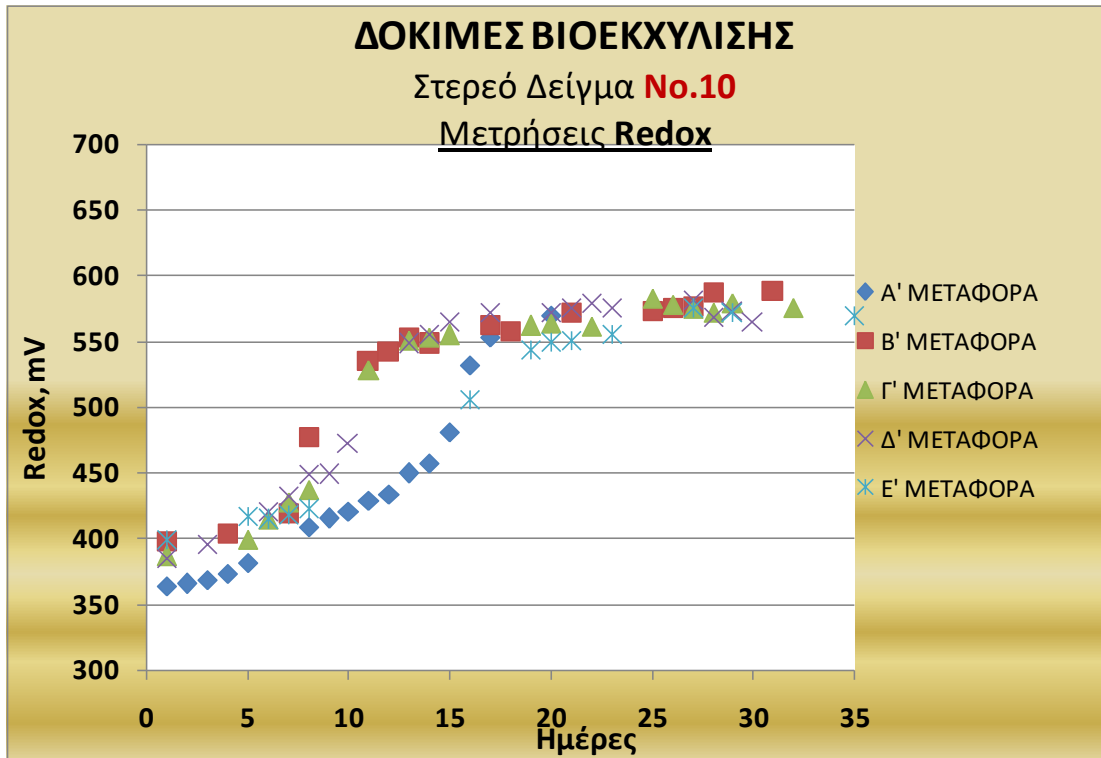
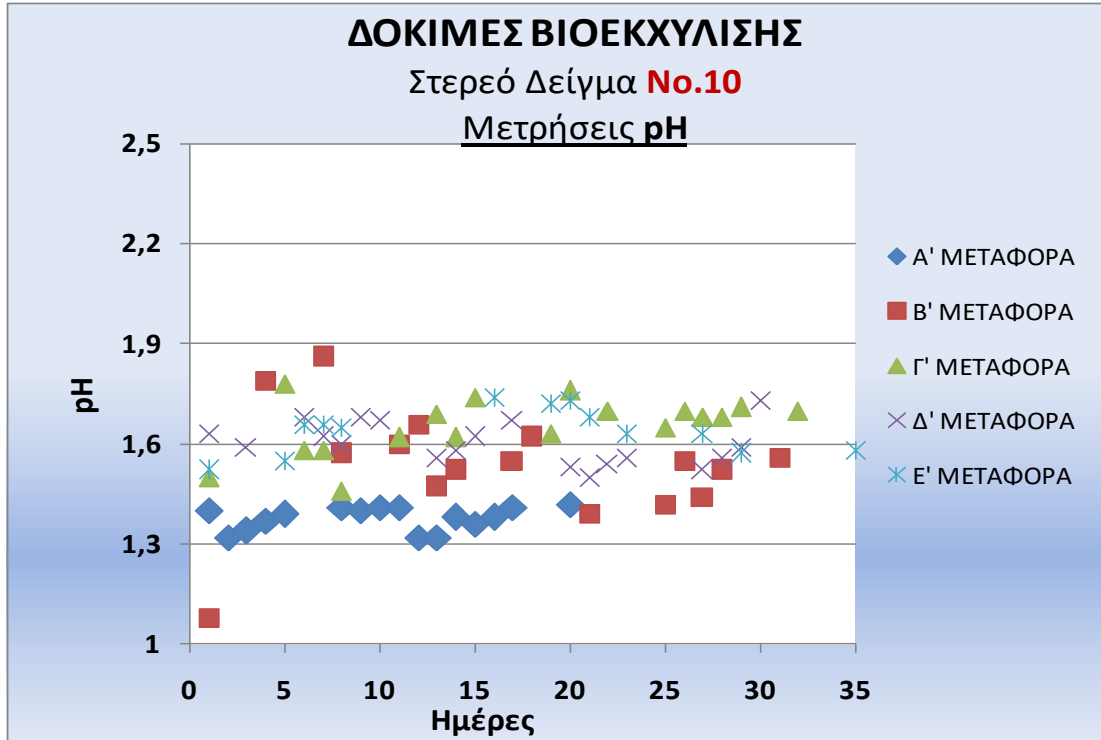
Η χημική ανάλυση έδειξε ότι πρόκειται για πέτρωμα με αυξημένο περιεχόμενο σε μόλυβδο (Pb) που οφείλεται στην παρουσία του γαληνίτη (το δείγμα **No.10** έχει τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε Pb από όλα τα δείγματα που συλλέχθηκαν) του ανγκλεσίτη και του μπεντατίτη, με αυξημένο περιεχόμενο σε ψευδάργυρο (Zn) που οφείλεται στην παρουσία του σφαλερίτη και με αυξημένο περιεχόμενο σε χαλκό (Cu) που οφείλεται στην παρουσία του χαλκοπυρίτη. Το περιεχόμενο σε As οφείλεται στο μπεντατίτη επίσης.

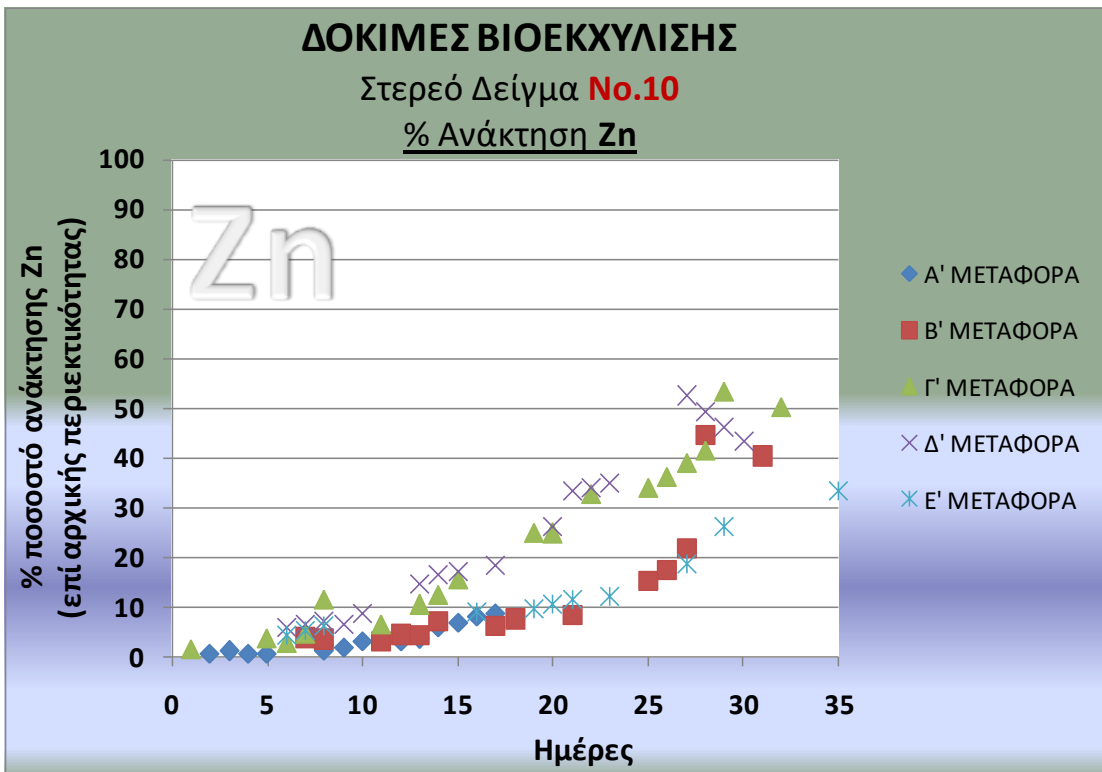
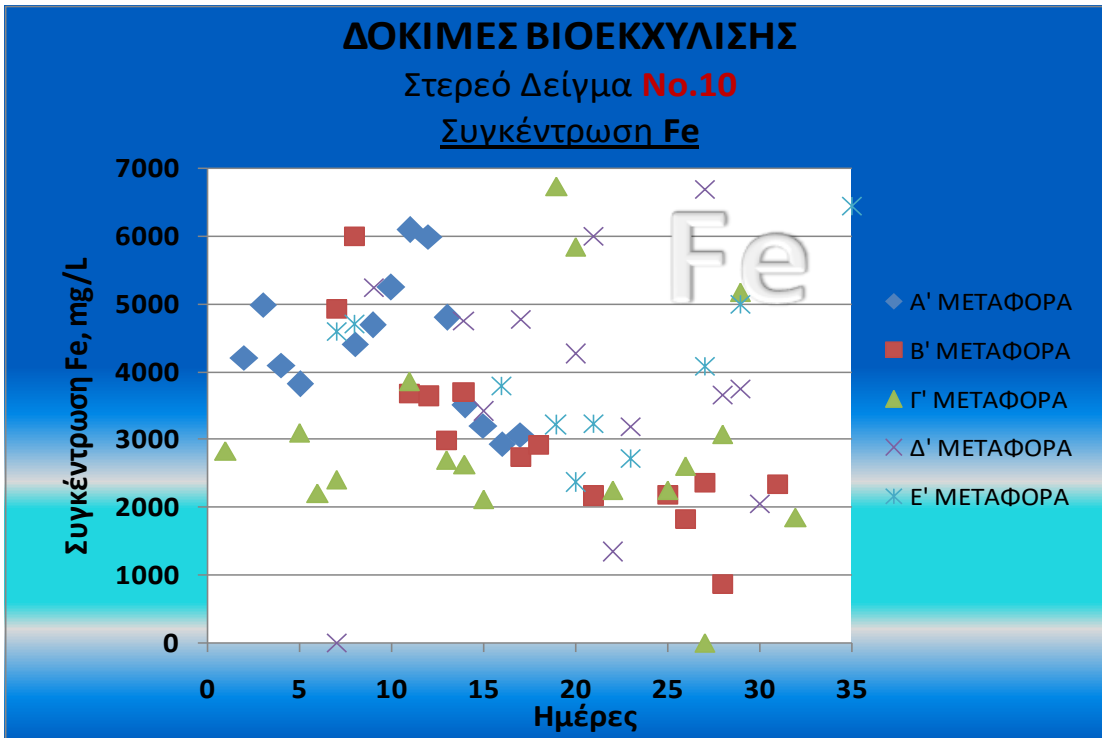
Μετά τη βιοεκχύλιση, διαπιστώνεται ότι στο μητρικό πέτρωμα έχει αυξηθεί η περιεκτικότητα σε χαλαζία (77%), αργιλικά ορυκτά (δικίτης 10%), ενώ έχει μειωθεί σε αστρίους (1%). Το ποσοστό των μεταλλικών ορυκτών μετά από την πρώτη κιάλας δοκιμή (Δοκιμή No. 26, 2015) έχει μειωθεί σε περίπου 12%. Τα ορυκτά τα οποία διαπιστώθηκαν είναι ο γαληνίτης, ο σιδηροπυρίτης, ο ιαροσίτης, ο σφαλερίτης, ο βουρτσιτής και ο ανγκλεσίτης.

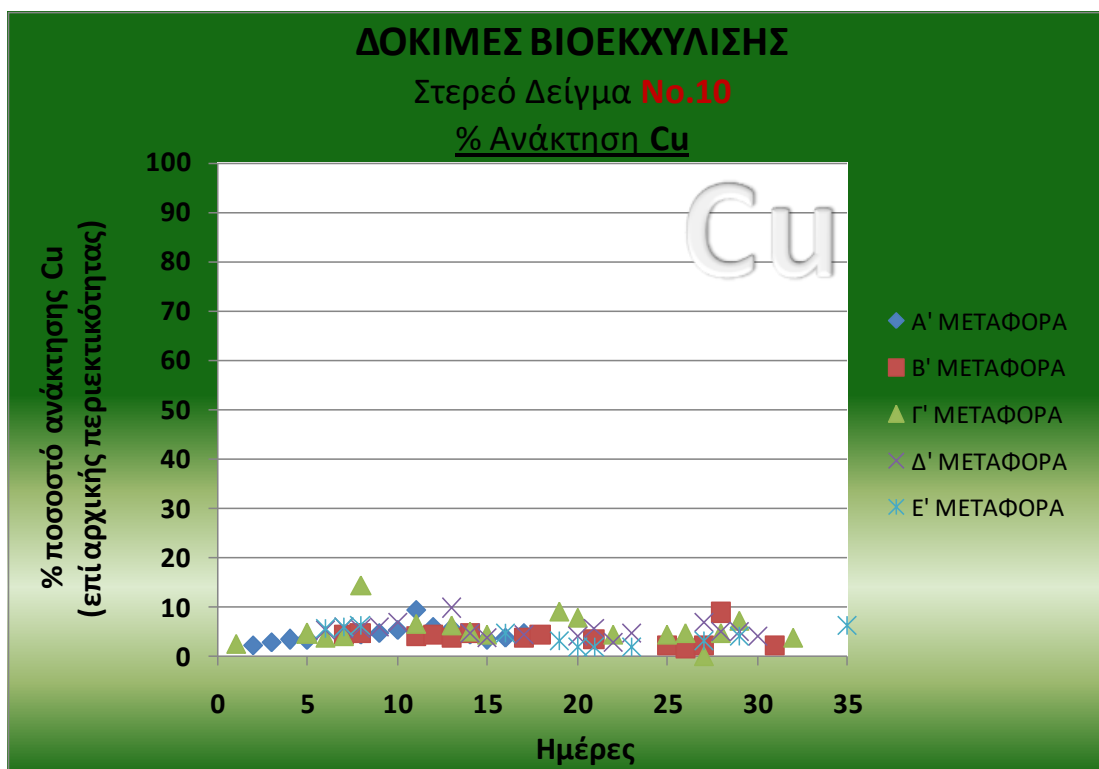
	
<p>(α) Μεταλλογραφικό Μικροσκόπιο</p>	<p>(β) Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο (SEM)</p>
<p><u>Φωτογραφίες χχ</u></p> <p>Στερεό Δείγμα No.10 (<u>μετά</u> τη βιοεκχύλιση) – Δοκιμή No.26 (2015)</p> <p>Παρατηρείται η συμμετοχή του γαληνίτη (α) και του σιδηροπυρίτη (β) στο δείγμα</p>	

Δοκιμές βιοεκχύλισης για το στερεό δείγμα **No.10** πραγματοποιήθηκαν με πυκνότητα πολφού 5% τη δεύτερη περίοδο δοκιμών (2015-2016) και τα σχετικά διαγράμματα παρατίθενται στη συνέχεια.

ΔΟΚΙΜΕΣ 2015-2016 – ΣΤΕΡΕΟ **No.10** – Πυκνότητα πολφού: 5%







Εκτιμάται ότι η χαμηλότερη –σε σχέση με τα υπόλοιπα στερεά δείγματα– % ανάκτηση Zn και Cu οφείλεται στην παρουσία Pb σε υψηλή περιεκτικότητα στο εν λόγω δείγμα, γεγονός που δεν λειτουργεί ευνοϊκά ως προς την προβλεπόμενη ανάπτυξη και βιωσιμότητα της καλλιέργειας των βακτηρίων που χρησιμοποιήθηκαν.

Σημειώνεται επίσης, ότι παρά το γεγονός ότι το **No.10** είναι το στερεό δείγμα με τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε Pb, η % ανάκτησή του δεν ξεπερνά το 0,1%, γεγονός που δείχνει ότι τα βακτήρια που χρησιμοποιούνται δεν είναι κατάλληλα για τη διαλυτοποίηση του εν λόγω στοιχείου. Μάλιστα, μπορεί κανείς να παρατηρήσει ότι μετά την τέταρτη μεταφορά, φαίνεται να «επιδεινώνεται» η δυνατότητα εκχύλισης των χρησιμοποιούμενων βακτηρίων, σε αντίθεση με τη συμπεριφορά που αυτά επιδεικνύουν σε άλλα στερεά.

ΣΤΕΡΕΟ ΔΕΙΓΜΑ No.12

Το δείγμα **No.12** συλλέχθηκε από τη λίμνη πάχυνσης, στο χώρο του εργοστασίου εμπλουτισμού. Η ορυκτολογική-πετρογραφική του ανάλυση έδειξε ότι το μητρικό πέτρωμα του αρχικού στερεού (**πριν τη βιοεκχύλιση**) αποτελείται κυρίως από χαλαζία (81%), αργιλικά ορυκτά (καολινίτης 5%), δολομίτη (2%) και αστρίους (2%). Το ποσοστό των **μεταλλικών ορυκτών** κυμαίνεται περίπου στο 10%. Τα ορυκτά τα οποία διαπιστώθηκαν είναι ο σφαλερίτης (5%), ο γαληνίτης (3%), ο σιδηροπυρίτης (1%) και ο χαλκοπυρίτης (1%).

Η χημική ανάλυση έδειξε ότι πρόκειται για πέτρωμα με περιεκτικότητα σε μολύβδο (Pb) που οφείλεται στην παρουσία του γαληνίτη, σε ψευδάργυρο (Zn) που οφείλεται στην παρουσία του σφαλερίτη, αλλά και σε χαλκό (Cu) που οφείλεται στην παρουσία του χαλκοπυρίτη.

Μετά τη βιοεκχύλιση, διαπιστώνεται ότι στο μητρικό πέτρωμα του στερεού έχει αυξηθεί η περιεκτικότητα σε χαλαζία (86%) και αργιλικά ορυκτά (καολινίτης 10%), ενώ παραμένει σταθερό σε αστρίους (1%). Το ποσοστό των **μεταλλικών ορυκτών** μετά την πρώτη κιάλας μεταφορά (Δοκιμή No. 28, 2015) έχει μειωθεί σε περίπου 2-3%. Τα ορυκτά τα οποία διαπιστώθηκαν είναι ο γαληνίτης, ο σιδηροπυρίτης, ο ιαροσίτης και ο ανγκλεσίτης.

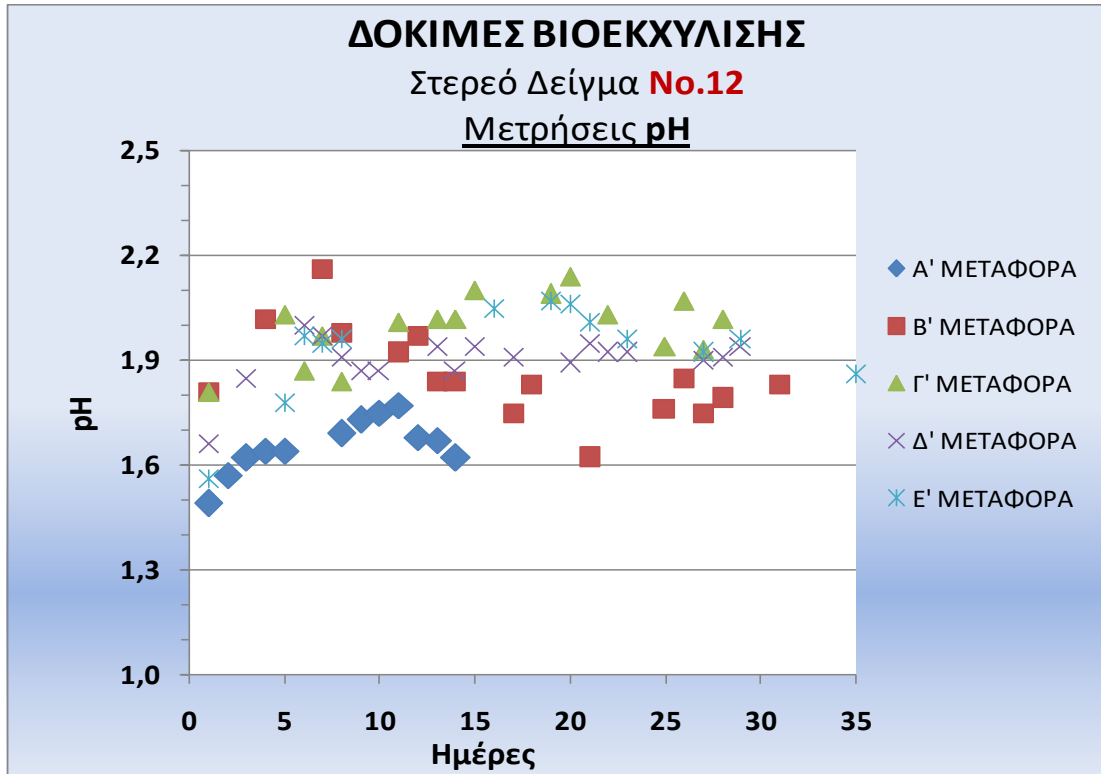
	
<p>(α) Μεταλλογραφικό Μικροσκόπιο</p>	<p>(β) Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο (SEM)</p>
<p><u>Φωτογραφίες χχ</u></p> <p>Στερεό Δείγμα No.12 (μετά τη βιοεκχύλιση) – Δοκιμή No.24 (2015)</p> <p>Παρατηρείται η συμμετοχή του γαληνίτη (α) και του σφαλερίτη (β) στο δείγμα</p>	

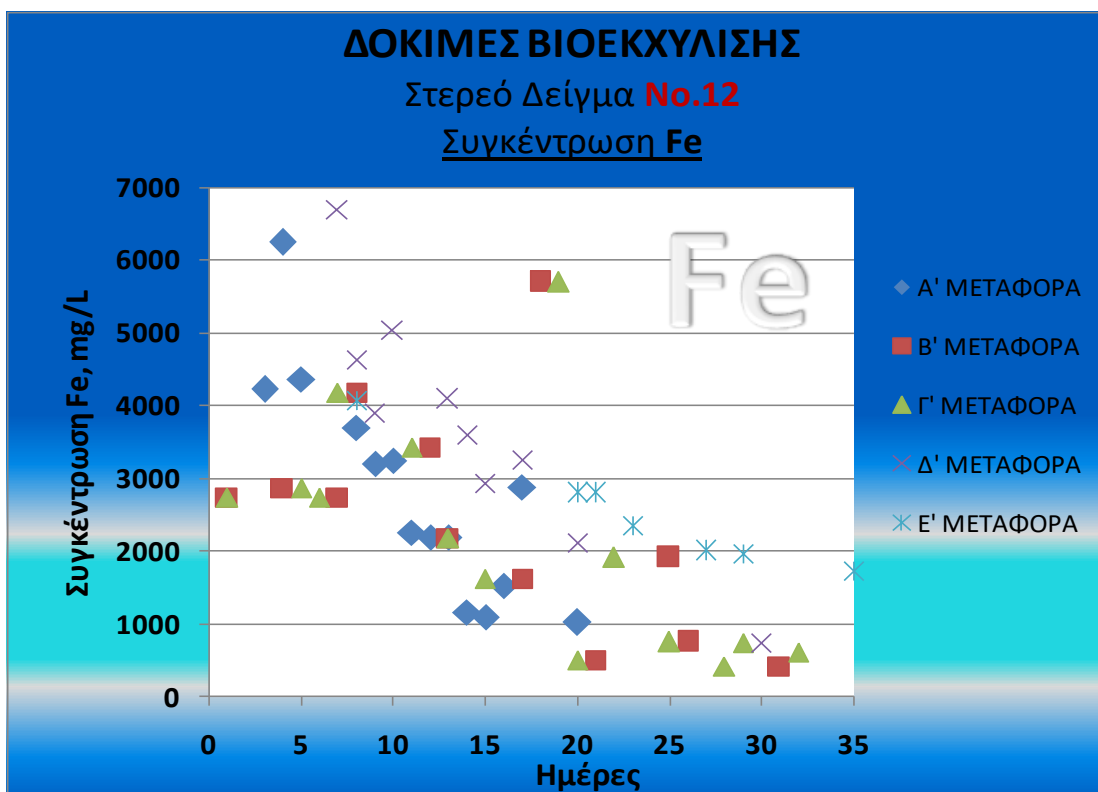
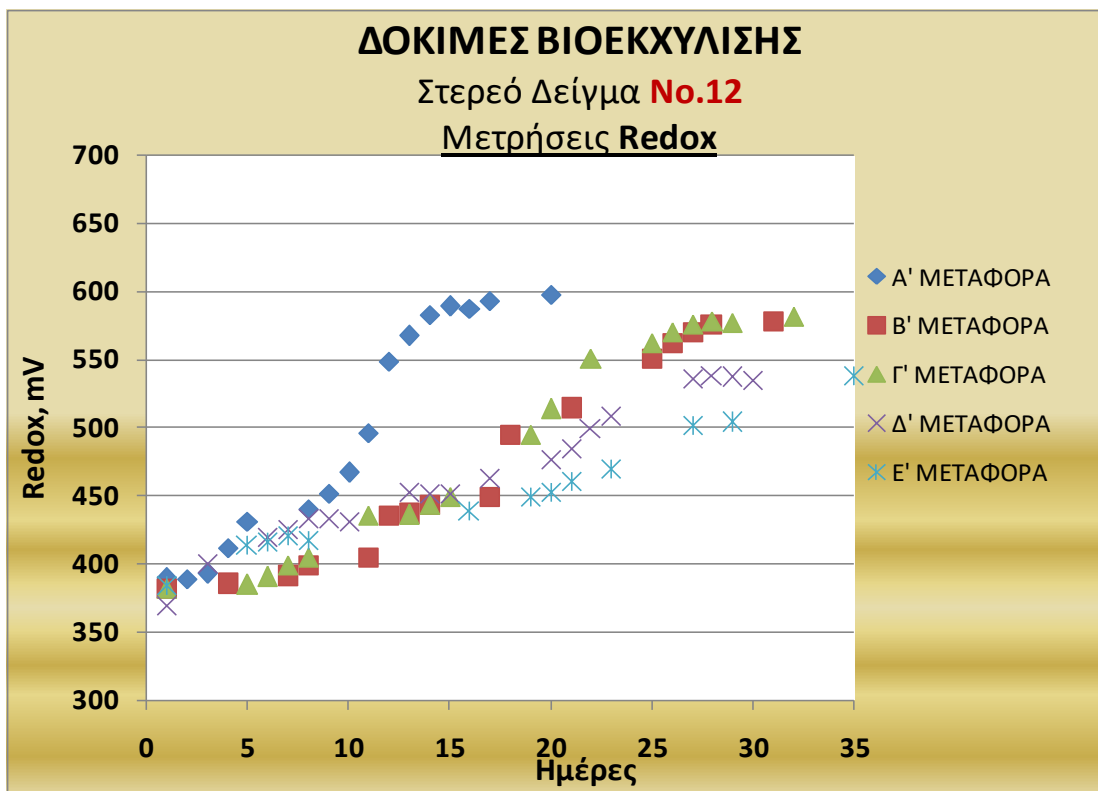
Δοκιμές βιοεκχύλισης για το στερεό δείγμα **No.12** πραγματοποιήθηκαν με πυκνότητα πολφού 5% τη δεύτερη περίοδο δοκιμών (2015-2016) και τα σχετικά διαγράμματα παρατίθενται στη συνέχεια.

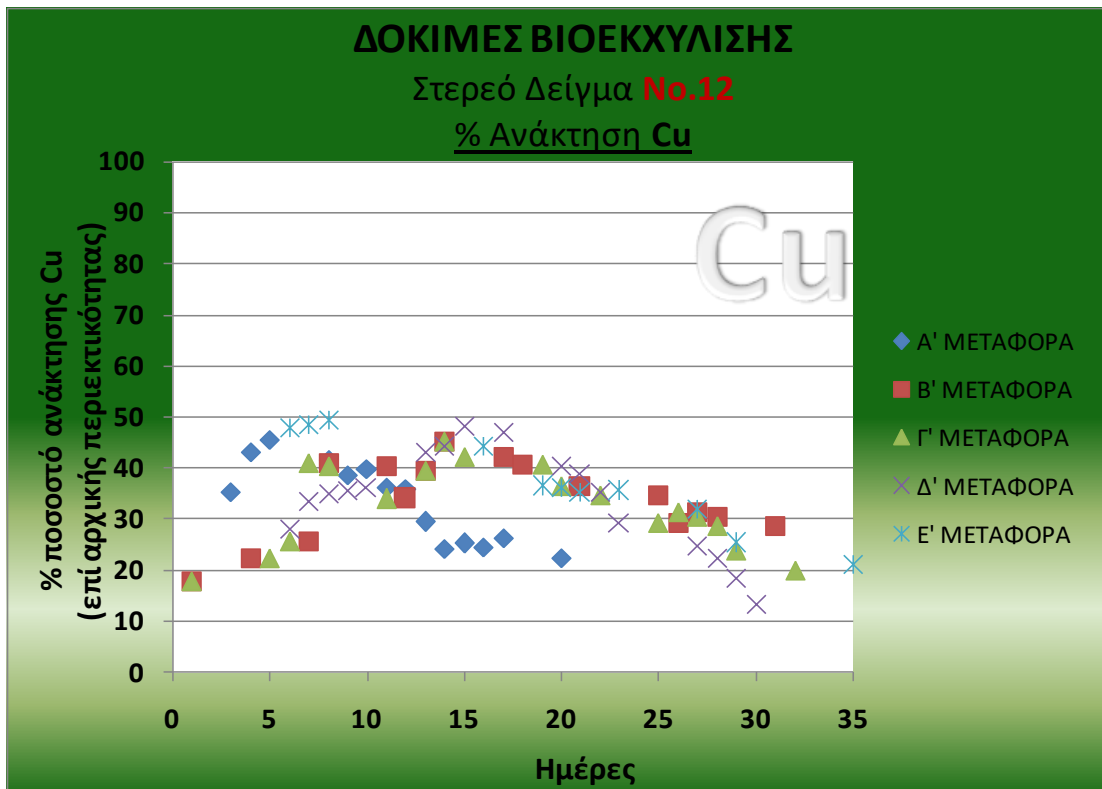
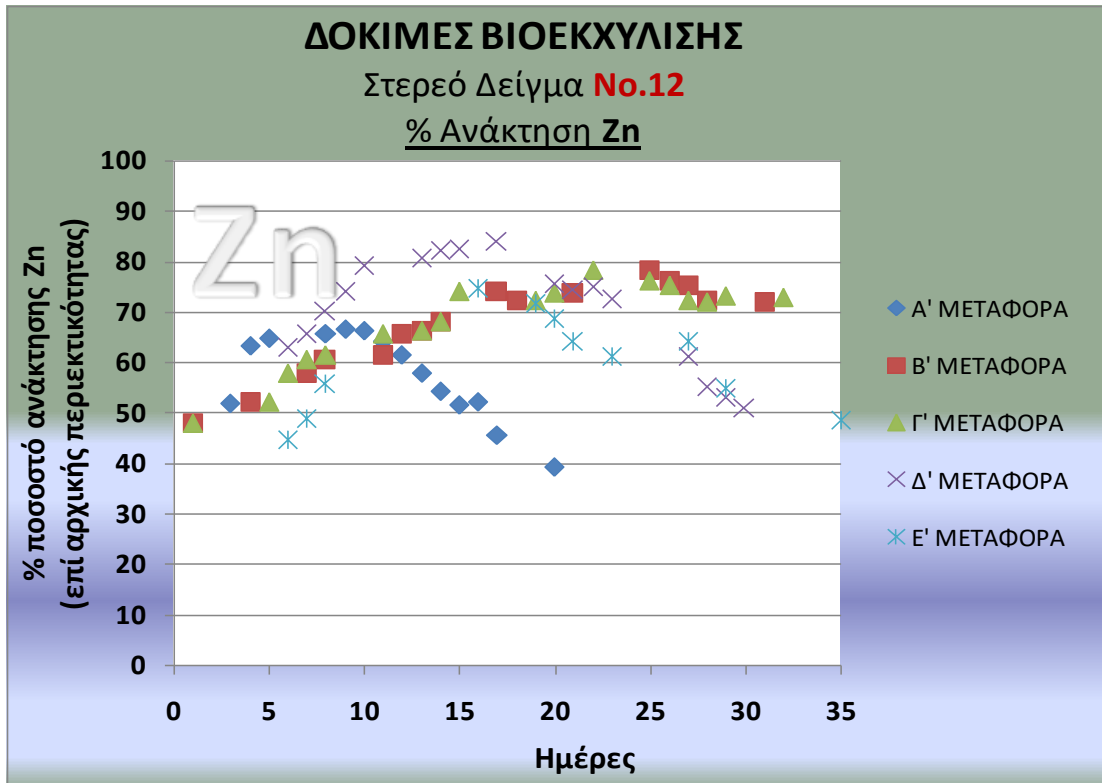
Σημειώνεται ότι το δείγμα **No.12** χαρακτηρίζεται μαζί με το **No.5** και **No.7** από τις χαμηλότερες περιεκτικότητες σε Pb και As, γεγονός που φαίνεται να ευνοεί τη διεργασία, καθώς, όπως φαίνεται και στα κάτωθι διαγράμματα (όπως και σε εκείνα που προέκυψαν από τη

βιοεκχύλιση των **No.5** και **No.7** που προηγήθηκαν), ήδη από την πρώτη κιόλας μεταφορά, ακόμη και από τις πρώτες μέρες, υψηλή % ανάκτηση Zn και Cu.

ΔΟΚΙΜΕΣ 2015-2016 – ΣΤΕΡΕΟ **No.12** – Πυκνότητα πολφού: **5%**



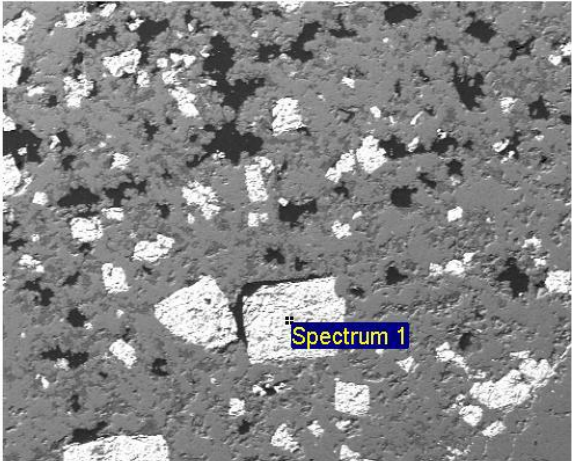
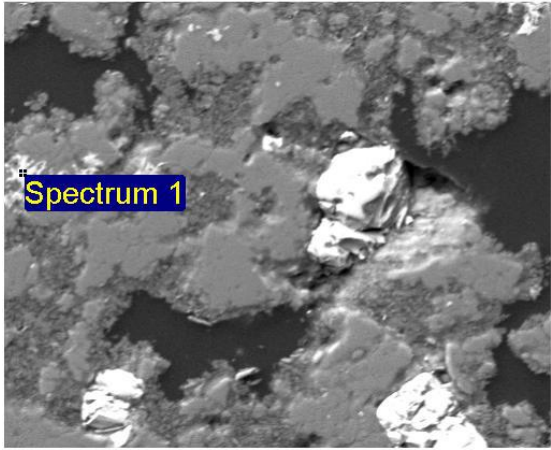




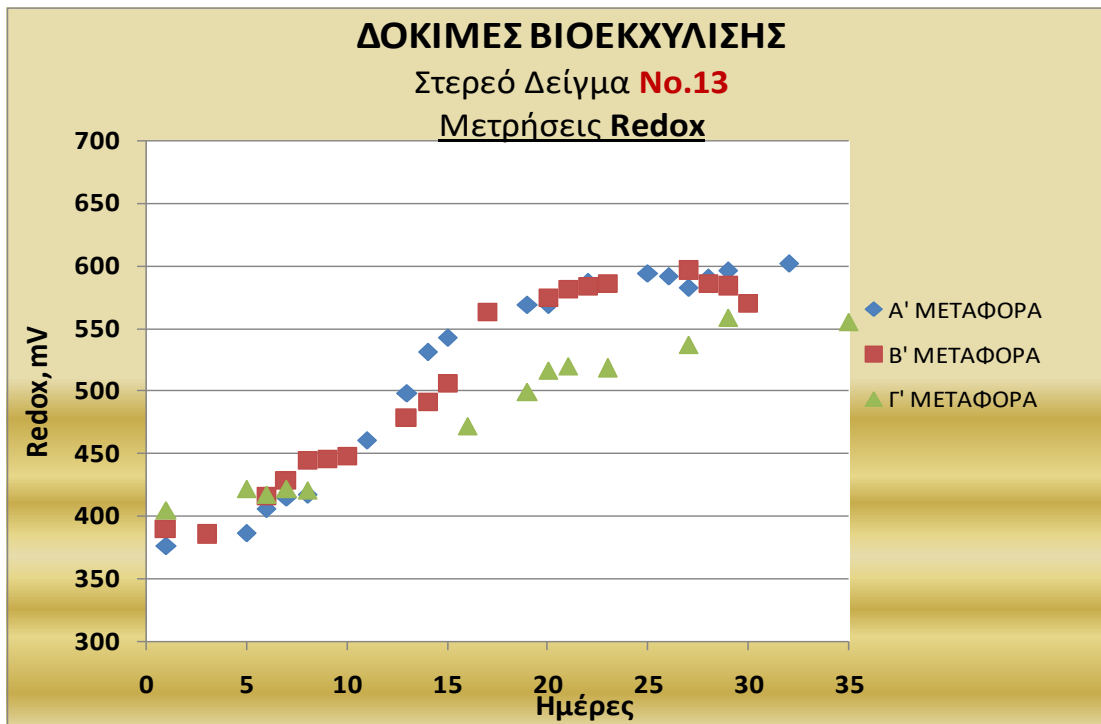
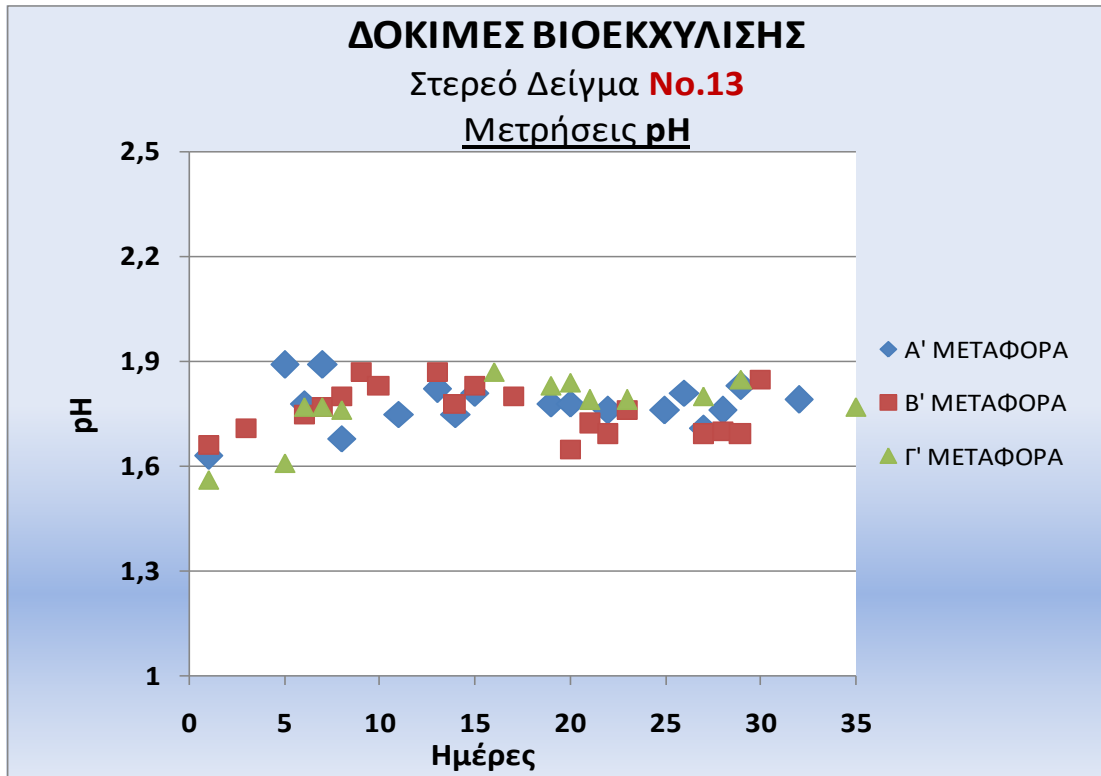
ΣΤΕΡΕΟ ΔΕΙΓΜΑ No.13

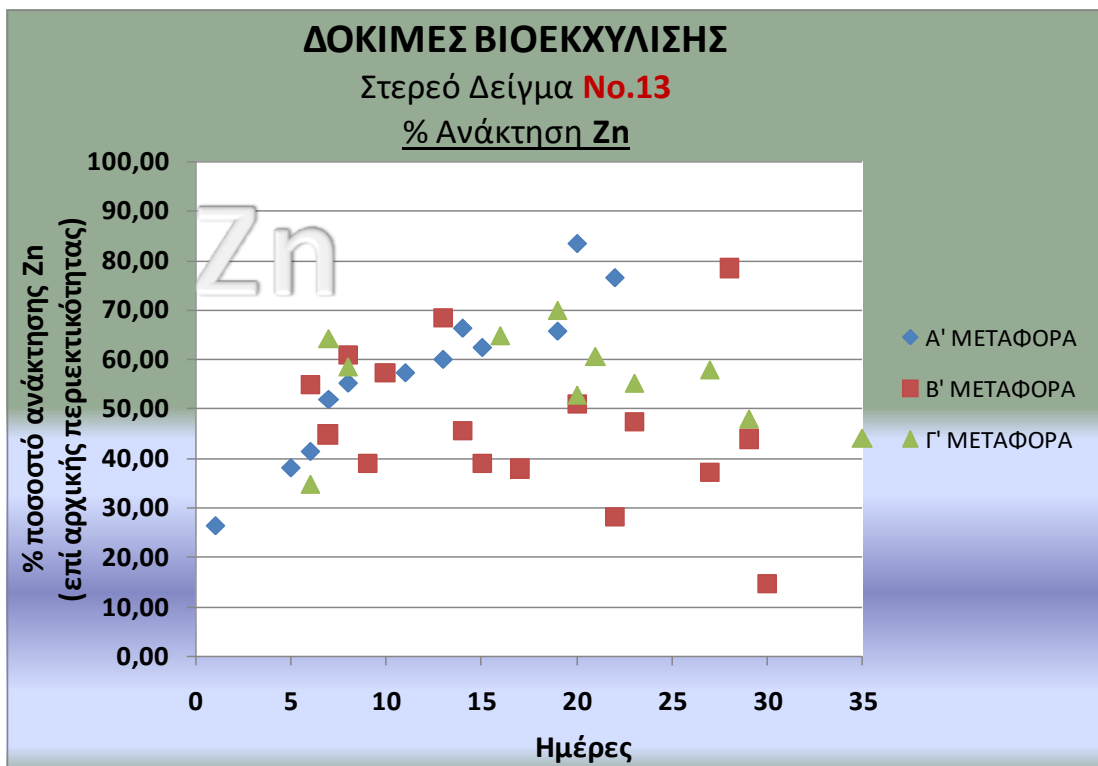
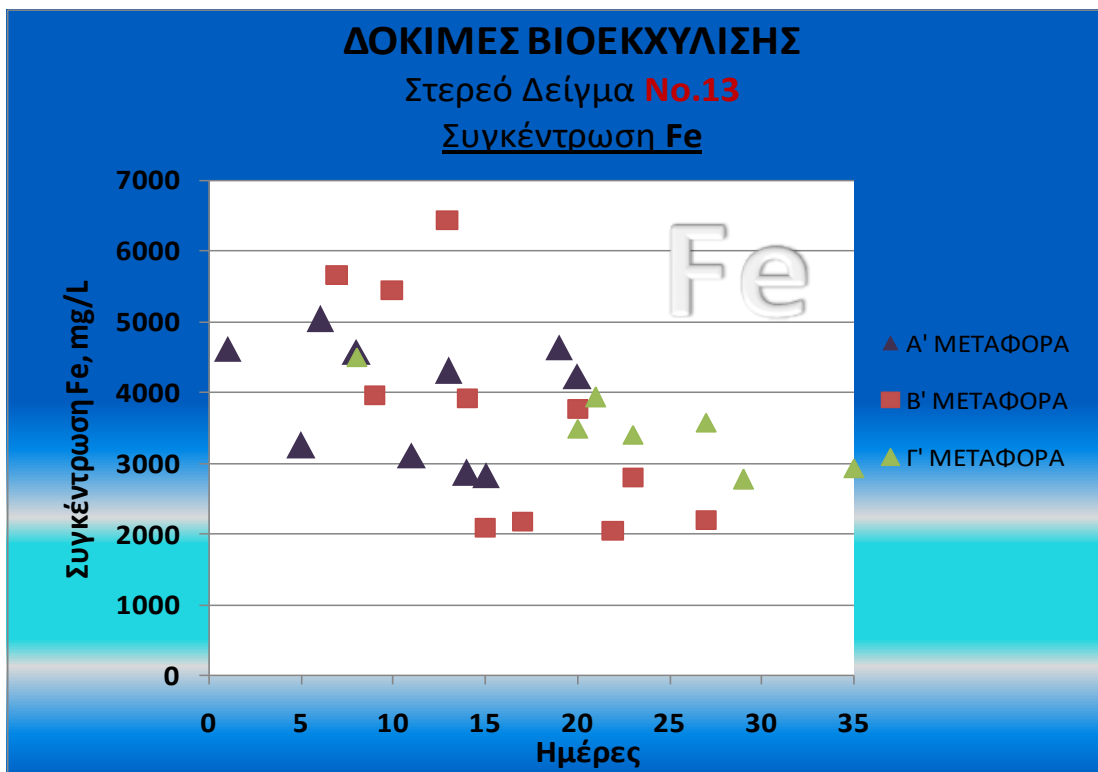
Το στερεό δείγμα **No.13**, το οποίο συλλέχθηκε από είσοδο στοάς του μεταλλεύματος βόρεια του ορύγματος του μεταλλείου του Αγ. Φιλίππου έχει την υψηλότερη περιεκτικότητα σε Cu και As από όλα τα δείγματα που εξετάστηκαν. Η ορυκτολογική-πετρογραφική του ανάλυση έδειξε ότι το μητρικό πέτρωμα του αρχικού στερεού (**πριν τη βιοεκχύλιση**) αποτελείται κυρίως από χαλαζία (69%) ο οποίος παρουσιάζεται ιδιαίτερα καταπονημένος τεκτονικά (εμφανίζει πολλαπλές διακλάσεις), αργιλικά ορυκτά (καολινίτης 5%), αμφίβολοι (3%), και αστρίους (1%) των οποίων οι κρύσταλλοι παρουσιάζουν επίσης πολλαπλές διαρρήξεις. Η τεκτονική καταπόνηση του δείγματος πιθανότερα οφείλεται στον τρόπο επεξεργασίας του αρχικού μεταλλεύματος και απόρριψης του. Το ποσοστό των μεταλλικών ορυκτών κυμαίνεται περίπου στο 22%. Τα ορυκτά τα οποία διαπιστώθηκαν είναι ο γαληνίτης (5%), ο ανγκλεσίτης (1%), ο σφαλερίτης (2%), ο σιδηροπυρίτης (5%), ο μαγνητίτης (1%), ο χαλκοσύνης (4%) και ο κεστερίτης (2%). Στο δείγμα ακόμη εντοπίστηκε ρουτίλιο.

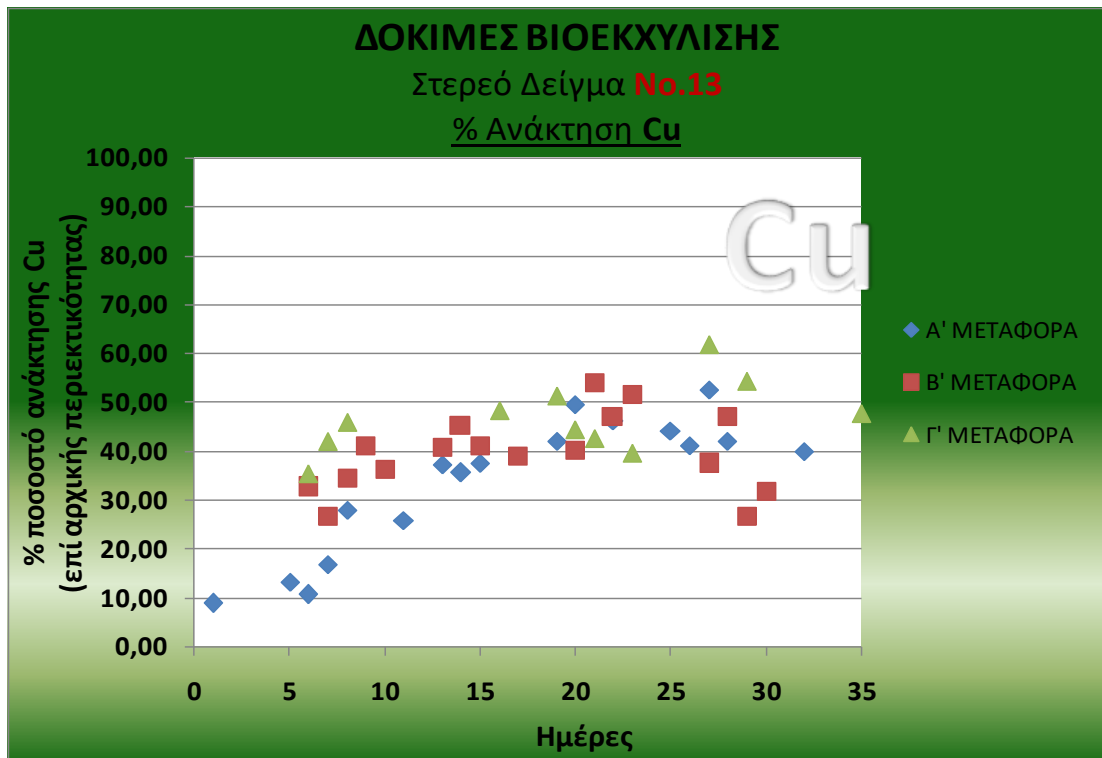
Η αυξημένη περιεκτικότητα του δείγματος σε μόλυβδο (Pb) οφείλεται στην παρουσία του γαληνίτη και του ανγκλεσίτη, ενώ εκείνη του ψευδαργύρου (Zn) στην παρουσία του σφαλερίτη. Ο περιεχόμενος χαλκός (Cu) και το αρσενικό (As) οφείλονται στην παρουσία του χαλκοσύνη και του κεστερίτη.

	
<p>(α) Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο (SEM)</p>	<p>(β) Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο (SEM)</p>
<p><u>Φωτογραφίες χχ</u></p> <p>Στερεό Δείγμα No.13 (πριν τη βιοεκχύλιση)</p> <p>Παρατηρείται η συμμετοχή του σιδηροπυρίτη (α) και του ρουτιλίου (β) στο δείγμα</p>	

ΔΟΚΙΜΕΣ 2015-2016 – ΣΤΕΡΕΟ Νο.13 – Πυκνότητα πολφού: 5%

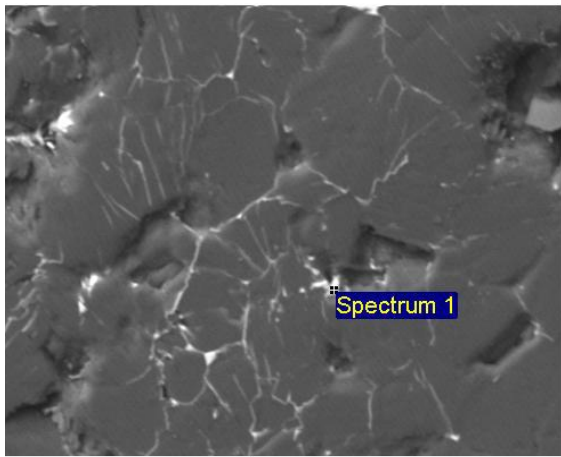
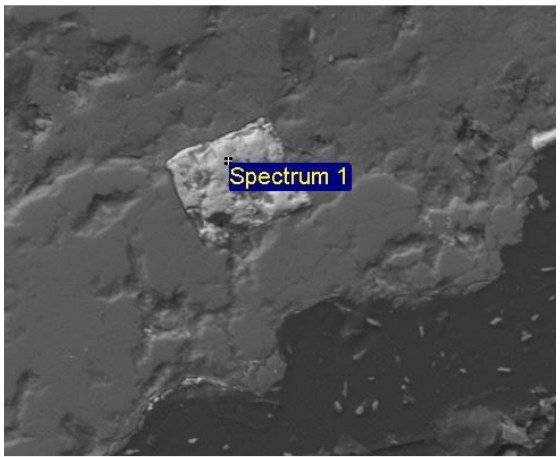




**ΣΤΕΡΕΟ ΔΕΙΓΜΑ No.14**

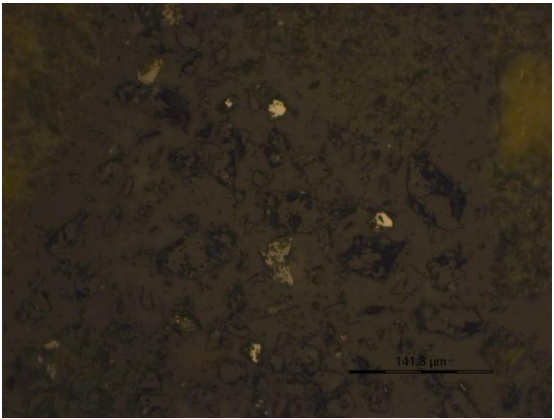
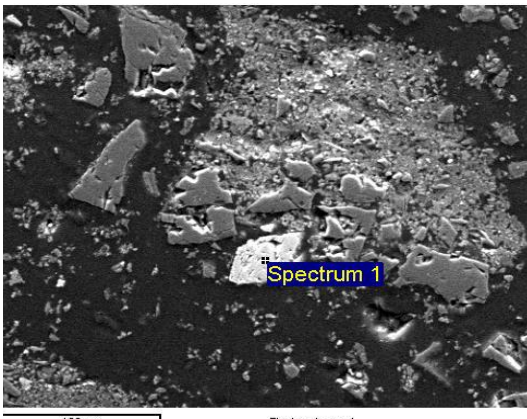
Το στερεό **No.14** προέρχεται από το όρυγμα του Αγ. Φιλίππου και συλλέχθηκε από απορρίμματα εξόρυξης. Η ορυκτολογική-πετρογραφική του ανάλυση έδειξε ότι το μητρικό πέτρωμα του αρχικού στερεού (**πριν τη βιοεκχύλιση**) αποτελείται κυρίως από χαλαζία (79%) ο οποίος παρουσιάζεται ιδιαίτερα καταπονημένος τεκτονικά (εμφανίζει πολλαπλές διακλάσεις), αργιλικά ορυκτά (καολινίτης 5%), αμφίβολοι (3%), και αστρίους (1%) των οποίων οι κρύσταλλοι παρουσιάζουν επίσης πολλαπλές διαρρήξεις. Η τεκτονική καταπόνηση του δείγματος πιθανότερα οφείλεται στον τρόπο επεξεργασίας του αρχικού μεταλλεύματος και απόρριψης του. Το ποσοστό των **μεταλλικών ορυκτών** κυμαίνεται περίπου στο 12%. Τα ορυκτά τα οποία διαπιστώθηκαν είναι ο γαληνίτης (4%), ο χαλκοπυρίτης (4%), ο ανγκλεσίτης (1%), ο σφαλερίτης (1%), ο σιδηροπυρίτης (1%), και ο κεστερίτης (1%).

Η χημική ανάλυση έδειξε ότι πρόκειται για πέτρωμα με αυξημένο περιεχόμενο σε μόλυβδο (Pb) που οφείλεται στην παρουσία του γαληνίτη και του ανγκλεσίτη με αυξημένο περιεχόμενο σε ψευδάργυρο (Zn) που οφείλεται στην παρουσία του σφαλερίτη και με αυξημένο περιεχόμενο σε χαλκό (Cu) που οφείλεται στην παρουσία του χαλκοπυρίτη και του κεστερίτη.

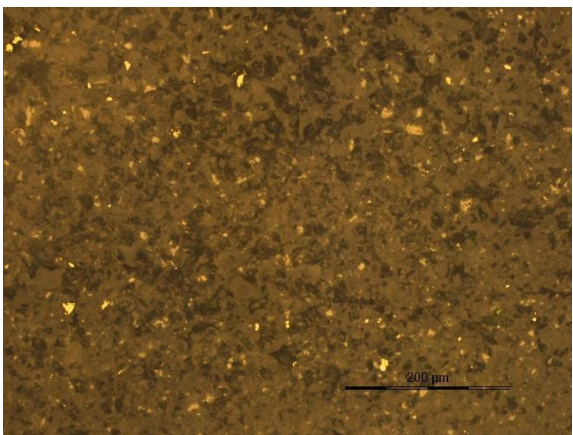
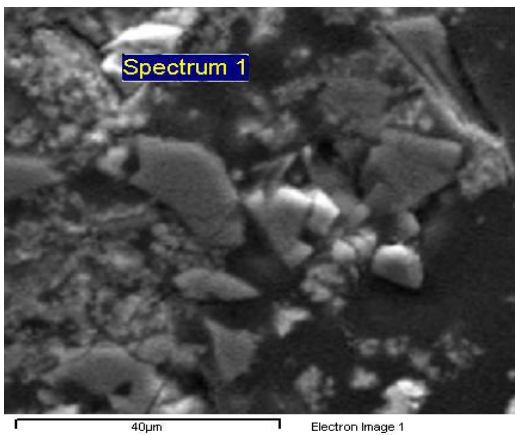
	
<p>(α) Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο (SEM)</p>	<p>(β) Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο (SEM)</p>
<p><u>Φωτογραφίες χχ</u></p> <p>Στερεό Δείγμα No.14 (πριν τη βιοεκχύλιση)</p> <p>Παρατηρείται η συμμετοχή του γαληνίτη (α) και του σιδηροπυρίτη (β) στο δείγμα</p>	

Το μητρικό πέτρωμα αποτελείται κυρίως από χαλαζία (85%), αργιλικά ορυκτά (πυροφυλλίτης, δικίτης 10%), και αστρίους (1%). Το ποσοστό των **μεταλλικών ορυκτών** κυμαίνεται περίπου στο 2-3%. Τα ορυκτά τα οποία διαπιστώθηκαν είναι ο γαληνίτης, ο σιδηροπυρίτης, ο κυπρίτης, ο αμμωνιοαρσίτης, ο πλαμποαρσίτης, ο σφαλερίτης και ο κυπρίτης. Επίσης, διαπιστώθηκε και ο ζεόλιθος χαρμότομο.

Μετά τη βιοεκχύλιση, διαπιστώνεται ότι στο μητρικό πέτρωμα έχει αυξηθεί η περιεκτικότητα σε χαλαζία (85%) και αργιλικά ορυκτά (πυροφυλλίτης, δικίτης 10%), ενώ παραμένει σταθερό σε αστρίους (1%). Το ποσοστό των μεταλλικών ορυκτών μετά από τρεις μεταφορές (Δοκιμή No. 65, 2014) έχει μειωθεί σε περίπου 3-4%, ποσοστό που δε φαίνεται να διαφοροποιείται μετά και την τέταρτη μεταφορά (Δοκιμή No.81, 2014). Τα ορυκτά τα οποία διαπιστώθηκαν μετά την τρίτη μεταφορά είναι ο γαληνίτης, ο σιδηροπυρίτης, ο κυπρίτης, ο αμμωνιοαρσίτης, ο πλαμποαρσίτης, ο σφαλερίτης και ο ζεόλιθος χαρμότομο, ενώ μετά την τέταρτη μεταφορά τα κύρια ορυκτά ήταν ο γαληνίτης, ο σιδηροπυρίτης, ο αμμωνιοαρσίτης, ο σφαλερίτης και ο ανγκλεσίτης.

	
<p>(α) Μεταλλογραφικό Μικροσκόπιο</p>	<p>(β) Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο (SEM)</p>
<p><u>Φωτογραφίες χχ</u></p> <p>Στερεό Δείγμα No.14 (<u>μετά τη βιοεκχύλιση</u>) – Δοκιμή No.81 (2014)</p> <p>Παρατηρείται η συμμετοχή του γαληνίτη (α) και του σφαλερίτη (β) στο δείγμα</p>	

Σε δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν τη δεύτερη περίοδο (2015-2016), παρατηρήθηκε μείωση του ποσοστού των μεταλλικών ορυκτών σε περίπου 7-8% (σε σχέση με το 12% στο αρχικό πέτρωμα) μετά την πρώτη μεταφορά (Δοκιμή **No.14**, 2015). Τα ορυκτά τα οποία διαπιστώθηκαν μετά την πρώτη μεταφορά ήταν και πάλι ο γαληνίτης, ο σιδηροπυρίτης, ο σφαλερίτης και ο ανγκλεσίτης.

	
<p>(α) Μεταλλογραφικό Μικροσκόπιο</p>	<p>(β) Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο (SEM)</p>
<p><u>Φωτογραφίες χχ</u></p>	

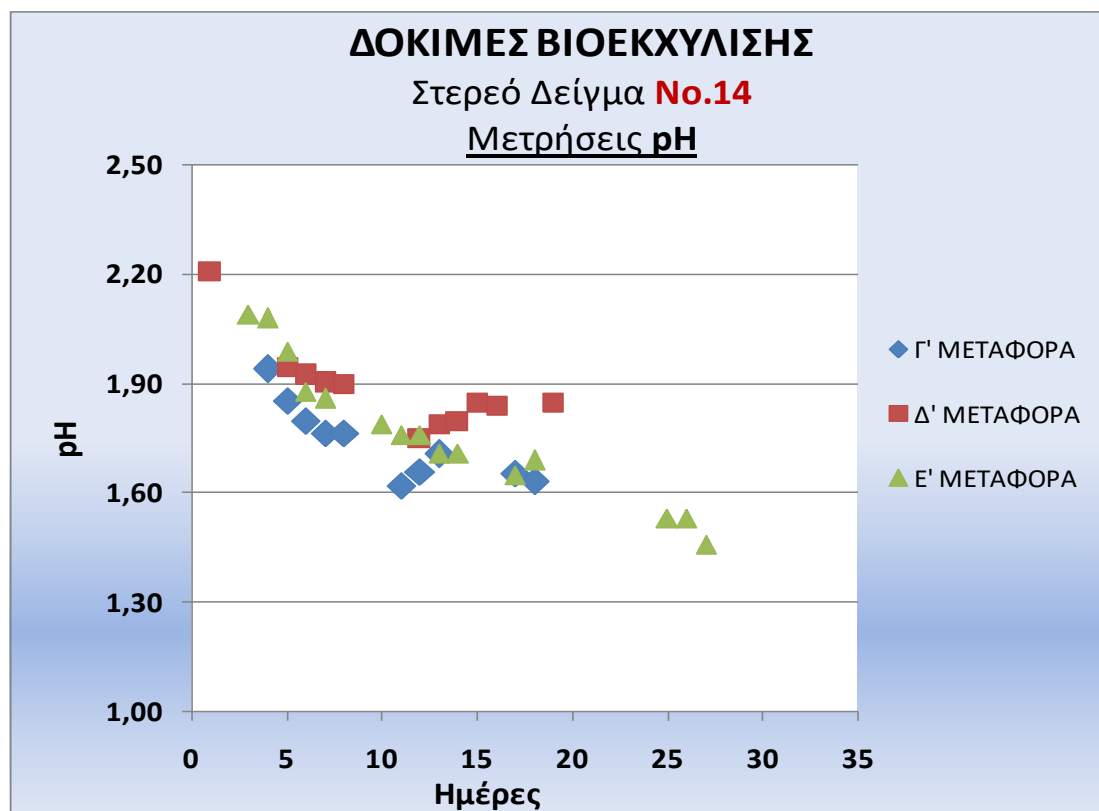
Στερεό Δείγμα **No.14** (μετά τη βιοεκχύλιση) – Δοκιμή **No.14** (2015)

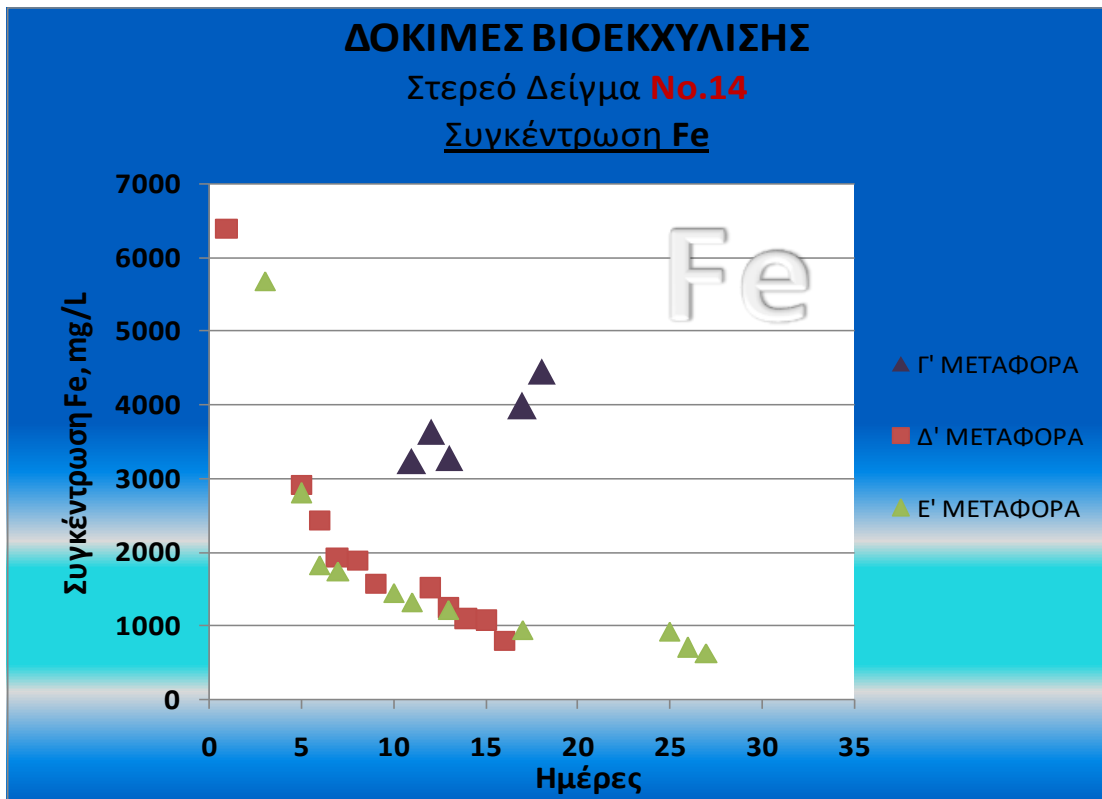
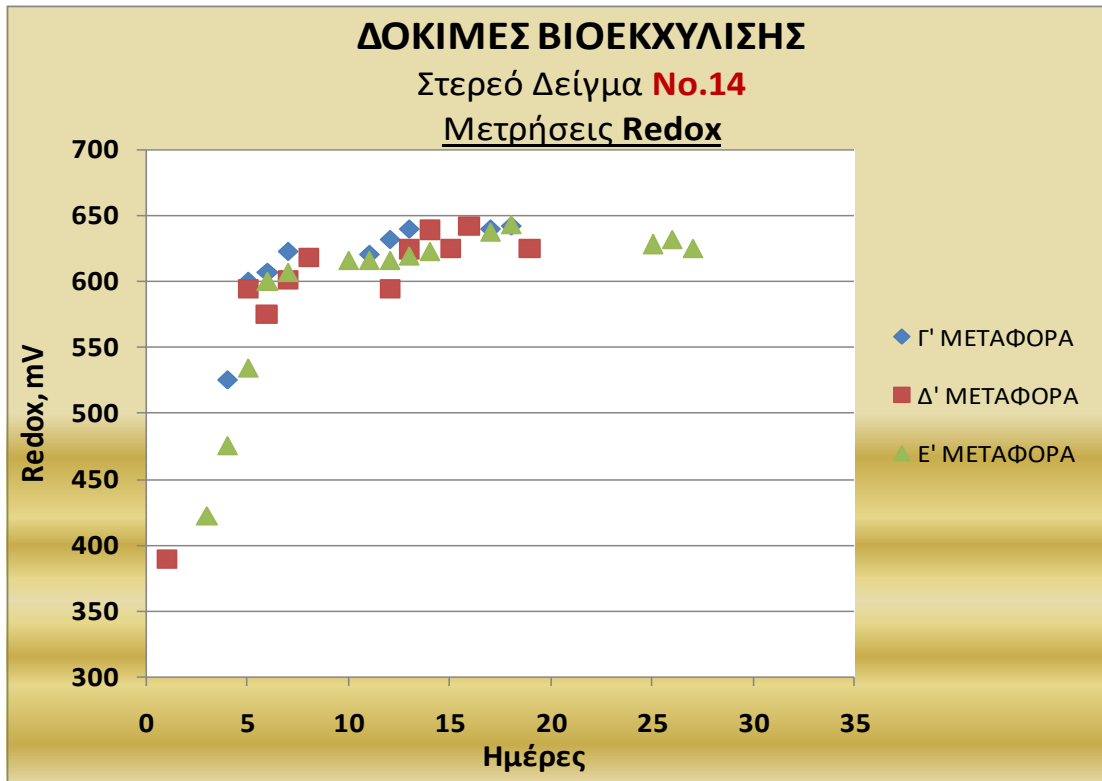
Παρατηρείται η συμμετοχή του γαληνίτη (α) και του σιδηροπυρίτη (β) στο δείγμα

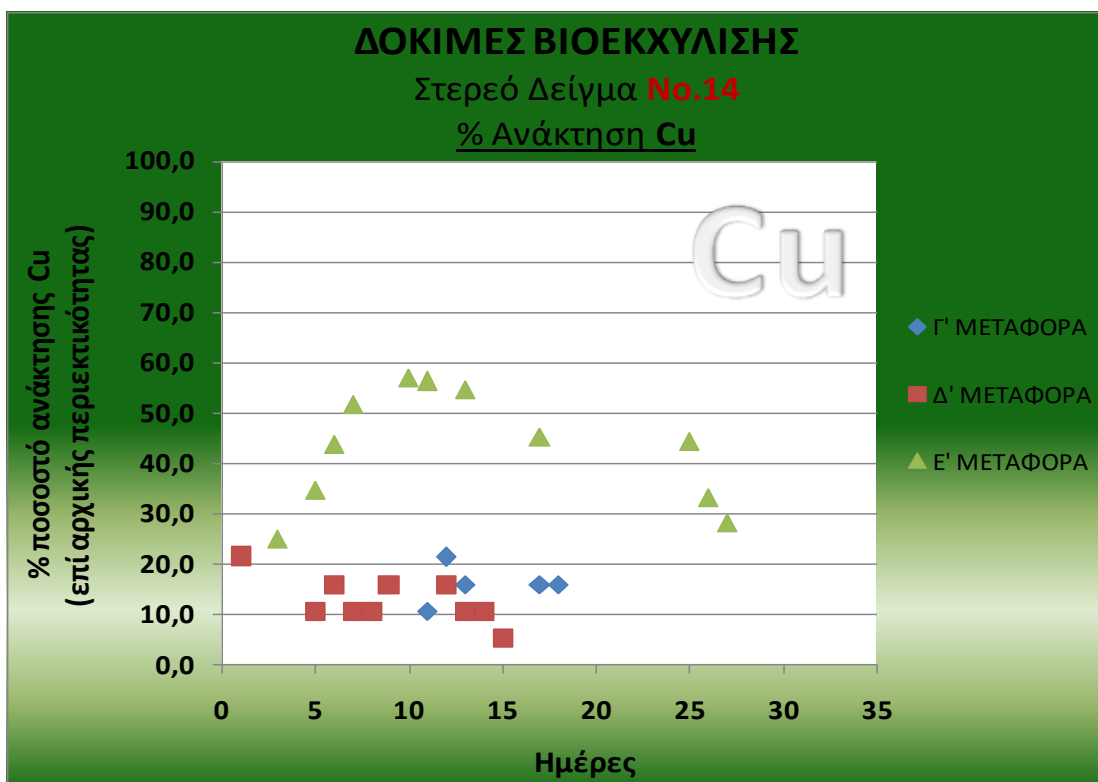
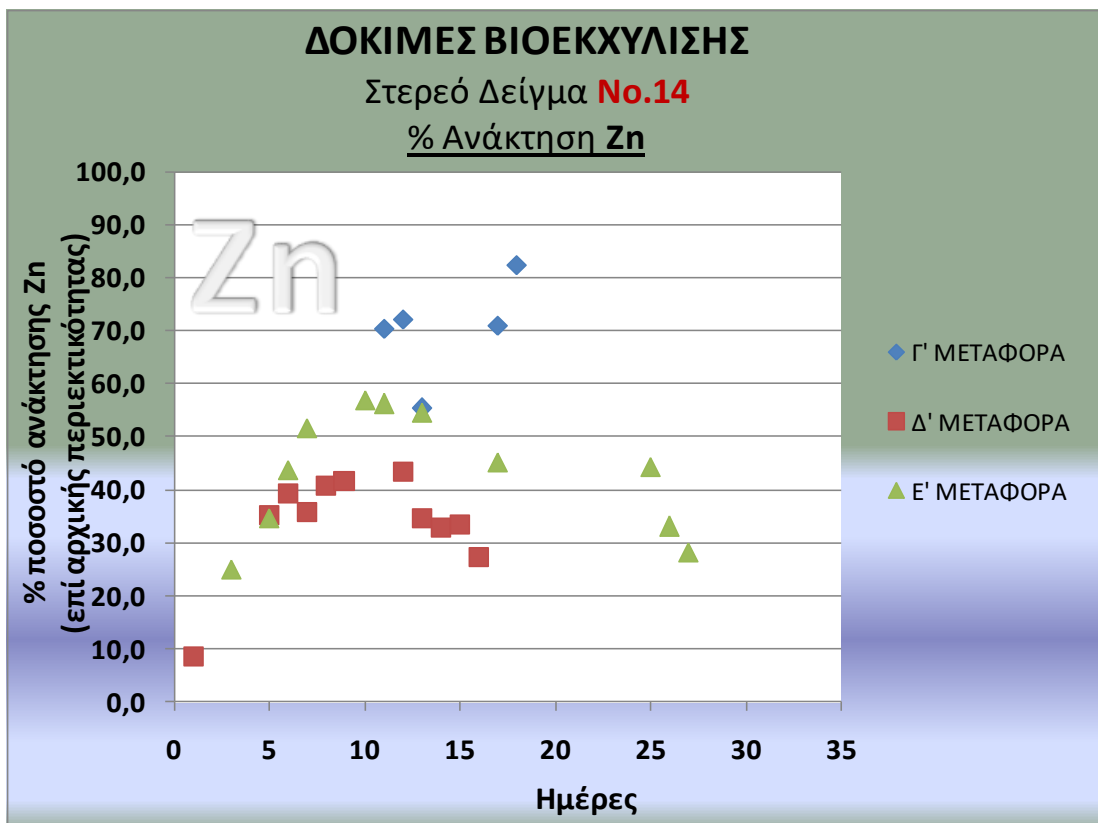
Η παρατηρούμενη μείωση της περιεκτικότητας του στερεού σε μεταλλικά ορυκτά αντικατοπτρίζεται και στα ακόλουθα γραφήματα, στα οποία φαίνεται ότι λαμβάνει χώρα διαλυτοποίηση Zn και Cu από το στερεό προς το διάλυμα (με τον Zn να ανιχνεύεται σε πάνω από 60 φορές μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε σχέση με τον Cu στο αρχικό δείγμα) με την %ανάκτηση Zn να ξεπερνά το 70% μετά την τρίτη κιάλας μεταφορά, όταν η % ανάκτηση Cu κυμαίνεται σε επίσης υψηλά επίπεδα (άνω του 30% αναλόγως της περιεκτικότητας πολφού και των συνθηκών).

Δοκιμές βιοεκχύλισης για το στερεό δείγμα **No.14** την πρώτη περίοδο δοκιμών (2013-2014) έγιναν για δύο διαφορετικές πυκνότητες πολφού, προκειμένου να υπάρξει σύγκριση των αποτελεσμάτων μεταξύ τους. Τα αποτελέσματα δίδονται στα παρακάτω διαγράμματα.

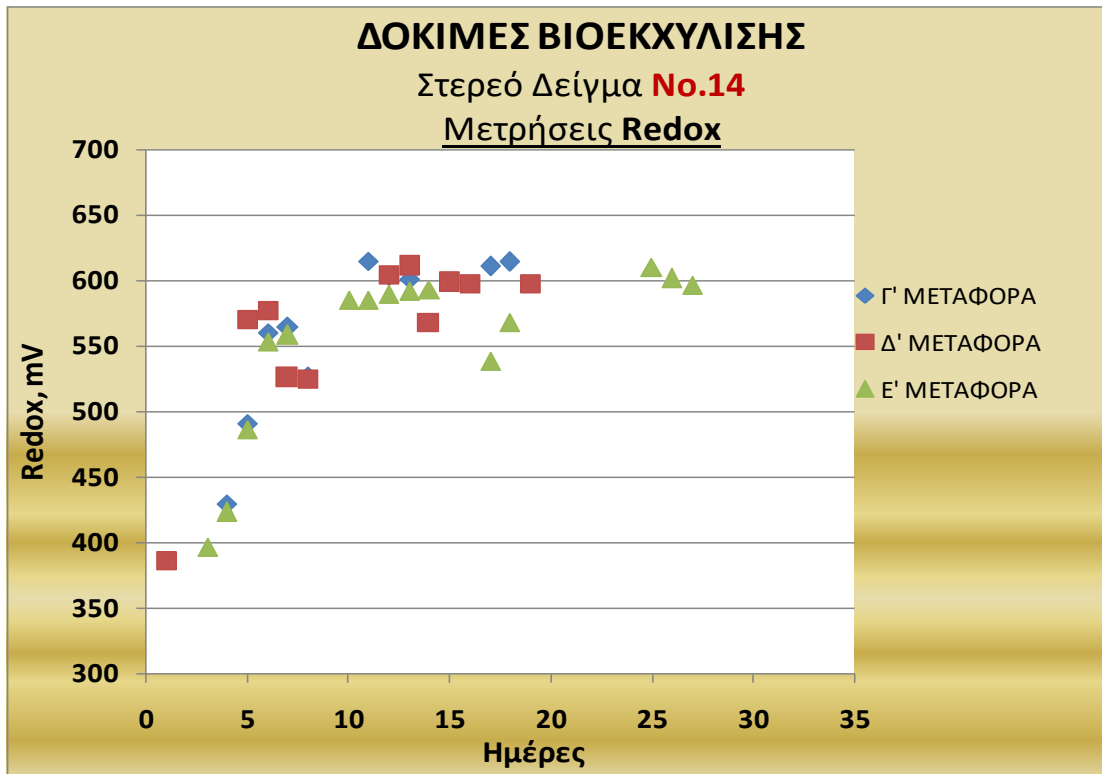
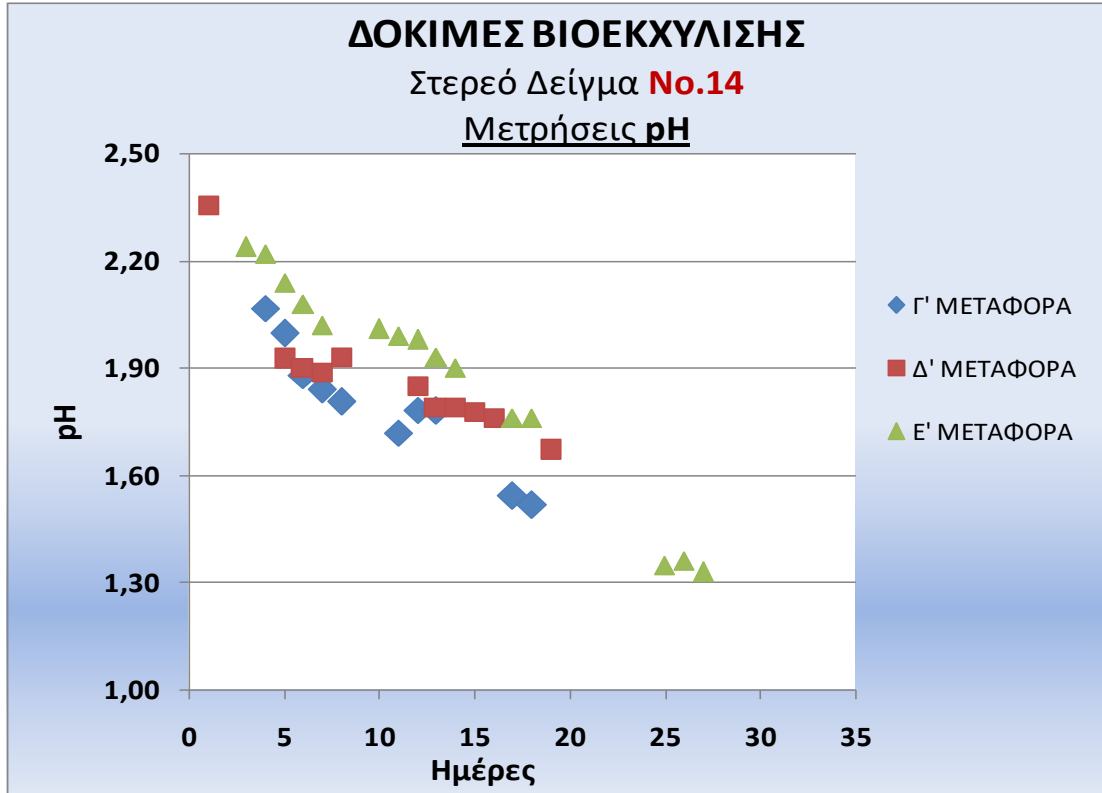
ΔΟΚΙΜΕΣ 2013-2014 – ΣΤΕΡΕΟ **No.14** – Πυκνότητα πολφού: 2,5%

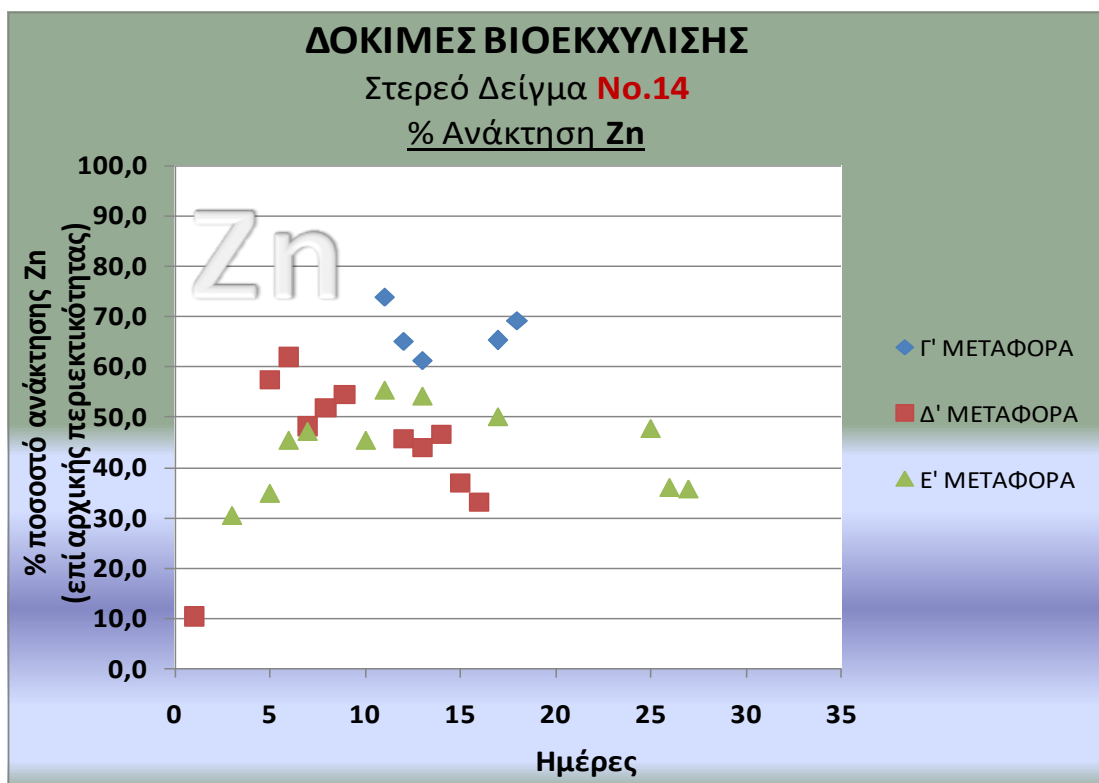
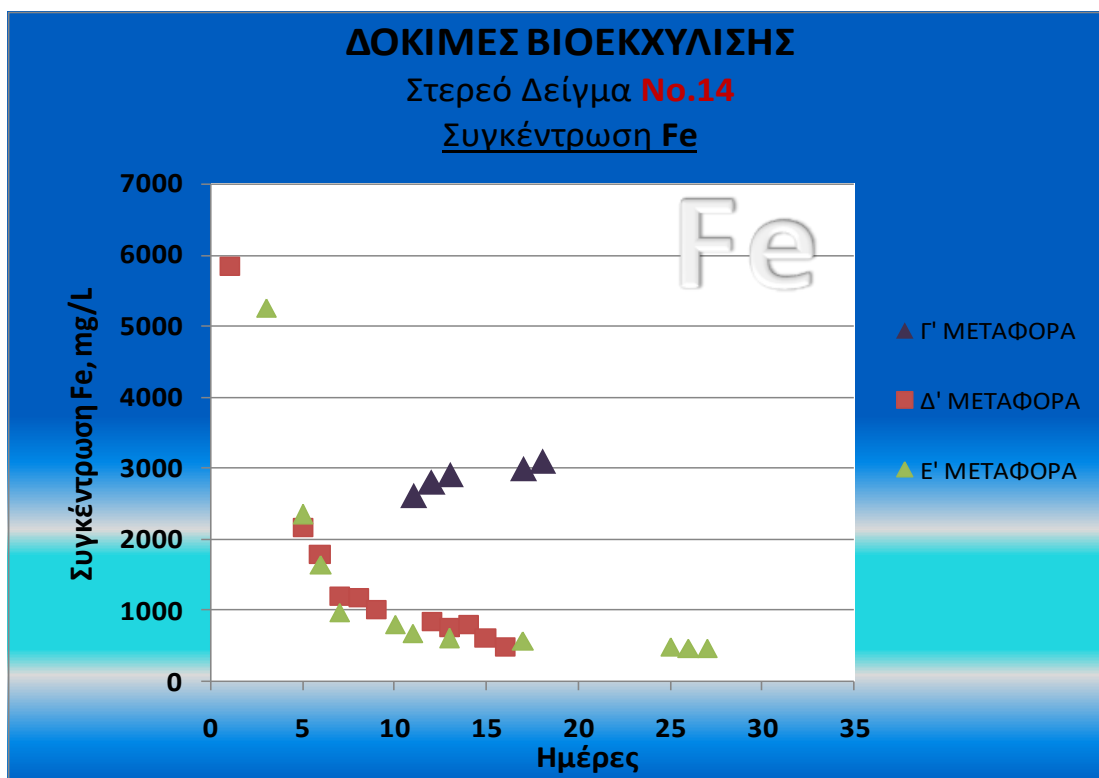


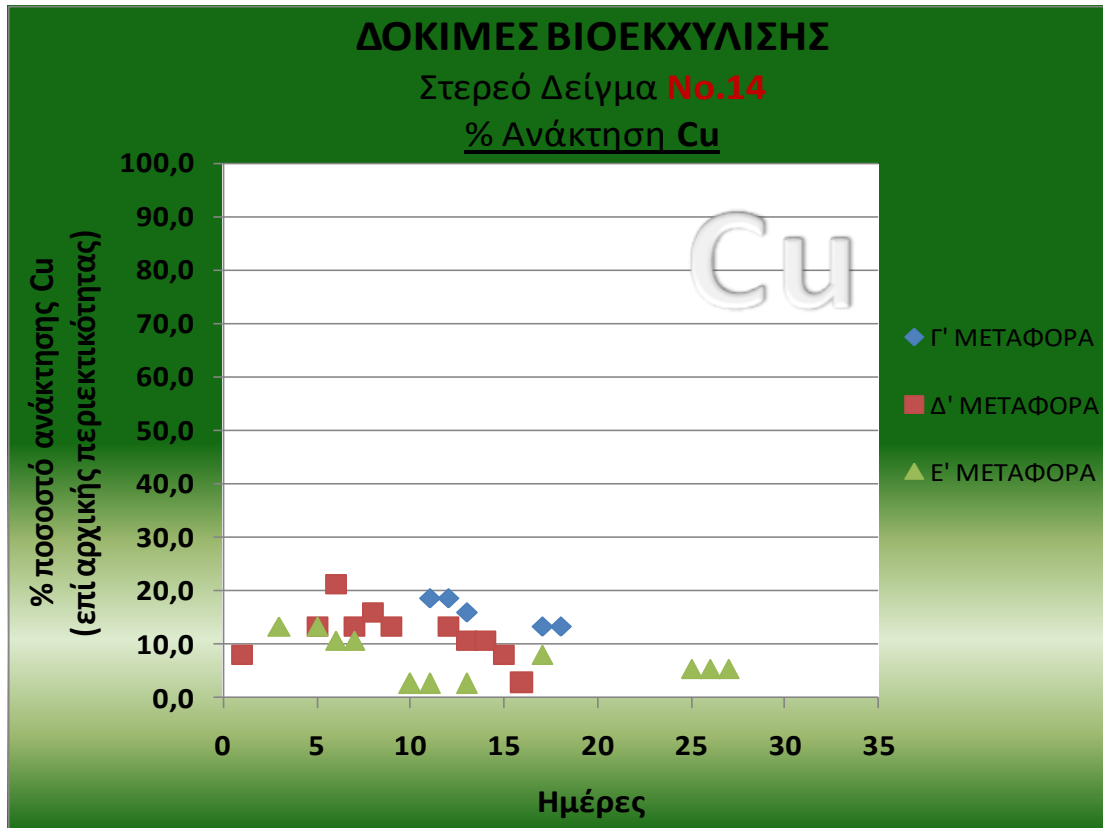




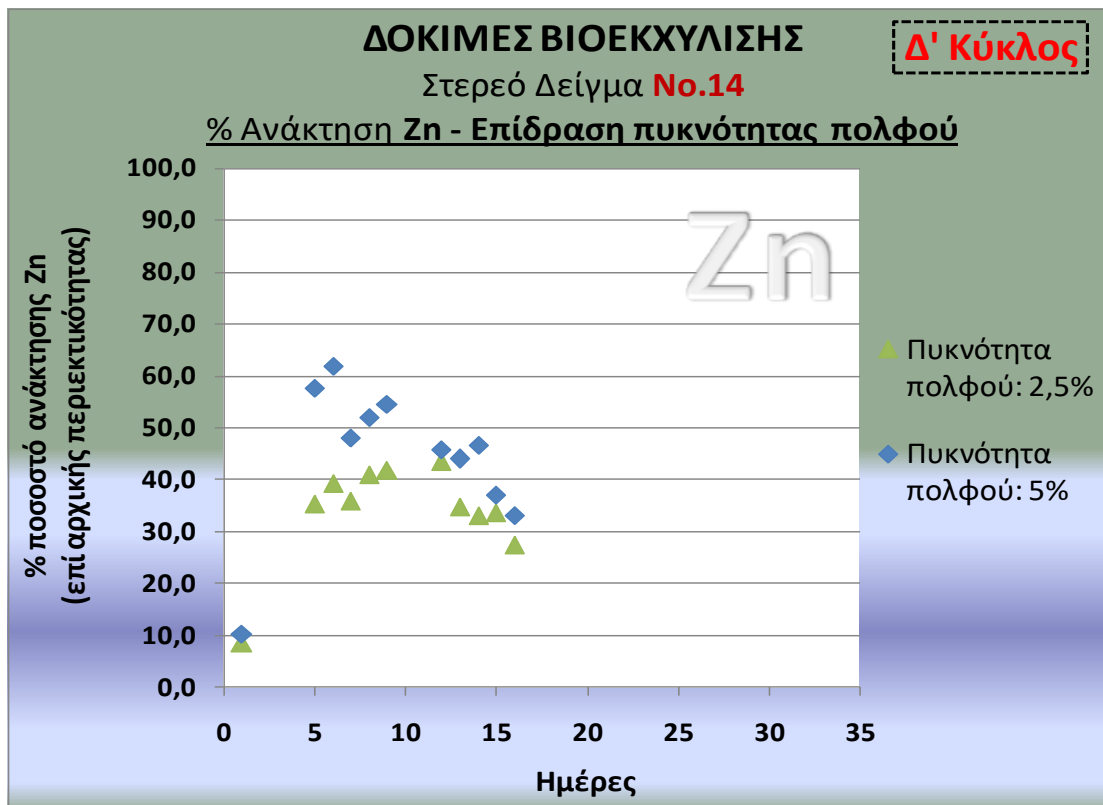
ΔΟΚΙΜΕΣ 2013-2014 – ΣΤΕΡΕΟ No.14 – Πυκνότητα πολφού: 5%

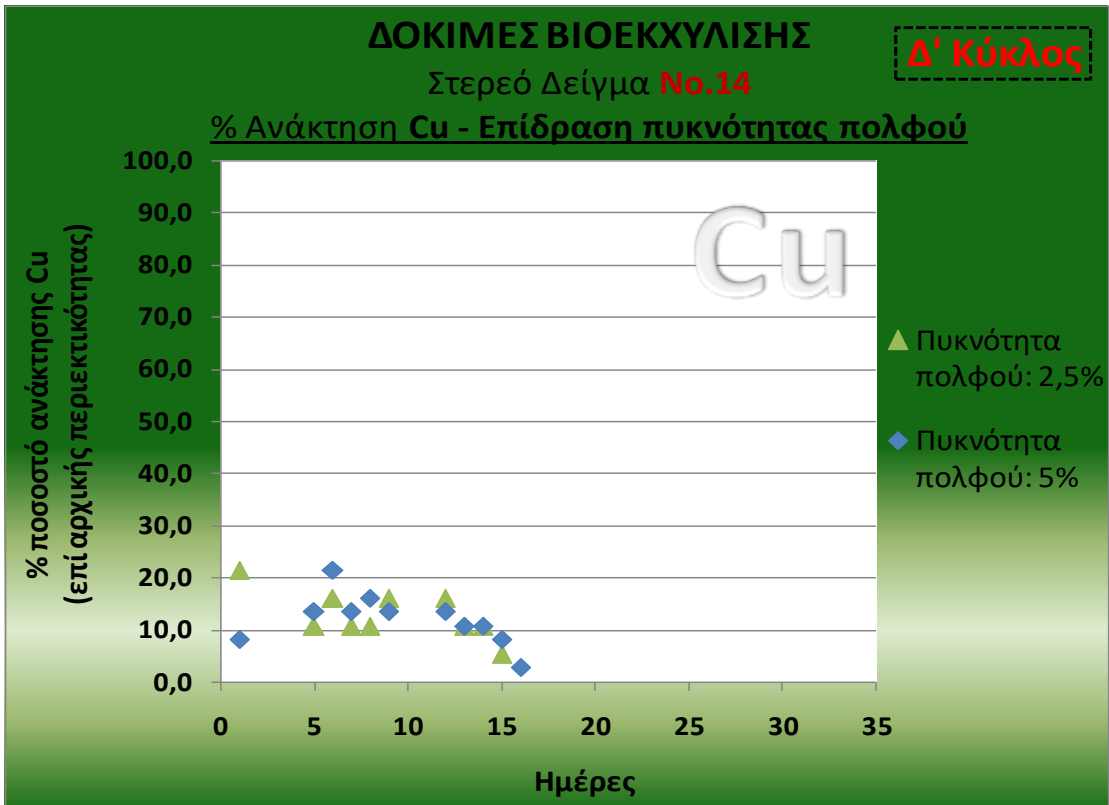
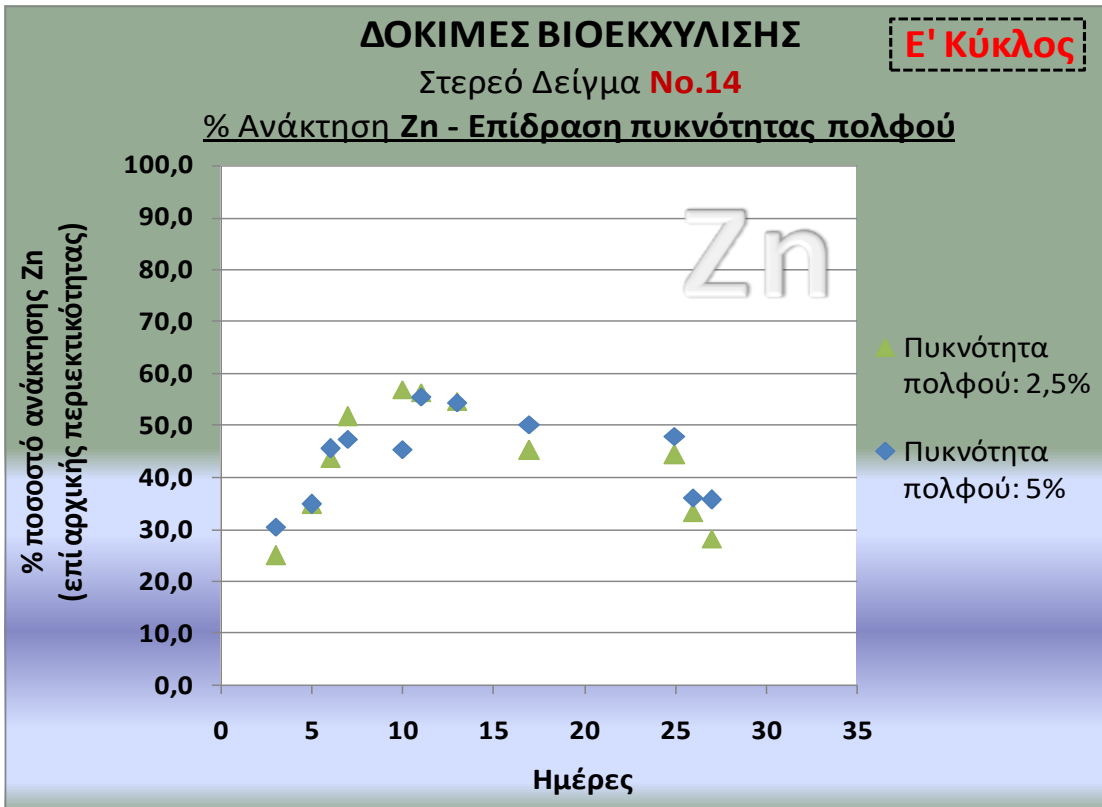


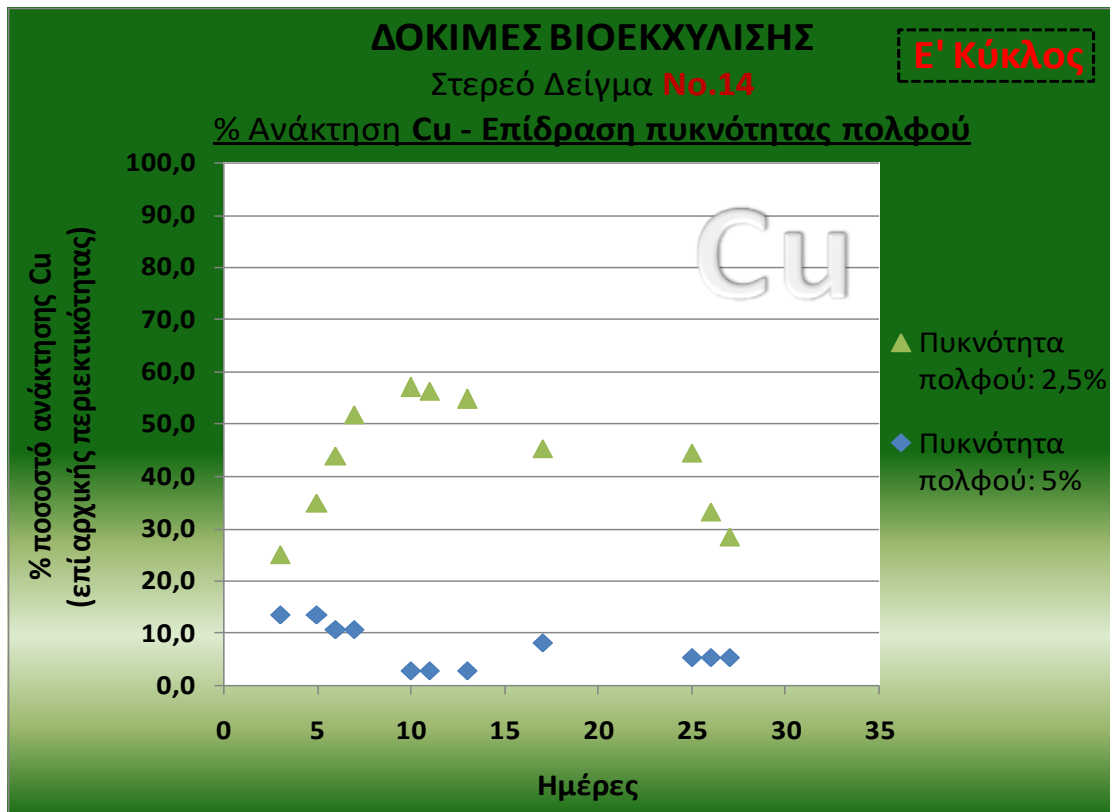




Από το συνδυασμό των ανωτέρω δεδομένων για το στερεό **No.14** προκύπτουν τα κάτωθι γραφήματα για τις διαφορετικές πυκνότητες πολφού που χρησιμοποιήθηκαν.

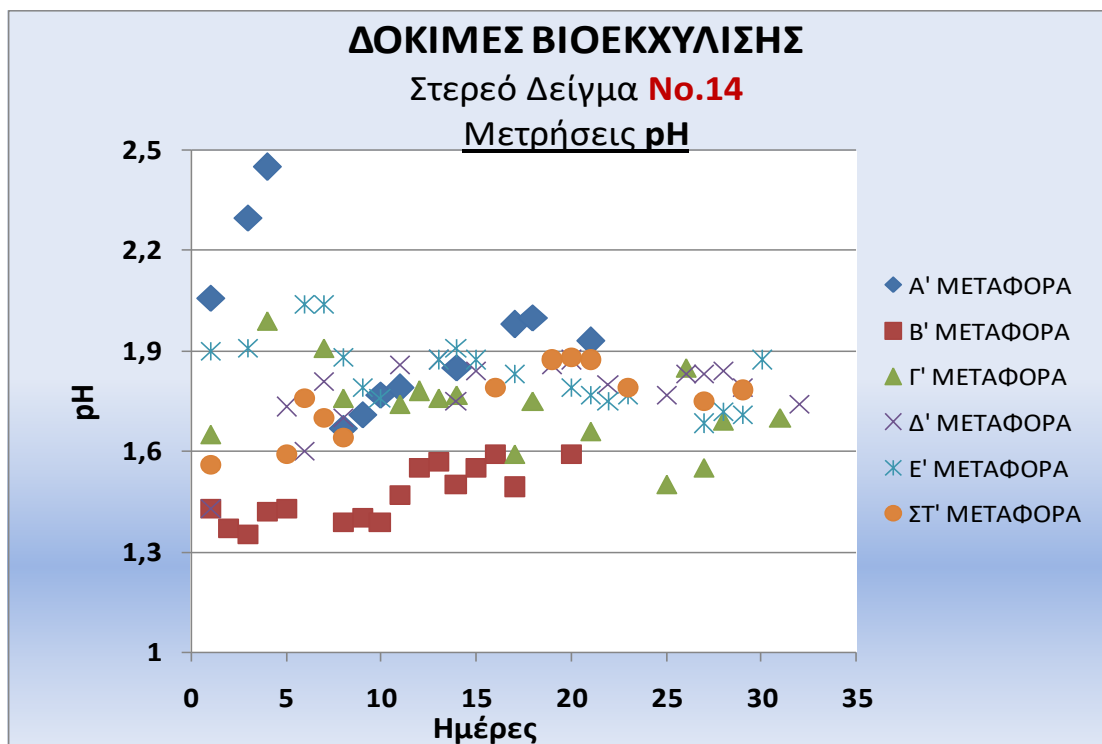


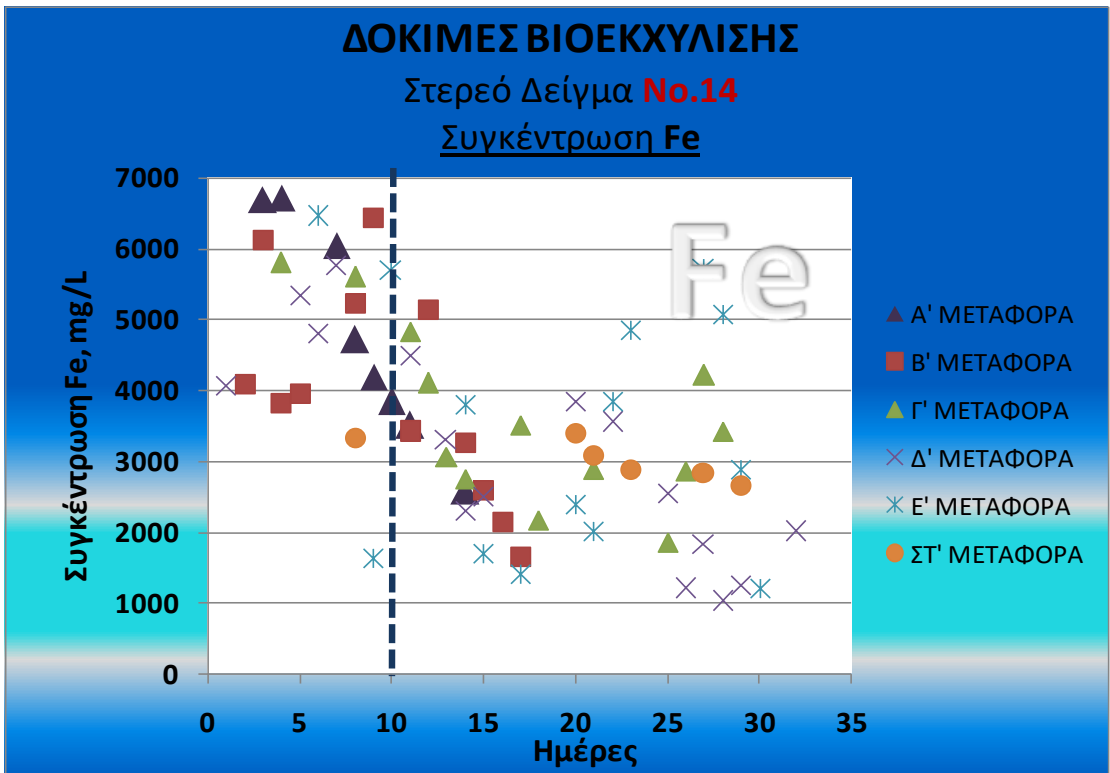
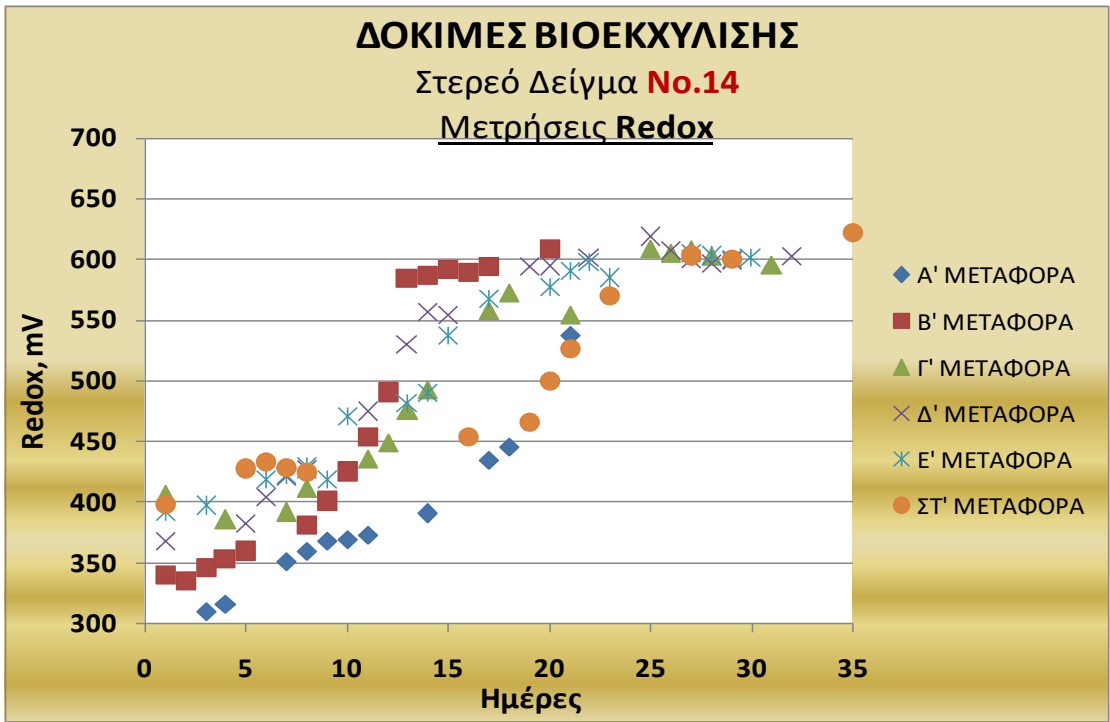


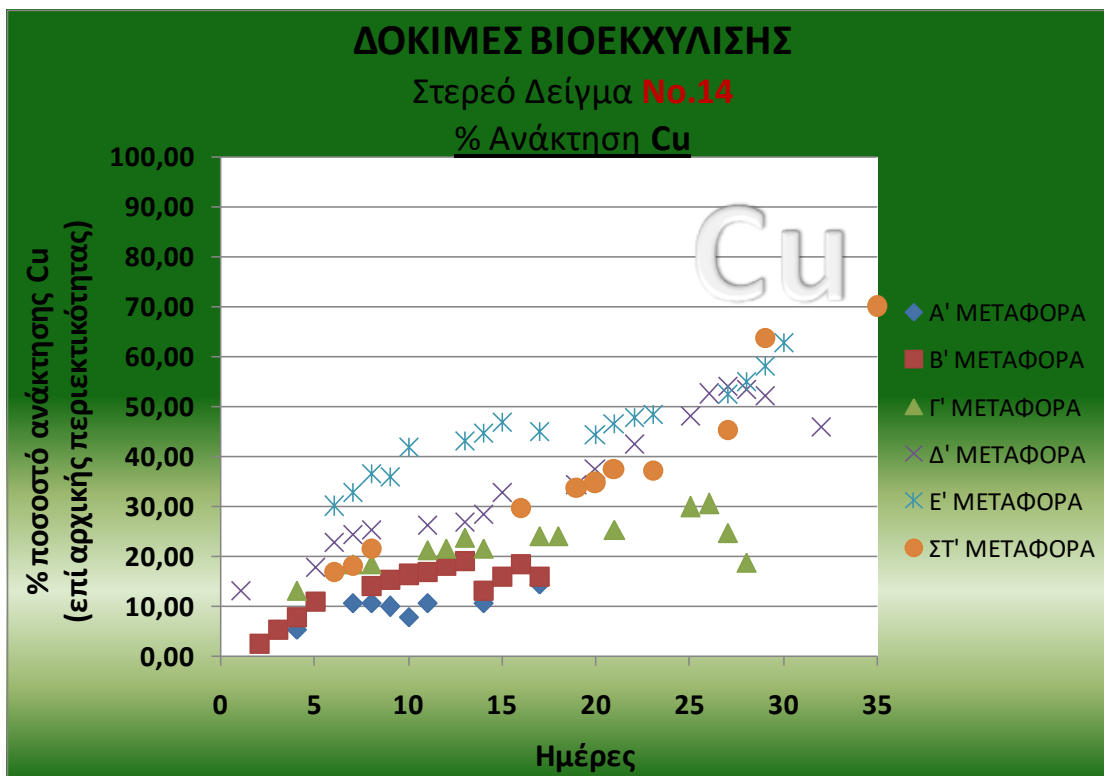
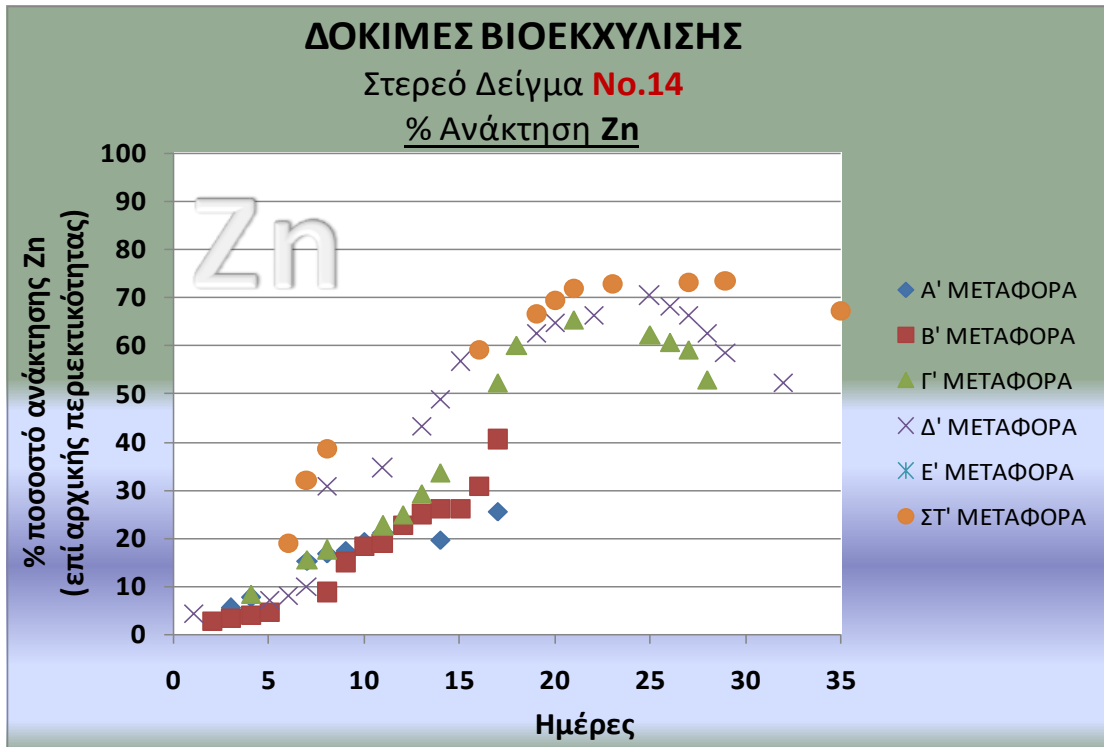


Τη δεύτερη περίοδο δοκιμών (2015-2016) χρησιμοποιήθηκε πυκνότητα πολφού 5% για όλες τις δοκιμές. Τα σχετικά γραφήματα μετρήσεων και χημικών αναλύσεων, ακολουθούν.

ΔΟΚΙΜΕΣ 2015-2016 – ΣΤΕΡΕΟ No.14 – Πυκνότητα πολφού: 5%







ΣΤΕΡΕΟ ΔΕΙΓΜΑ Νο.14 – ΔΟΚΙΜΗ ΧΩΡΙΣ ΒΑΚΤΗΡΙΑ

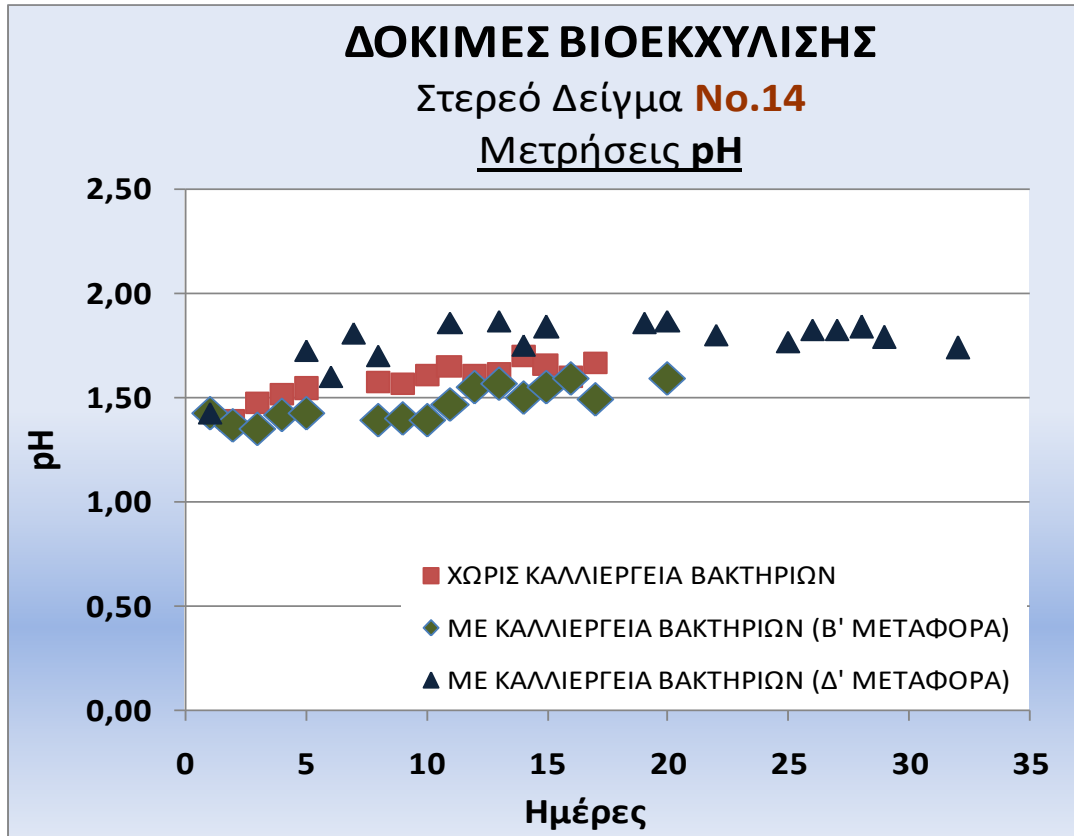
Το στερεό δείγμα **Νο.14** υποβλήθηκε και σε συμπληρωματική δοκιμή σε όξινο περιβάλλον, αλλά χωρίς πληθυσμό βακτηρίων προκειμένου να διερευνηθεί και να επιβεβαιωθεί η καθοριστική επίδραση των τελευταίων στη διεργασία της εκχύλισης (Κ/Α Δοκιμής: BLANK-14). Μετά από περίοδο 20 ημερών (όσο δηλαδή διαρκεί περίπου μια μεταφορά καλλιέργειας), για το στερεό που ανακτήθηκε μετά το τέλος της δοκιμής, διαπιστώθηκε ότι το μητρικό του πέτρωμα αποτελείται κυρίως από χαλαζία (77%), αργιλικά ορυκτά (δικίτης 10%), και αστρίους (1%). Το ποσοστό των μεταλλικών ορυκτών κυμαίνεται περίπου στο 12%, όσο δηλαδή και στο αρχικό στερεό **Νο.14** πριν την εκχύλιση. Τα ορυκτά τα οποία διαπιστώθηκαν είναι ο γαληνίτης, ο σιδηροπυρίτης, ο σφαλερίτης και ο ανγκλεσίτης.

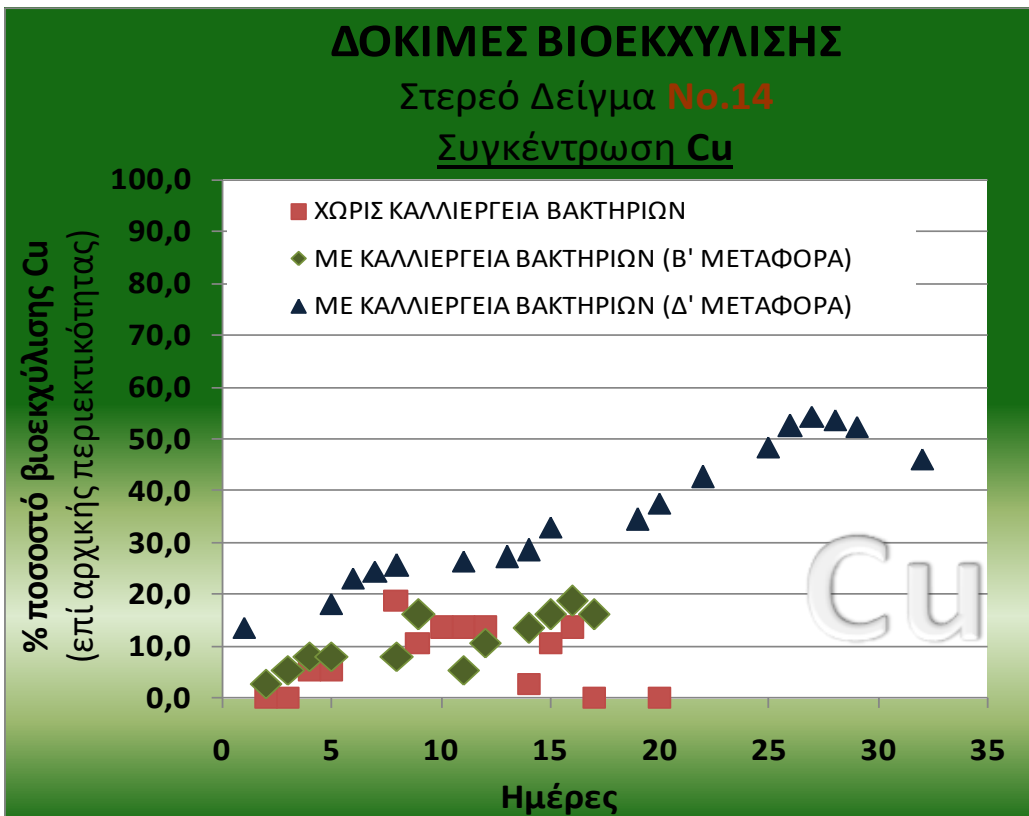
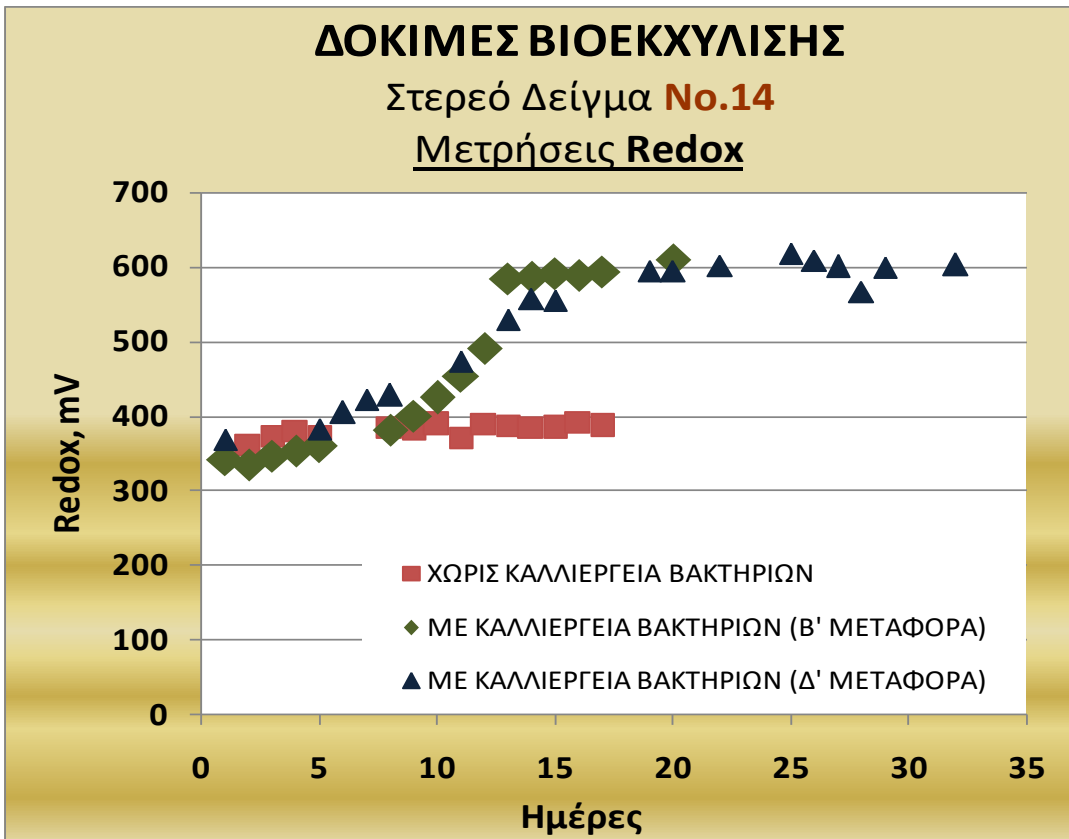
	
<p>(α) Μεταλλογραφικό Μικροσκόπιο</p>	<p>(β) Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο (SEM)</p>
<p><u>Φωτογραφίες χχ</u></p> <p>Στερεό Δείγμα Νο.14 (<u>μετά την εκχύλιση χωρίς καλλιέργεια</u>) Δοκιμή με Κ/Α: BLANK Νο.14 (2015) Παρατηρείται η συμμετοχή του γαληνίτη (β) στο δείγμα</p>	

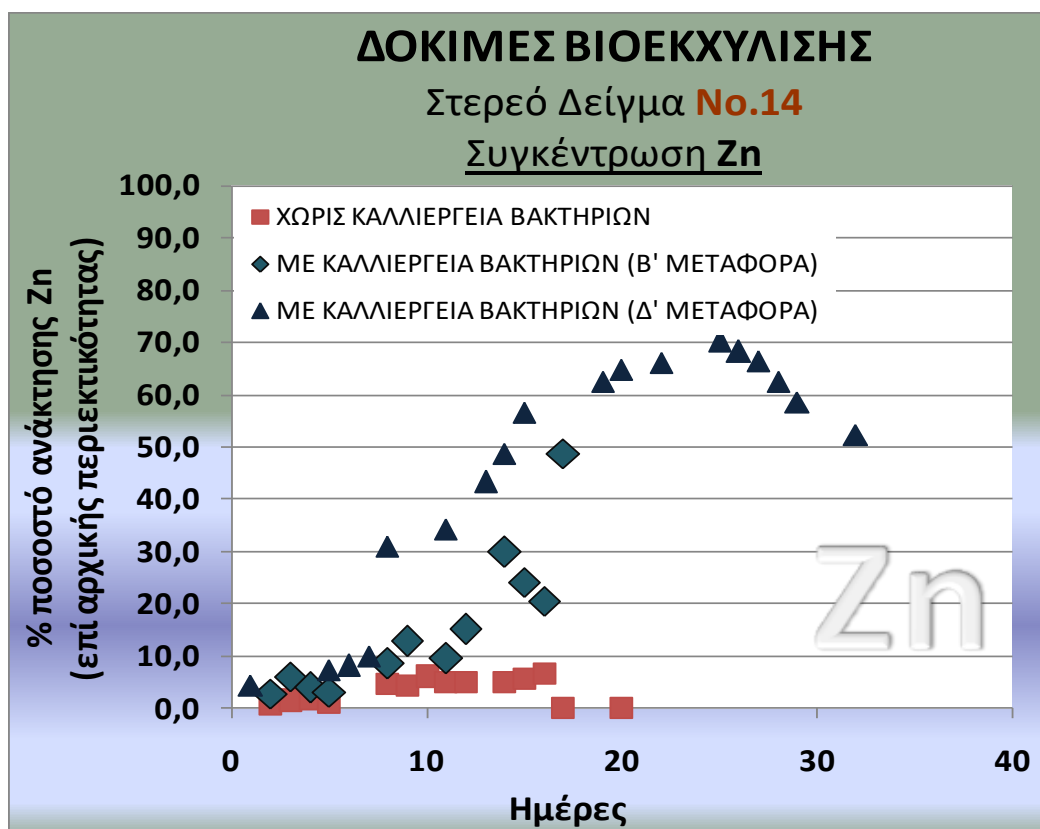
Η επίδραση της καλλιέργειας των βακτηρίων στη βιοεκχύλιση απεικονίζεται ξεκάθαρα στα κάτωθι γραφήματα, στα οποία γίνεται σύγκριση της εκχύλισης που επιτυγχάνεται με ή χωρίς καλλιέργεια βακτηρίων, χρησιμοποιώντας δεδομένα από τη δεύτερη και την τέταρτη μεταφορά για την περίπτωση της βιοεκχύλισης. Παρά τις ίδιες περίπου τιμές και την όμοια τάση που εμφανίζουν οι τιμές pH είναι φανερό η διαφοροποίηση που υπάρχει όσον αφορά τις τιμές Redox και το % ποσοστό ανάκτησης Zn και Cu ειδικά μετά τη 10^η ημέρα των δοκιμών,

με τη διαφορά να είναι ακόμη πιο έντονη κατά την τέταρτη μεταφορά, οπότε και εκτιμάται ότι ο πληθυσμός των βακτηρίων έχει προσαρμοσθεί πλήρως.

ΔΟΚΙΜΕΣ 2015-2016 – ΣΤΕΡΕΟ No.14 (ΧΩΡΙΣ ΒΑΚΤΗΡΙΑ) – Πυκνότητα πολφού: 5%







ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ – ΣΥΝΟΠΤΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Από τα ανωτέρω διαγράμματα προκύπτουν συνοπτικά τα κάτωθι συμπεράσματα:

Το pH λαμβάνει γενικά, ως επί το πλείστον, τιμές μεταξύ 1,4 και 2,0, οι οποίες ωστόσο φαίνεται ότι επηρεάζουν και την ποσότητα του διαλελυμένου ολικού σιδήρου.

Η τιμή Redox, στην οποία φαίνεται να υπάρχει η μέγιστη ανάκτηση κυμαίνεται περί τα 550-650 mV για όλες τις δοκιμές.

Τα μεταλλικά στοιχεία που διαλυτοποιούνται είναι ο Zn με ποσοστό νάκτησης που φθάνει έως 90% και ο Cu έως 60-70%. Η διαλυτοποίηση των μεταλλικών στοιχείων επιβεβαιώνεται και από την ορυκτολογική-πετρογραφική ανάλυση των δειγμάτων πριν και μετά τη βιοεκχύλιση και αντιπαραβολή των αποτελεσμάτων, από τα οποία προκύπτει μείωση της περιεκτικότητας σε μεταλλικά στοιχεία, προοδευτικά από μεταφορά σε μεταφορά. Στο ίδιο συμπέρασμα καταλήγει κανείς και με εξέταση των εικόνων SEM, όπου είναι φανερή η αλλοίωση της επιφάνειας των δειγμάτων μετά τη βιοεκχύλιση, από την οξειδωτική δράση των βακτηρίων.

Για τον Pb η εν λόγω καλλιέργεια βακτηρίων δεν μπορεί να λειτουργήσει ευνοϊκά, ακόμη και σε δείγματα με υψηλή περιεκτικότητα σε Pb, όπως είναι το στερεό δείγμα No.10, με 410.000 mg/Kg, για το οποίο, όμως, το ποσοστό ανάκτησης Pb δεν ξεπερνά το 0,1%. Η παρουσία Pb λειτουργεί μάλλον ανασταλτικά. Έτσι, δείγματα με χαμηλή περιεκτικότητα σε Pb και As, όπως τα **No.5**, **No.7** και **No.12** φαίνεται να ευνοούν τη διεργασία της βιοεκχύλισης.

Σε όλες τις δοκιμές βιοεκχύλισης, σε όλα τα στερεά δείγματα που εξετάστηκαν, τόσο ο ρυθμός εκχυλιζόμενης ποσότητας Zn και Cu όσο και οι εκχυλισθείσες ποσότητες Zn και Cu σε απόλυτες τιμές αυξάνουν με τον αριθμό των μεταφορών, προφανώς λόγω της σταδιακής προσαρμογής της καλλιέργειας των βακτηρίων στις συνθήκες των δοκιμών από μεταφορά σε μεταφορά. Έτσι, για παράδειγμα στο δείγμα **No.14**, το % ποσοστό ανάκτησης Zn από το 15-20% κατά τις πρώτες μεταφορές φθάνει έως και το 70% από την τρίτη μεταφορά και μετά αλλά και στις τελευταίες δοκιμές έως και 90%! Επίσης, από την τρίτη μεταφορά και μετά, ο ρυθμός ανάκτησης αυξάνει πλέον ραγδαία από τη 10^η μέρα και μετά, σε αντίθεση με τις πρώτες δοκιμές όπου ο ρυθμός ήταν σημαντικά χαμηλότερος.

Η διαλυτοποίηση Zn και Cu είναι αποτέλεσμα καθαρά βιοεκχύλισης, καθώς στο δείγμα **No.14**, στο οποίο επιχειρήθηκε εκχύλιση σε όξινο περιβάλλον (pH<2) χωρίς την παρουσία βακτηρίων, το ποσοστό ανάκτησης δεν ξεπέρασε το 15%, ενώ αυτό του Zn μόλις το 5%, σε αντίθεση με την διεργασία της βιοεκχύλισης με την οποία τα αντίστοιχα ποσοστά ήταν εντυπωσιακά υψηλότερα.

Δοκιμές βιοεκχύλισης με στερεά δείγματα, οι οποίες ξεκίνησαν χρησιμοποιώντας καλλιέργεια βακτηρίων που είχε ήδη προσαρμοσθεί σε προγενέστερες δοκιμές –έστω με άλλα στερεά δείγματα– φαίνεται ότι από την πρώτη κιάλας μεταφορά, το % ποσοστό ανάκτησης είναι ιδιαίτερα υψηλό φθάνοντας έως και το 30-40%.

Η επίδραση της πυκνότητας του πολφού, παράμετρος που εξετάστηκε σε δοκιμές τριών στερεών δειγμάτων, δεν είναι απόλυτα ξεκάθαρη αν και ειδικά για την περίπτωση της % ανάκτησης Zn φαίνεται να μην υπάρχει διαφοροποίησή της με την πυκνότητα πολφού.

Σε όλες τις δοκιμές, τις πρώτες ημέρες φαίνεται να υπάρχει μια ελαφρώς αυξητική τάση στη συγκέντρωση του διαλυτοποιημένου ολικού σιδήρου, η οποία, όμως, ανάλογα με τις τιμές pH δείχνει να ακολουθεί στη συνέχεια μια σταθεροποιητική ή μειούμενη τάση. Μάλιστα, ο ρυθμός μείωσης του διαλυτοποιημένου ολικού σιδήρου φαίνεται να είναι τόσο πιο απότομος, όσο περισσότερο αυξημένο είναι το pH. Έτσι, σε τιμές pH μικρότερες από περίπου 1,5 η συγκέντρωση ολικού σιδήρου παραμένει σχεδόν σταθερή ή ελαφρά μειούμενη, όταν σε τιμές pH>1,8 η συγκέντρωση διαλυμένου ολικού σιδήρου βαίνει ταχύτατα μειούμενη.

Όπως αναφέρεται στη βιβλιογραφία, σε τιμές pH>1,6-1,8 ο σίδηρος καθιζάνει με τη μορφή γιαιροσίτη και άλλων ένυδρων συμπλόκων υδροξειδίων του σιδήρου στην επιφάνεια του στερεού, παρεμποδίζοντας τη διεργασία οξειδωσης και οδηγώντας έτσι σε μείωση του διαλυτοποιημένου σιδήρου, αναστέλλοντας εν μέρει ταυτόχρονα τη διαδικασία της βιοεκχύλισης, μειώνοντας έτσι και τα ποσοστά ανάκτησης Zn και Cu.

Απαιτείται επομένως καλύτερος έλεγχος του pH και διατήρησή του σε τιμές μικρότερες από 1,5, ιδανικά περί του 1,2-1,4, αφού σε τιμές μικρότερες του 1 αναμένεται σημαντική μείωση του πληθυσμού των βακτηρίων.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Δήμου Ε., Η ορυκτολογική σύσταση του μεταλλεύματος της Κίρκης (Μεταλλείο Αγ. Φίλιππος), Συνέπειες στον εμπλουτισμό του μεταλλεύματος, Ι.Γ.Μ.Ε. ,1987
2. Δήμου Ε., Η ορυκτολογική σύσταση της μεταλλοφορίας της Κίρκης (μεταλλείο Αγ. Φίλιππος, Άχλα Ταρλά, ΟΠ3) ως παράγοντας των περιβαλλοντικών επιπτώσεων της περιοχής, Ι.Γ.Μ.Ε.,2005
3. Αγγελάτου Β., Ευγενικού Αγγελική, Εφαρμογή της βιοτεχνολογίας στην αξιοποίηση χαλκού και ουρανίου, Ι.Γ.Μ.Ε.
4. Brandl H. (2001) Microbial leaching of metals. In: Rehm H.J. (ed.) Biotechnology, Vol. 10. Wiley-VCH, Weinheim, pp. 191–224
5. Watling, H.R. (2006). "The bioleaching of sulphide minerals with emphasis on copper sulphides — A review". *Hydrometallurgy*. **84**: 81. doi:10.1016/j.hydromet.2006.05.001.
6. Olson, G. J.; Brierley, J. A.; Brierley, C. L. (2003). "Bioleaching review part B:". *Applied Microbiology and Biotechnology*. **63** (3): 249–7. doi:10.1007/s00253-003-1404-6. PMID 14566430.
7. Rohwerder, T.; Gehrke, T.; Kinzler, K.; Sand, W. (2003). "Bioleaching review part A:". *Applied Microbiology and Biotechnology*. **63** (3): 239–8. doi:10.1007/s00253-003-1448-7. PMID 14566432.
8. Douglas E. Rawlings (2002) :” **Heavy Metal Mining Using Microbes**”¹ Annual Review of Microbiology . 56: 65-91.doi 0.1146/annurev.micro.56.012302.161052
9. Mario Vera & Axel Schippers & Wolfgang Sand (2013) : «Progress in bioleaching: fundamentals and mechanisms of bacterial metal sulfide oxidation—part A « , Published online: 30 May 2013
10. Μιχαήλ Κ., Δημάδης Ε., 2007 «Γεωλογικός Χάρτης Περιοχής Εργοστασίου Εμπλουτισμού Κίρκης. Κλίμακα 1:1000», ΙΓΜΕ
11. Κωνσταντοπούλου Γ και Λουπασάκης Κ., 2007 : Γεωτεχνική μελέτη ευστάθειας των μεταλλευτικών τελμάτων του μεταλλείου Κίρκης, νομού Έβρου. Αδημοσίευτη εσωτερική έκθεση Έργου ΓΚΠΣ 0230004/001, ΙΓΜΕ Μάρτιος 2007
12. Lemièrre B. & Crouzet C. (2006) - Test of monitoring tools for mining and industrial environmental applications on the Kirki mining area (Greece) - Phase 2.

13. Επιτρόπου Ν., Γιαλόγλου Γ., Δρ Μιχαήλ Κ., Εξιόγλου Δ. (2003). Αποτελέσματα των εργασιών της ομάδας εργασίας, στο χώρο της Περιφέρειας Ανατολικής Μακεδονίας & Θράκης, Δημοσίευτη εσωτερική έκθεση Έργου ΓΚΠΣ 0230004/001, ΙΓΜΕ
14. Καζαντζής, Χ.,Α., 2012. Κίρκη Έβρου: Η μάγισσα ή η μαγεία της φύσης.
15. Ρίκας, Κ., Asfahani, N. Nowak, A. & Goetz, D. (2007): Τα μεταλλεία Κίρκης Νομού Έβρου και εκτιμήσεις περιβαλλοντικών επιπτώσεων. — ΜΕΡΟΣ Α': Γεωχημική και ορυκτολογική μελέτη των μεταλλευτικών τελμάτων και συμπυκνωμάτων» Μεταλλειολογικά-Μεταλλουργικά Χρονικά (ΜΜΧ), Τόμος 19/2007, σελ. 21-50. — ΜΕΡΟΣ Β': Προσδιορισμός τοξικών στοιχείων σε εδάφη και ποτάμια ιζήματα».- Μεταλλειολογικά-Μεταλλουργικά Χρονικά (ΜΜΧ), Τομος 19/2007, σελ. 52-69.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Brandl H. (2001) Microbial leaching of metals. In: Rehm H.J. (ed.) *Biotechnology*, Vol. 10. Wiley-VCH, Weinheim, pp. 191–224
- Watling, H.R. (2006). "The bioleaching of sulphide minerals with emphasis on copper sulphides — A review". *Hydrometallurgy*. **84**: 81. doi:10.1016/j.hydromet.2006.05.001.
- Olson, G. J.; Brierley, J. A.; Brierley, C. L. (2003). "Bioleaching review part B:". *Applied Microbiology and Biotechnology*. **63** (3): 249–57. doi:10.1007/s00253-003-1404-6. PMID 14566430.
- Rohwerder, T.; Gehrke, T.; Kinzler, K.; Sand, W. (2003). "Bioleaching review part A:". *Applied Microbiology and Biotechnology*. **63** (3): 239–48. doi:10.1007/s00253-003-1448-7. PMID 14566432.
- Douglas E. Rawlings (2002) :” **Heavy Metal Mining Using Microbes**”¹ Annual Review of Microbiology . 56: 65-91.doi : 10.1146/annurev.micro.56.012302.161052
- Mario Vera & Axel Schippers & Wolfgang Sand (2013) : «Progress in bioleaching: fundamentals and mechanisms of bacterial metal sulfide oxidation—part A « , Published online: 30 May 2013