

# Η εξόρυξη των Fe,Ni/ούχων λατεριτών και το εξασθενές χρώμιο(!)

**Η** μεταλλευτική δραστηριότητα στοχοποιήθηκε για τη ρύπανση των υδροφόρων οριζώντων της Μεσσαπίας (Εύβοια) με το αναμφισβήτητο τοξικό και καρκινογόνο εξασθενές χρώμιο Cr(VI), που έχει απασχολήσει πολλές φορές -και όχι άδικα- τη διεθνή επιστημονική κοινότητα και την κοινή γνώμη. Σε πολλά δημοσιεύματα υπάρχουν ευθείες ή έμμεσες βολές ότι οι αυξημένες συγκεντρώσεις Cr(VI) σε δείγματα νερών που αναλύθηκαν «οφείλονται στην εξόρυξη του λατερίτη, τη δημιουργία του φαινομένου της όξινης απορροής (acid drainage) που παρασύρει "κοκτέιλ" τοξικών μετάλλων στον υπόγειο υδροφόρο οριζόνα και από εκεί στη διατροφική αλυσίδα».

Το θέμα που εξετάζεται παρακάτω, δεν είναι αν το Cr(VI) είναι καρκινογόνο ή σε ποιο βαθμό και με ποια όρια ασφαλείας είναι επικίνδυνη η επαφή ή η κατάποσή του για την ανθρώπινη υγεία, τα οποία θα πρέπει να απαντώνται από τους αρμόδιους επιστήμονες. Αλλά εξετάζεται, σε θεωρητική βάση, αν το Cr(VI) είναι δυνατόν να σχετίζεται με την εξορυκτική δραστηριότητα των λατεριτικών κοιτασμάτων της περιοχής. Επιτρέψτε μου ορισμένες παρατηρήσεις:

1. Καταρχάς τα σιδηρονικελούχα κοιτάσματα της περιοχής των Μεσσαπίων και γενικότερα της Εύβοιας είναι οξειδωμένα και όχι θειούχα, προέρχονται δηλαδή από τη λατεριτική αποσάθρωση βασικών εκρηξιγενών πετρωμάτων (π.χ. περιδοσίτες) και πε-

ριέχουν διάφορα μεταλλοστοιχεία με τη μορφή κυρίως οξειδίων. Επιπλέον, δεν περιέχουν εξασθενές χρώμιο Cr(VI), αλλά τρισθενές Cr(III), που είναι και η σταθερότερη μορφή του χρωμίου, και μάλιστα με τη μορφή του οξειδίου του χρωμίου ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), του οποίου η διαλυτότητα σε υδατικό περιβάλλον είναι περιορισμένη (για  $\text{pH} > 4$ ). Σύμφωνα με

του δρος **ΠΕΤΡΟΥ ΤΖΕΦΕΡΗ\***

$\text{Fe}_2\text{O}_3$  (45-48%),  $\text{SiO}_2$  (28-30%),  $\text{CaO}$  (3%),  $\text{MgO}$  (3%),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (5-7%),  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  (0,5%),  $\text{S}$  (0,4%),  $\text{Ni}$  (1%),  $\text{Co}$  (0,05%)  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (3%), απώλεια πύρωσης (5%). Το χρώμιο κατανέμεται στο κρυσταλλικό πλέγμα του λατερίτη, είτε με τη μορφή του οξειδίου ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) είτε

τύπου Βούρινου Κοζάνης, η περιεκτικότητα σε χρώμιο είναι σημαντικά μεγαλύτερη ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$  18-55%). Τα λατεριτικά κοιτάσματα της Εύβοιας είναι δευτερογενή και έχουν αποσπασθεί πάνω σε ασβεστόλιθους, ενώ ως «ταβάνι» έχουν, επίσης, ανωκρητιδικούς ασβεστόλιθους. Δηλ. οι περιβάλλοντες γεωλογικοί σχηματισμοί που απαντώνται στον ευρύτερο χώρο της εξόρυξης είναι, επίσης, οξειδωμένα ορυκτά, τα οποία, άλλωστε, αποτελούν και τα στείρα υλικά των εκμεταλλεύσεων.

3. Για να έχουμε ανίχνευση εξασθενούς χρωμίου σε υδάτινο περιβάλλον θα πρέπει να επικρατήσουν αφενός συνθήκες διαλυτοποίησης του  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  μέσα από το κρυσταλλικό πλέγμα του λατερίτη κατόπιν εκκύλισης από όξινο υδατικό διάλυμα (π.χ. από βρόχινα νερά) και αφετέρου ισχυρές οξειδωτικές συνθήκες, ώστε να καταστεί δυνατή η οξείδωση του Cr(III) σε Cr(VI). Όμως η διαλυτοποίηση αυτή, είναι δυνατή μόνο σε συνθήκες όξινης απορροής (χαμηλού pH) και μάλιστα είναι αμφίβολη ακόμα και υπ' αυτές τις συνθήκες, επειδή το μέταλλο δεν είναι απαραίτητα λεπτομερές ώστε να εξασφαλίζεται επαρκής επαφή του με το διάλυμα απορροής/έκπλυσης. Η όξινη απορροή μεταλλείων (OAM)<sup>1</sup> αποτελεί πράγματι ένα από τα μεγαλύτερα περιβαλλοντικά προβλήματα που αντιμετωπίζει σήμερα η μεταλλευτική βιομηχανία, το οποίο, όμως, εντοπίζεται σε μεταλλεία μεικτών θειούχων και ανθρακωρυχείων, γενικότερα όπου υπάρχουν θειούχα ορυκτά και όχι οξειδωμένα. Άλλωστε, η ύπαρξη του ασβεστόλιθου τόσο στο «πάτωμα» όσο και στο «ταβάνι» ▶



πρόσφατη μελέτη του TEE (ΕΔ 2563/7.12.09 σελ.8), υπάρχει μεγάλη διαφορά επικινδυνότητας μεταξύ τρισθενούς και εξασθενούς χρωμίου και η ΕΕ θα έπρεπε να θεσπίσει διακριτά όρια μεταξύ τους, σύμφωνα με την αρχή της προφύλαξης.

2. Σε μια τυπική ανάλυση σιδηρονικελιούχου μεταλλεύματος (λατερίτη) της Εύβοιας έχουμε:

μέσα στο πυριτικό ορυκτό κλωρίτη, που υπάρχει σε αφθονία στη θεμελιώδη μάζα (matrix) του μεταλλεύματος. Σημειώνεται ότι το ποσοστό του χρωμίου στους λατερίτες είναι ιδιαίτερα μικρό ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ως 3%), αν αναλογιστεί κανείς ότι στα ορυκτά που έχουν τον χρωμίτη ( $\text{Fe}(\text{Mg})\text{Cr}_2\text{O}_4$ ) ως βασικό εκμεταλλεύσιμο ορυκτό, π.χ. χρωμίτες μεταλλουργικού

\* Δρ. μηχανικός ΕΜΠ,  
<http://elladitsamas.blogspot.com/>

των υπόψη εκμεταλλεύσεων, εγκαίρως ότι η τυκούσα όξινη απορροή θα εξουδετερωθεί (με συνακόλουθη παραγωγή γύψου) «εν τη γενέσει» από τον ασβεστόλιθο, ο οποίος έχει για δεκαετίες χρησιμοποιηθεί για τη «θεραπεία» της όξινης απορροής.

4. Συνεπώς στους εξορυκτικούς χώρους των λατεριτών δεν υφίστανται συνθήκες διαλυτοποίησης του χρωμίου Cr(III) μέσα από το κρυσταλλικό πλέγμα του λατερίτη. Σε ακραία περίπτωση που επέλθει διαλυτοποίηση μέρους του Cr(III), αλλά και άλλων μεταλλικών στοιχείων στην υδατική φάση, θα απαιτηθούν έντονοι οξειδωτικές συνθήκες για την οξείδωση του Cr(III) σε Cr(VI), που δεν μπορούν να δικαιολογηθούν μόνο από την άμεση δράση του οξυγόνου και του νερού (αντιδράσεις με χαμηλή κινητική). Είναι βεβαίως δυνατή εκεί η οξειδωτική δράση του (τυχόν διαλυτοποιημένου από το πλέγμα του αιματίτη,  $Fe_2O_3$ ) τρισθενούς σιδήρου Fe(III), δεν προκύπτουν, όμως, οι συνθήκες που θα επιτρέψουν την αναγέννηση του οξειδωτικού διαλύματος για τη συνέχιση της δράσης<sup>1</sup>. Τέλος, ας σημειωθεί ότι το Cr(VI) είναι πολύ ασταθές και μπορεί να ανάγεται ταχέως σε Cr(III) σε συνθήκες χαμηλού pH.

5. Στην ευρύτερη περιοχή της κεντρικής Εύβοιας, δεν αποκλείεται φυσικά σε σημειακές εμφανίσεις θειούχων ορυκτών (π.χ. μαρκασίτη) ή υλικών διάνοιξης

αυτοκινητοδρόμων, να παρατηρηθεί το φαινόμενο της ΟΑΜ. Με υποθέσεις, όμως, δεν μπορεί να επιμεριστεί η ευθύνη σε ένα σκηνικό περιβαλλοντικού εγκλήματος. Σχετικά εύκολα μπορεί κανείς να πειραματιστεί στο περιβάλλον εξόρυξης του λατερίτη και να συλλέξει αντιπροσωπευτικά δείγματα διαλυμάτων απορροής από στρατηγικά σημεία των μεταλλείων και της ευρύτερης περιοχής, π.χ. χώρων απόθεσης στερεών και προϊόντων της μεταλλευτικής δραστηριότητας (μπάζα, τέλματα εμπλουτισμού, συμπυκνώματα, γεωτρήσεις κλπ.). Και όχι φυσικά δείγματα από «πηγάδια με απορριφθέντα σακιά αγνώστου προέλευσης», «εγκαταλελειμμένα χοιροστάσια», «υδατορέματα παρακείμενα σε επιμεταλλωτήρια» κλπ., τα οποία μπορούν (και πρέπει) να ελεγχθούν στο πλαίσιο της χαρτογράφησης όλων των δυναμει πηγών ρύπανσης, αλλά εδώ θα προκαλέσουν μόνο σύγχυση ως προς το αποτέλεσμα. Τα αποτελέσματα μετρήσεων του pH, των μεταλλοκατιόντων που έχουν περιέλθει στο διάλυμα «έκπλυσης/απορροής», του οποίου θα γνωρίζουμε επακριβώς την προέλευση, και η σύγκρισή τους με τα επιτρεπτά όρια, δεν θα αφήνουν κανένα περιθώριο αμφιβολίας για τη συσχέτιση της ρύπανσης με την εξορυκτική δραστηριότητα. Μόνον όταν ελέγχεται τακτικά και με παραστατικά το εισερχόμενο και το εξερχόμενο Cr(VI) σε κάθε μονάδα παραγωγής

**Είναι τουλάχιστον αμφίβολο αν οι εξορυκτικές εργασίες των λατεριτικών κοιτασμάτων σχετίζονται με τη μόλυνση των υδάτων του Δήμου Μεσσαπίων και της ευρύτερης περιοχής με Cr(VI).**

γής και επεξεργασίας, το ισοζύγιο φορτίου Cr(VI), θα μπορούμε να είμαστε σίγουροι στην απόδοση ευθυνών και θα έχουμε το δικαίωμα, αλλά και την υποχρέωση να δημοσιοποιούμε τα αποτελέσματα.

6. Από όλα τα παραπάνω, καθίσταται σαφές ότι είναι τουλάχιστον αμφίβολο αν οι εξορυκτικές εργασίες των λατεριτικών κοιτασμάτων σχετίζονται με τη μόλυνση των υδάτων του Δήμου Μεσσαπίων και της ευρύτερης περιοχής με Cr(VI). Βεβαίως, η θεωρητική αυτή διαπίστωση ουδόλως απαλλάσσει την εξορυκτική βιομηχανία από άλλες ευθύνες και υποχρεώσεις για διάφορα περιβαλλοντικά θέματα, ειδικότερα αυτά που αφορούν τη διαχείριση των εξορυκτικών αποβλήτων, μετά και την πρόσφατη ενσωμάτωση της σχετικής Οδηγίας στο Εθνικό Δίκαιο με την ΚΥΑ 39624/2209/Ε103/25.9.2009. Εντούτοις, φαίνεται ότι η αιτία της μόλυνσης, ειδικά για το Cr(VI), θα πρέπει να αναζητηθεί σε άλλες δραστηριότητες κι αυτό είναι κάτι που πρέπει να μας οδηγήσει σε ακόμη βαθύτερο προβληματισμό. Ίσως κάποιοι βρήκαν την εύκολη και φθηνή λύση της διάθεσης των αποβλήτων των βιομηχανιών τους απευθείας στον υδροφόρο ορίζοντα. Κι αυτό δεν

είναι αμέλεια, έστω «εγκληματική», αλλά κάτι πολύ χειρότερο...

7. Εξάλλου, οι ενώσεις του Cr(VI), δηλ. όπου το εξασθενές χρώμιο εμπεριέχεται με τη μορφή χρωμικών ( $CrO_4^{2-}$ ) και διχρωμικών ( $Cr_2O_7^{2-}$ ) αλάτων, συναντώνται σε μια μεγάλη ποικιλία εφαρμοσμένων χημικών βιομηχανιών, που δεν σχετίζονται άμεσα με την εξόρυξη και οι πιο χαρακτηριστικές είναι οι εξής: βιομηχανία χρωμάτων και χρωστικών, επιμεταλλώσεων (επιχρωμιώσεων) και επεξεργασίας μετάλλων, βυρσοδεψία, παρασκευή βερνικιών για τη συντήρηση του ξύλου, κατασκευή υλικών ηλεκτροσυγκόλλησης, παρασκευή αντισκωριακών μεταλλικών επιφανειών, κλωστοϋφαντουργία, στο μελάνι των φωτοτυπικών μηχανημάτων, στις μαγνητοταινίες, στους καταλύτες, σε φαρμακευτικά προϊόντα κ.ά. Όλες οι ενώσεις του Cr(VI) που χρησιμοποιούνται στις παραπάνω βιομηχανίες, είναι τοξικότερες, υδατοδιαλυτές σε κάθε τιμή pH, και εμπεριέχονται στα υγρά απόβλητά τους, αποτελώντας δυνητικούς ρυπαντές των επιφανειακών και υπόγειων νερών.

8. Η ευθύνη για το περιβάλλον είναι συλλογική, αλλά την ίδια στιγμή είναι επιμερισμένη σε κάθε κοινωνικό εταίρο και ως ατομική ευθύνη στον καθέναν από μας, ανάλογα με τη θέση του. Ευτυχώς σήμερα ο απλός πολίτης, δεν παραμένει παθητικός δέκτης αλλά αντιδρά δυναμικά, ειδικά στις περιπτώσεις όπως αυτή όπου έχουμε ακραία αυθαιρεσία σε βάρος της δημόσιας υγείας και του περιβάλλοντος. Εντούτοις, η ευθύνη για τα περιβαλλοντικά εγκλήματα πρέπει να αποδίδεται (από τα αρμόδια πολιτικά όργανα), όχι γενικά και ατεκμηρίωτα, αλλά ειδικά και απολύτως τεκμηριωμένα, οπότε και θα πρέπει να είναι αμείλικτη. ■

*1. Η ΟΑΜ δημιουργείται όταν θειούχα ορυκτά, π.χ., σιδηροπυρίτης (FeS<sub>2</sub>), εκτίθενται σε οξειδωτικές συνθήκες. Με τη συνεργιστική δράση του νερού και του οξυγόνου, τα θειούχα ορυκτά οξειδώνονται και ανάλογα με την ομάδα των ορυκτών παράγεται θειικό οξύ και κατιόντα μετάλλων. Σημαντικό ρόλο στην ΟΑΜ, παίζουν και τα οξειδωτικά βακτήρια *Thiobacillus ferrooxidans* και *Thiobacillus thiooxidans*, τα οποία οξειδώνουν το διασπασμένο σίδηρο Fe(II) σε τρισθενή Fe(III), προσλαμβάνοντας την εκλυόμενη ενέργεια για να υποστηρίξουν την ανάπτυξή τους, ενώ ταυτόχρονα συντηρούν και επιταχύνουν την κινητική της συνολικής δράσης. Η μη αντιμετώπιση της ΟΑΜ οδηγεί στη μόλυνση των επιφανειακών και των υπόγειων υδάτων, όχι μόνο στο χώρο του μεταλλείου, αλλά και στην ευρύτερη περιοχή.*