

# Kemisk stabilisering av gruvavfall från Ljusnarsbergsfältet med mesakalk och avloppsslam

Chemical stabilization of mine waste with  
sewage sludge and calcium carbonate residues

---

Linda Höckert



## ***SAMMANFATTNING***

### **Kemisk stabilisering av gruvavfall från Ljusnarsbergsfältet med mesakalk och avloppsslam**

*Linda Höckert*

Gruvavfallet från Ljusnarsbergsfältet i Kopparberg anses utgöra en stor risk för människors hälsa och den omgivande miljön. En del av varpmaterialet, ofyndigt berg som blir över vid malmbrytning, utgörs av sulfidhaltigt mineral. Då varpen exponeras för luft och nederbörd sker en oxidation av sulfiderna, vilket kan ge upphov till surt lakvatten och läckage av tungmetaller. Syftet med arbetet har varit att karaktärisera varpen och försöka stabilisera den med en blandning bestående av mesakalk och avloppsslam, samt att undersöka risken med det lösta organiska materialets förmåga att komplexbinda metaller och på så vis öka deras rörlighet.

Efter insamling av varpmaterial utfördes först en förstudie för att avgöra vilken fraktion av varpen som var lämplig för försöket. När lämpligt material valts ut utfördes kolonntest för att studera slam/kalk-blandningens inverkan på lakning av metaller, samt pH-statiskt skaktest för att bedöma komplexbildningspotentialen hos det organiska materialet vid olika pH värden. Från kolonnerna togs lakvattenprover kontinuerligt ut under försökets gång för analys med avseende på pH, konduktivitet, alkalinitet, redoxpotential, löst organiskt kol (DOC), sulfat och utlakade metaller. Lakvattnet från pH-stat-testet provtogs vid ett fåtal tillfällen och analyserades endast med avseende på metallhalter och förändring i DOC-halt.

Resultatet från den laborativa studien visade att varpmaterialet från Ljusnarsberg lätt lakades på stora mängder metaller. Den reaktiva tillsatsen lyckades uppbbringa ett neutralt pH i lakvattnet från avfallet, vilket kan jämföras med lakvattnet från den obehandlade kolonnen som låg på ett pH kring 3. Medelhalten av koppar och zink översteg under försöksperioden 100 respektive 1000 mg/l i lakvattnet från det obehandlade avfallet, medan halterna i det behandlade materialets lakvatten låg kring 0,1 respektive 1 mg/l. Av de studerade metallerna låg halterna 40-4000 gånger lägre i lakvattnet från den behandlade kolonnen, vilket innebär att slam/kalk-blandningen har haft verkan. Stabiliseringens långtidseffekt är dock okänd. Det tillsatta slammet resulterade inte i någon större ökning av DOC-halten i det pH-intervall som åstadkoms med mesakalken. Utifrån pH-stat-försöket kunde det konstateras att det tillsatta slammet bidrog till metallernas immobilisering vid neutralt pH, trots en liten ökning av DOC-halten. Om en sänkning av pH skulle ske med tidens gång föreligger dock risk för ökat metalläckage.

Nyckelord: gruvavfall, sulfidmalm, pyrit, oxidation, kolonntest, skaktest, utlakning, stabilisering, mesakalk, avloppsslam, efterbehandling

*Institutionen för geovetenskaper, Uppsala Universitet  
Villavägen 16, SE-752 36 UPPSALA  
ISSN 1401-5765*

## ***ABSTRACT***

### **Chemical stabilization of mine waste from Ljusnarsbergfältet with sewage sludge and calcium carbonate residues**

*Linda Höckert*

Mine waste from Ljusnarsbergfältet in Kopparberg, Sweden, is considered to constitute a great risk for human health and the surrounding environment. Some of the waste rock consists of sulphide minerals. When sulphide minerals come into contact with dissolved oxygen and precipitation, oxidation may occur resulting in acid mine drainage (AMD) and the release of heavy metals. The purpose of this study has been to characterise the waste material and try to chemically stabilize the waste rock with a mixture of sewage sludge and calcium carbonate. The drawback of using organic matter is the risk that dissolved organic matter can act as a complexing agent for heavy metals and in this way increase their mobility. An additional study to examine this risk has therefore also been performed.

The project started with a pilot study in order to identify the material fraction that was suitable for the experiment. When suitable material had been chosen, a column test was carried out for the purpose of studying the slurry's influence on the mobility of metals along with the production of acidity. To clarify the organic material's potential for complexation a pH-stat batch test was used. Drainage water samples, from the columns, were regularly taken during the experiment. These samples were analysed for pH, electrical conductivity, alkalinity, redox potential, dissolved organic carbon (DOC), sulphate and leaching metals. The effluent from the pH-stat-test were only analysed on a few occasions and only for metal content and change in DOC concentration.

The results from the laboratory experiments showed that the waste rock from Ljusnarsberg easily leached large amounts of metals. The stabilization of the waste rock succeeded in maintaining a near neutral pH in the rock waste leachate, compared to a pH 3 leachate from untreated rock waste. The average concentration of copper and zinc in the leachate from untreated waste rock exceeded 100 and 1000 mg/l respectively, while these metals were detected at concentrations around 0.1 and 1 mg/l, respectively, in the leachate from the treated wastes. Examined metals had concentrations between 40 to 4000 times lower in the leachate from treated waste rock, which implies that the stabilisation with reactive amendments succeeded. The long term effects are, however, not determined. The added sludge contributed to immobilise metals at neutral pH despite a small increase in DOC concentration. The problem with adding sludge is that if pH decreases with time there is a risk of increased metal leaching.

Keywords: mine waste, sulphide mineral, pyrite, oxidation, column test, batch test, stabilization, sewage sludge, treatment methods

*Department of Earth Sciences, Uppsala University  
Villavägen 16, SE-752 36 UPPSALA  
ISSN 1401-5765*

## **FÖRORD**

Examensarbetet omfattar 20 poäng och är det avslutande momentet i civilingenjörsprogrammet Miljö- och vattenteknik vid Uppsala Universitet. Arbetet har utförts med handledning av Ramböll i Stockholm i samarbete med Uppsala Universitet, Kungliga Tekniska Högskolan, Örebro Universitet och Bergskraft. Bergskraft är ett EU-finansierat projekt, vars primära syfte är att skapa förutsättningar för tillväxt i Bergslagen, och ett av deras arbetsområden är att utveckla miljötekniska lösningar för efterbehandling av förorenad gruv- och industrimark.

Målsättningen har varit att karaktärisera gruvvarpen från Ljusnarsbergsfältet i Kopparberg och försöka stabilisera det med avseende på metalläckage, med hjälp av en blandning av mesakalk och avloppsslam. Efterbehandlingsmetoder för gruvavfall är ett ämnesområde som är högaktuellt under denna tid med stigande malmpriser och en ökad prospektering. I skrivandets stund utförs ett större fältskaleförsök i Ljusnarsberg där olika tekniker testas under mer verkliga förhållanden.

Ett stort tack riktas till mina handledare Helen Friis och Mattias von Brömssen på enheten Geomiljö på Ramböll, Stockholm, för många givande diskussioner kring arbetsstrategi och problemlösning. Jag vill även tacka samtliga på avdelningen på Geomiljö för roliga luncher, fikaraster och andra galna upptåg. Jag vill också tacka min ämnesgranskare, handledare vid de laborativa momenten samt mentor inom gruvavfall Roger Herbert, docent vid institutionen för geovetenskaper vid Uppsala Universitet. Tack, för att Du alltid ställer upp och diskuterar saker i tid och otid samt kommer med många kloka idéer!

Vidare vill jag tacka Bergskraft för att jag fick delta i Er konferens om geologi, prospektering och miljö. Tack, Gunnar Jacks, upphovsmannen till den reaktiva blandningen. Tack, Inger Pahlsson, Institutionen för geovetenskaper vid Uppsala Universitet, för hjälp och trevligt sällskap vid mina laborativa moment. Tack, Sören Karlsson, 1:e instrumentmakare på Institutionen för geovetenskaper vid Uppsala Universitet, för snabbt lagande av havererade kolonner. Stort tack till mina underbara vänner för att Ni har förgyllt min studietid!

Uppsala, februari 2007

Linda Höckert

Copyright © Linda Höckert och Institutionen för geovetenskaper, Luft- och vattenlära, Uppsala Universitet  
UPTEC W07 010, ISSN 1401-5765

Tryckt hos Institutionen för geovetenskaper, Geotryckeriet, Uppsala Universitet, Uppsala, 2007.

## **ORDLISTA**

|                    |   |
|--------------------|---|
| Anrikningssand     | Den restprodukt som erhålls när malmen mals ned och den brytvärda metallen utvinns.   |
| AMD                | Acid Mine Drainage = surt lakvatten   |
| Amorfa material    | Material som har en icke kristallin uppbyggnad d.v.s. saknar en ordnad inre struktur.   |
| BET                | En metod som används för att bestämma partiklars specifika yta ( $m^2/g$ ). Metoden går ut på att kvävemolekyler adsorberas på partiklarnas yta, och utifrån hur många molekyler som adsorberas kan ytans storlek beräknas.             |
| Fastläggning       | Samplingsnamn för processer som medför att föroreningar i den mobila fasen interagerar med fasta material längs spridningsvägen och därmed binds till det fasta materialet.   |
| Gråberg            | Det bergmaterial som måste brytas bort för att komma åt den värdefulla malmen.  |
| Jonstyrka          | Mått på mängden lösta joner i vattnet.  |
| Lakbarhet          | Den halt ämnen som kan frigöras från den fasta fasen till den mobila fasen.   |
| Lakning            | Samlingsbegrepp för hur ämnen i ett fast material kan mobiliseras.  |
| Leptit             | Leptit är en sorts finkornig metamorf silikatbergart. Ursprunget är vulkanisk aska som vid omvandlingen erhållit ett flinta-liknande utseende. Leptiten har genomgått en högre grad av metamorfos än hälleflintan och är grovkornigare. |
| Mesakalk           | En restprodukt från pappersbruk med ungefärlig sammansättning $CaCO_3$ .  |
| Mättnadsindex (SI) | Indikerar om en metall kan fällas ut eller inte.<br>IAP är lösningens jonaktivitetsprodukt och $K_s$ löslighetsprodukten.<br>$SI = \log IAP - \log K_s$<br>$SI > 0$ : övermättad lösning<br>$SI < 0$ : undermättad lösning              |
| Pegmatit           | Grovkristallin avart av granit, d.v.s. en silikatbergart. Uppträder oftast som gångar, framförallt i samband med graniter och ådergnejser.  |
| Stabilisering      | Stabilisering innebär här att avfallet kemiskt behandlas så uppkomsten av surt lakvatten motverkas och lakning av metaller avsevärt minskas.  |
| Tungmetall         | En tungmetall är en metall eller legering som har en densitet som är högre än $4-5g/cm^3$ .   |
| Varp               | Egentligen desamma som gråberg men används om äldre tiders gruvavfall då andra tekniker för att komma åt malmen användes.   |

# INNEHÅLLSFÖRTECKNING

|          |   |           |
|----------|---|-----------|
| <b>1</b> | <b>INLEDNING .....</b>                                    | <b>1</b>  |
| 1.1      | PROBLEM.....  | 1         |
| 1.2      | STUDIENS OMFATTNING OCH SYFTE .....                       | 2         |
| 1.3      | BEGRÄNSNINGAR .....                                       | 2         |
| <b>2</b> | <b>BAKGRUND.....</b>                                      | <b>4</b>  |
| 2.1      | LJUSNARSBERGSFÄLTET .....                                 | 4         |
| 2.1.1    | <i>Allmänt</i> .....                                      | 4         |
| 2.1.2    | <i>Berggrund, jordart &amp; hydrologi</i> .....           | 5         |
| 2.2      | GRUVAVFALL.....   | 6         |
| 2.3      | VITTRINGSPROCESSER .....                                  | 7         |
| 2.3.1    | <i>Sulfidoxidation</i> .....                              | 7         |
| 2.3.2    | <i>Neutraliserande processer</i> .....                    | 10        |
| 2.4      | METALLERS TILLGÄNGLIGHET OCH FARLIGHET .....              | 12        |
| 2.4.1    | <i>Redoxprocesser</i> .....                               | 12        |
| 2.4.2    | <i>Komplexbildning</i> .....                              | 13        |
| 2.4.3    | <i>Utfällning</i> .....                                   | 13        |
| 2.4.4    | <i>Adsorption - ytkomplexbildning och jonbyte</i> .....   | 14        |
| 2.5      | TRANSPORTTEORI .....                                      | 16        |
| 2.5.1    | <i>Advektion, diffusion &amp; dispersion</i> .....        | 17        |
| 2.5.2    | <i>Preferentiella flöden</i> .....                        | 17        |
| 2.5.3    | <i>Kolloid och DOC-bunden transport</i> .....             | 17        |
| 2.5.4    | <i>Biologiska processer</i> .....                         | 18        |
| 2.6      | EFTERBEHANDLING AV GRUVAVFALL .....                       | 18        |
| 2.6.1    | <i>Jordtäckning &amp; vattenöverdämning</i> .....         | 18        |
| 2.6.2    | <i>Reaktiva tillsatser</i> .....                          | 21        |
| 2.7      | METODER FÖR ATT BEDÖMA GRUVAVFALLS MILJÖPÅVERKAN .....    | 22        |
| 2.7.1    | <i>Lakteter</i> .....                                     | 22        |
| 2.7.2    | <i>Acid Base Accounting (ABA)</i> .....                   | 23        |
| <b>3</b> | <b>MATERIAL &amp; METODER .....</b>                       | <b>25</b> |
| 3.1      | INSAMLING AV MATERIAL.....                                | 25        |
| 3.2      | VAL AV FÖRSÖKSMATERIAL .....                              | 26        |
| 3.3      | KARAKTÄRISERING AV VARPMATERIALET .....                   | 27        |
| 3.3.1    | <i>Kornstorleksfördelning</i> .....                       | 27        |
| 3.3.2    | <i>Mineralogisk analys, XRD (X-ray diffraction)</i> ..... | 27        |
| 3.3.3    | <i>Grundämnesanalys (totalhaltsbestämning)</i> .....      | 28        |
| 3.3.4    | <i>Totalt reducerat svavel (TRS)</i> .....                | 28        |
| 3.4      | KOLONNTEST (PERKOLATIONSTEST) .....                       | 29        |
| 3.4.1    | <i>Utformning av provuppställningen</i> .....             | 29        |
| 3.4.2    | <i>Kalkmängd i testkolonnen</i> .....                     | 30        |
| 3.4.3    | <i>Slammängd i testkolonnen</i> .....                     | 31        |
| 3.4.4    | <i>Flödet genom kolonnerna</i> .....                      | 31        |

|          |   |           |
|----------|---|-----------|
| 3.5      | PH-STAT TEST.....   | 31        |
| 3.6      | ANALYSER PÅ LAKVATTEN .....                               | 32        |
| 3.6.1    | <i>pH</i> .....   | 32        |
| 3.6.2    | <i>Konduktivitet</i> .....                                | 32        |
| 3.6.3    | <i>Redoxpotential (pe/Eh)</i> .....                       | 33        |
| 3.6.4    | <i>Alkalinitet</i> .....                                  | 34        |
| 3.6.5    | <i>Grundämnen</i> .....                                   | 34        |
| 3.6.6    | <i>Löst organiskt kol</i> .....                           | 35        |
| 3.6.7    | <i>Fotospektrometrisk mätning av sulfathalten</i> .....   | 35        |
| 3.1      | GEOKEMISK MODELLERING (MINTEQ) .....                      | 35        |
| <b>4</b> | <b>RESULTAT</b> .....                                     | <b>37</b> |
| 4.1      | VAL AV FÖRSÖKSMATERIAL .....                              | 37        |
| 4.2      | KARAKTÄRISERING AV VARPMATERIALET .....                   | 38        |
| 4.2.1    | <i>Kornstorleksfördelning</i> .....                       | 38        |
| 4.2.2    | <i>Mineralogisk analys, XRD (X-ray diffraction)</i> ..... | 38        |
| 4.2.3    | <i>Grundämnesanalys (totalhaltsbestämning)</i> .....      | 38        |
| 4.3      | KOLONNTEST .....  | 38        |
| 4.3.1    | <i>Kalkmängd i testkolonnen</i> .....                     | 38        |
| 4.3.2    | <i>Slamm mängd i testkolonnen</i> .....                   | 39        |
| 4.3.3    | <i>Analysen på kolonnens lakvatten</i> .....              | 40        |
| 4.4      | PH-STAT TEST.....   | 44        |
| 4.5      | GEOKEMISK MODELLERING (MINTEQ) .....                      | 46        |
| 4.5.1    | <i>Jonbalans</i> .....                                    | 46        |
| 4.5.2    | <i>Förekommande metallspecier</i> .....                   | 46        |
| 4.5.3    | <i>Mättnadsindex</i> .....                                | 46        |
| <b>5</b> | <b>DISKUSSION</b> .....                                   | <b>48</b> |
| 5.1      | OSÄKERHETER SOM KAN HA PÅVERKAT RESULTATEN .....          | 48        |
| 5.2      | UTFORMNING AV KOLONNTEST .....                            | 49        |
| 5.3      | VAD HÄNDER I KOLONNerna? .....                            | 50        |
| 5.4      | UTFÄLLNINGAR OCH JÄMVIKTER.....                           | 50        |
| 5.5      | JONBYTESPROCESSER .....                                   | 52        |
| 5.6      | VARFÖR ÖKAR JÄRNHALTEN?.....                              | 52        |
| 5.7      | REDOXBUFFRING.....  | 53        |
| 5.8      | LATENT ACIDITET .....                                     | 54        |
| 5.9      | RISK FÖR ÖKAD MOBILISERING MED SLAMTILLSATS .....         | 55        |
| 5.10     | METODENS LÅNGSIKTIGHET .....                              | 55        |
| 5.11     | LÄMPLIG ÅTGÄRD VID LJUSNARSBERGsfÄLTET .....              | 56        |
| 5.11.1   | <i>Avfallet - vems ansvar?</i> .....                      | 56        |
| 5.11.2   | <i>Lämplig teknik</i> .....                               | 58        |
| <b>6</b> | <b>SLUTSATSER</b> .....                                   | <b>59</b> |
| <b>7</b> | <b>VIDARE STUDIER</b> .....                               | <b>60</b> |
| <b>8</b> | <b>REFERENSER</b> .....                                   | <b>61</b> |
| 8.1      | TRYCKTA REFERENSER .....                                  | 61        |



|   |                           |          |
|---|---------------------------|----------|
| 8.2   | INTERNET REFERENSER ..... | 63       |
| 8.3   | MUNTliga REFERENSER ..... | 64       |
| <b>BILAGOR.....</b>   |                           | <b>I</b> |
| BILAGA 1: SULFIDOXIDATION & SYRANEUTRALISERANDE REAKTIONER.....             |                           | I        |
| BILAGA 2: KONDUKTIVITET SOM FUNKTION AV SULFATHALTER.....                   |                           | III      |
| BILAGA 3: RÖNTGENDIFFRAKTOGRAM.....   |                           | IV       |
| BILAGA 4: KÖRNSTORLEKSFÖRDELNINGSDIAGRAM .....                              |                           | V        |
| BILAGA 5: METALLSPECIER I KOLONNFÖRSÖKET.....                               |                           | VI       |
| BILAGA 6: ANALYTICAS RESULTATRAPPORt FRÅN FASTFASANALYSEN.....              |                           | VII      |
| BILAGA 7: METODBESKRIVNING AV FOTOSPEKTROMETISK MÄTNING AV SULFATHALT ..... |                           | IX       |
| BILAGA 8: KEMISKA & FYSIKALISKA BEGREPP OCH DEFINITIONER .....              |                           | X        |
| <i>Löst organiskt material (DOM/DOC)</i> .....                              |                           | X        |
| <i>Humusämnen</i> .....   |                           | XI       |
| <i>Redoxpotential (Eh)</i> .....  |                           | XI       |
| <i>Braggs lag</i> .....   |                           | XIII     |



# ***1 INLEDNING***

## ***1.1 PROBLEM***

Gruvbrytning ger upphov till stora mängder avfall (Höglund m.fl., 2004). Avfallet har olika karaktär beroende på vilken typ av gruva avfallet kommer ifrån. Brytning av sulfidhaltiga mineral är det som orsakar betydande miljöproblem. Vid brytning ökar den exponerade ytan hos materialet kraftigt vilket medför att oxidationen ökar markant. När sulfider i restprodukterna oxiderar bildas surt och metallrikt lakvatten som läcker ut i recipienter och utgör en fara för människors hälsa och miljön.

Eftersom gruvdriften i Sverige ökar med de stigande malmpriserna, samt att förbättrad teknik leder till att allt mer låghaltiga malmer kan utvinnas, ökar följaktligen även mängden restprodukter. Miljöproblemen med metalläckage från sulfidhaltigt avfall uppmärksammades i Sverige i början på 1970-talet (Naturvårdsverket, 1998). Därefter har stora insatser gjorts för att komma till rätta med problemen. Bland annat har Naturvårdsverket, AFR (Avfallsforskningsrådet) och MISTRA (stiftelsen för miljöstrategisk forskning) gjort stora insatser genom utredningar och forskning, bland annat har fullskaliga pilotprojekt för att testa olika efterbehandlingsmetoder genomförts. EU:s nya avfallsdirektiv klassificerar syrabildande gruvavfall som farligt avfall. I Sverige råder dock farhågor att en sådan tillämpning skulle vara olämplig för gruvavfall, varmed vidare utredning för ett kompletterande direktiv pågår för fullt. I september 2005 hölls en debatt om ändring av direktivet angående hantering av avfall från utvinningsindustrin, debatten går att följa på Europaparlamentets hemsida (Europaparlamentet, 2007).

Processerna som sker vid sulfidoxidation och problemen kring detta är väl undersökt av bland annat Moses m.fl. (1987), Moses & Herman (1990), Salmon & Malmström (2005), Evans & Banwart (2005), Jönsson m.fl. (2006), Malmström m.fl. (2005). På senare tid har även ett stort antal projekt med syfte att hitta lämpliga efterbehandlingsmetoder utförts. De vanligaste metoderna är jordtäckning och vattenöverdämning, men även en del försök med att kemiskt binda metaller med hjälp av restmaterial såsom aska har gjorts (Ciccu m.fl, 2002; Hallberg m.fl., 2005; Bertocchi m.fl, 2005; Lundgren, 2000). Många av teknikerna har visat sig fungera väl på nyproducerat avfall, problemet är de stora mängderna historiskt avfall där oxidationsprocesserna redan har fått pågå under en lång tid.

Ljusnarsbergs sulfidgruvor började brytas redan i början av 1600-talet (Bäckström & Johansson, 2003). De metaller som primärt förorenar är bly, koppar, zink samt eventuellt kadmium. Gruvvarpen (ofyndigt berg som avskiljts från malmen) vid Ljusnarsbergfälten är kraftigt vittrad och lakbarheten är tämligen låg. Eftersom pH dessutom är mycket lågt i materialet tyder det på att stora mängder av den ursprungliga mängden metaller redan har lakats ut och kan återfinnas i mark och grundvatten.

Naturvårdsverket har tagit fram en metodik för inventering av förorenade områden, kallad MIFO, som ska ligga till grund för prioritering av fortsatta undersökningar och bedömning av efterbehandlingsbehov (Naturvårdsverket, 2006c). Enlig MIFO-undersökningen utförd av Bäckström & Johansson (2003) bedöms Ljusnarsbergsfältet tillhöra riskklass 1, som är den högsta i skalan 1-4. Att ett område har hamnat i klass 1 innebär inte direkt att det är förorenat, men att risken för att det är förorenat är stor och/eller att konsekvenserna kan bli allvarliga.

Behovet av åtgärder i Ljusnarsberg är således stort. Området i Kopparberg består av gamla K-märkta stenhögar som inte får täckas över eller flyttas på. Därför är antalet möjliga åtgärder begränsade. Det finns med andra ord ett behov av att finna en metod som fungerar på gammalt gruvavfall, samtidigt som den inte påverkar landskapsbilden.

I Hornträskgruvan i Lycksele har en ny teknik testats i full skala. Metoden går ut på att kemiskt stabilisera avfallet genom att injicera en blandning av mesakalk (en restprodukt från pappersbruk) och avloppsslam i varphögarna och på så vis minska uppkomsten av surt och metallhaltigt lakvatten. Vid tillsats av slam finns det dock en risk för ökad halt av löst organiskt kol, som i sin tur kan komplexbinda metaller och på så vis öka deras rörlighet. Vid användning av ovan beskriven metod bör denna risk undersökas. I detta projekt testas denna metod i laborieförsök på varpmaterial från Ljusnarsberg.

## **1.2 STUDIENS OMFATTNING OCH SYFTE**

Syftet med examensarbetet är att studera oxidationsprocesserna som sker i gruvvarpen, samt att med kolonnförsök i laboratorium försöka stabilisera avfallet med en blandning av mesakalk och avloppsslam. Syftet är också att försöka bedöma metodens långsiktighet och vad som begränsar dess användbarhet.

Huvudsakliga frågeställningar som ska besvaras är:

- Har varpen från Ljusnarsberg vittringspotential? Genererar den surt lakvatten och höga metallhalter?
- Kan en blandning av mesakalk och slam minska uppkomsten av surt lakvatten och metalläckage? Hur länge räcker åtgärden?
- Hur påverkas metallernas mobilitet av organiskt material vid olika pH-värden? Finns det risk för ökad mobilitet hos metallerna i den miljö som skapas med hjälp av den reaktiva tillsatsen bestående av mesakalk och slam?
- Om syrefria förhållanden uppstår finns det risk för latent aciditet?

## **1.3 BEGRÄNSNINGAR**

Examensarbetets omfattning på 20 veckor har påverkat projektets storlek. Metoden begränsar sig till att studera enbart den finare fraktionen av gruvvarpen från Ljusnarsbergsfältet, då

denna utgör den största delen av den reaktiva ytan i materialet, samt visade sig vara mest reaktivt i förstudien. Det grövre materialet kan dock ha betydelse i ett långsiktigt geologiskt perspektiv och bör beaktas vid efterbehandling.

Karaktäriseringen av materialet utfördes i begränsad omfattning. Fokus har legat på att studera effekterna av att tillsätta slam och mesakalk till gruvvarpsmaterialet, samt att studera slammets komplexbildningsförmåga med metaller vid olika pH.

## 2 BAKGRUND

### 2.1 LJUSNARBERG SFÄLTET

#### 2.1.1 Allmänt

Ljusnarsbergsfältet är beläget i Kopparberg i Ljusnarsbergs kommun. (se figur 2.1). Gruvverksamheten har bedrivits på fastigheten Riggards 1:1, vilken ligger i direkt anslutning till permanentboenden (Bäckström & Johansson, 2003). Enligt SGU:s brunnarkiv finns det fem brunnar i närheten av området, vilka dock inte är avsedda för dricksvatten utan endast används i energisyrte, t.ex. som komponent i jord- eller bergvärme system (pers. kom. Bäckström, 2006). Vattenförsörjningen inom gruvavfallets påverkansområde är kommunal och denna bedöms inte kunna påverkas av gruvavfallet (Qvarfort & Fagerlind, 1992). Området är öppet för allmänheten och en kulturstig går genom markerna. Ett stort gruvhål dominerar tillsammans med ytterligare ett stort antal mindre, vattenfyllda gruvhål. De norra delarna är i huvudsak överväxta av barrskog medan de södra delarna är sterila.

Området upptäcktes i början av 1600-talet (Carlborg, 1934). De ämnen som var aktuella för brytning i området var främst järn, zink, koppar och bly. Den totala mängden garkoppar (slutprodukt med ca 98% kopparhalt) som utvunnits har uppskattats till cirka 6000-6500 ton. I området har också ett rödfärgsverk varit aktivt. Verksamheten pågick under ett sekel med slut 1883 och hade en maximal produktion av 4000 ton rödfärg.

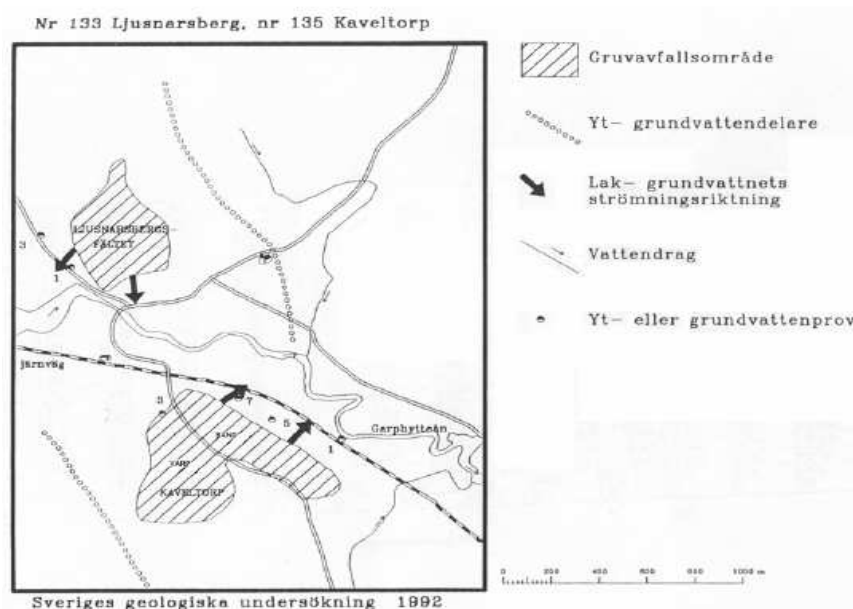


**Figur 2.1** Sverigekarta samt förstoring över Kopparberg och den berörda fastigheten Riggards  
(© Lantmäteriverket Gävle 2007. Medgivande I 2007/421)

### 2.1.2 Berggrund, jordart & hydrologi

Berggrunden i området består i huvudsak av leptit genomsatt av yngre granit (Magnusson & Lundqvist, 1932). Malmen som huvudsakligen utgörs av järnmalm i norr och kopparmalm i söder är bunden till två kalkstenskroppar i leptiten. Berget genomskjuts av pegmatitgångar. Enligt Comet (1992) är dominerande sulfider i området kopparkis ( $\text{CuFeS}_2$ ), cubanit ( $\text{CuFe}_2\text{S}_3$ ), blyglans ( $\text{PbS}$ ), zinkblände ( $\text{ZnS}$ ), svavelkis ( $\text{FeS}_2$ ) och magnetkis ( $\text{FeS}$ ). Förekommande järnmineral är magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) och som övriga mineraler nämns fluorit ( $\text{CaF}_2$ ).

Överliggande jordart är främst moig morän med normal blockhalt, ner mot Garhytteån förekommer dock även en del sand och mo (Bäckström & Johansson, 2003). Moränområdena uppskattas ha en mäktighet på 0-10 m, medan sand och grusavlagringarna i Garhytteåns dalgång bedöms kunna överstiga tio meter. Grundvattentillgången i moränområdena är i allmänhet liten, medan den är måttlig till stor i sand och grusavlagringarna.



**Figur 2.2 .** Karta över Ljusnarsbergfältets avrinningsriktningar (Qvarfort & Fagerlind, 1992).

Ljusnarsbergfältet utgörs av ett inströmningsområde (Qvarfort & Fagerlind, 1992). Generella avrinningsriktningen är sydväst mot Garhytteån (se figur 2.2). Längs Garhytteåns dalgång finns en större sprickzon i berget. Det i gruvavfallet infiltrerade vattnet transporteras via grundvattenströmning till Garhytteåns dalgång där utströmning sker. Då grundvattentillgången i berget är liten till måttlig anses Garhytteån vara slutlig recipient för vattenflödet, vilket sen leder vidare till Norrsjön. I de fall där gruvschakten är avsänkta i förhållande till omgivande vattenytor bör dock även de betecknas som recipient för lakvatten från gruvavfallet.

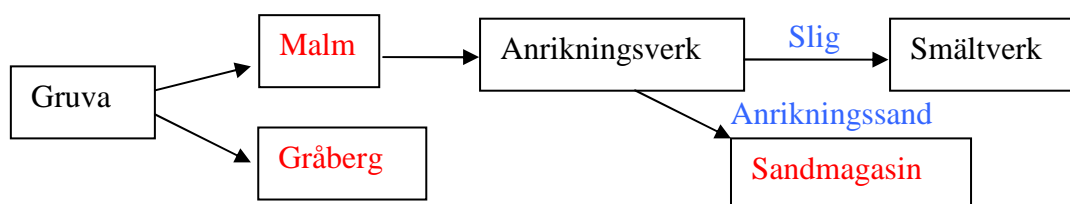
Bäckström och Johansson (2003) anser att ytvattenavrinningen i området är obetydlig då dränering sker effektivt genom det genomsläppliga gruvavfallet. Detta medför att den

redovisade medelårsavrinningen för området kan antas vara grundvattenbildande. I slutningen, som har en lutning på 12-13 %, ned mot ån kan ett antal utströmningsområden identifieras. Platserna för dessa flöden är inte alltid logiskt placerade sett till topografin, vilket sannolikt förklaras av att varphögarna överligger ett mer tätslutande skikt som hindrar det infiltrerade vattnet från att ta sig ner till grundvattnet (Jenkins, pers. kom.). Med en grundvattenbildning på 300 mm per år, vilket är ett rimligt antagande i ett dylikt område, genereras 36 000 m<sup>3</sup> potentiellt förorenat grundvatten årligen. Den totala mängden förorenat vatten i området blir dock väsentligt mycket större eftersom föroreningarna även sprider sig i redan befintligt grundvatten.

## 2.2 GRUVAVFALL

Gruvbrytning har pågått i Sverige i mer än 1000 år (Fröberg & Höglund, 2004). Under medeltiden var det en viktig start för landets kulturella och sociala utveckling. Malmbrytning och metallframställning har också haft en stor ekonomisk betydelse och har det än idag. Sverige är den klart största järnproducenten inom EU med en andel på 89,4 % (SGU, 2006a). Sverige är även den största producenten av guld, näst störst på bly, silver och zink samt tredje största på koppar enligt bergsverksstatistik från 2005. Sett ur världsmarknadens perspektiv tillhör Sverige dock inte de ledande länderna utan står då endast för cirka 1-2 % av metallproduktionen (Naturvårdsverket, 1998).

Vid prospektering identifieras brytvärda tillgångar (Fröberg & Höglund, 2004). Denna process tar oftast flera år att genomföra trots att ny modern teknik har förbättrat effektiviteten i prospekteringsarbetet. I Sverige bryter man malm i både öppna gruvor, så kallade dagbrott, och slutna gruvsystem under markytan. Efter brytning anrikas malmen. Allt avfall som genereras utgör inte ett miljöproblem. Avfallet består dels av gråbergsmassor och dels av anrikningssand (figur 2.3). Den största mängden utgörs av gråberg, vilket är det material som bryts loss för att komma åt malmfyndigheten. En mindre del av de uppkomna avfallsmassorna används till att återfylla gruvorna med (Naturvårdsverket, 2006b).



Figur 2.3. Materialflöde vid malmbrytning (Fröberg och Höglund, 2004)

Förr i tiden bröts och sorterades all malm för hand. Restprodukten erhöles i stenfraktioner för att vara lätthanterliga och det är denna produkt som kallas *varp* (Geoveta, 2006). Varp innehåller ofta högre metallhalter än vad gråberg gör på grund av den enkla metodiken som nyttjades vid den dåtida brytningen. En annan anledning till att varp och även gråberg kan innehålla höga metallhalter är att metallutvinningen genom tiderna varit väldigt nischade. Om det är järn som varit metallen av intresse så har övriga metaller setts som föroreningar och



därför inte utvunnits. Idag när malmpriserna har stigit kan det dock vara lönsamt att ta hand om de övriga metallerna ur restmaterial som tidigare lagts åt sidan.

Den brutna malmen transporteras vidare till ett anrikningsverk för metallutvinning, under vilken den bearbetas i olika fysikaliska och kemiska steg. Restprodukten från denna process kallas *anrikningssand* vars kornstorlek varierar från ler- till sandfraktion. Anrikningssanden innehåller, trots bearbetningen, fortfarande en mindre mängd metaller eftersom ett hundraprocentigt metallutbyte inte är genomförbart.

Problemet med gruvavfall är således främst gammalt gruvavfall som lämnats obehandlat och därmed varit utsatt för vittring under ett flertal år. Problemet kan åtgärdas med diverse tekniker som dels bygger på att utestänga syret och på så vis stoppa oxidationen av materialet och dels ska fastlägga de redan frigjorda metallerna. Mer om dessa metoder finns beskrivet i kapitel 2.6, efterbehandling av gruvavfall.

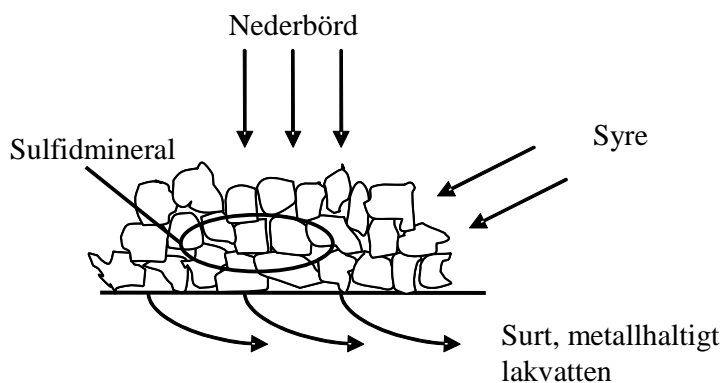
Gruvindustrin är den verksamhet som genererar störst avfallsmängd i Sverige (Naturvårdsverket, 2006b). År 2005 fanns totalt 14 gruvor i Sverige som tillsammans producerade drygt 32 miljoner ton gråberg och 25 miljoner ton anrikningssand år 2004 (SGU, 2006a). Dessa siffror kan sättas i relation till de 73 miljoner ton avfall som vi i Sverige årligen producerar och placerar på avfallsdeponier eller ”soptippar” som det heter i dagligt tal. Hittills har 700 miljoner ton avfall från sulfidmalmsgruvor skapats och deponerats (Mistra, 2007). Gruvverksamheten sysselsätter cirka 4400 personer och omsätter cirka 7 miljarder om året. Under 2005 steg malmpriserna rejält varför en prospekteringsboom för tillfället råder i Sverige.

## **2.3 VITTRINGSPROCESSER**

### **2.3.1 Sulfidoxidation**

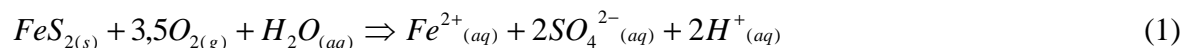
Sulfider är mineraler som är sammansatta av svavel och minst en metall, t.ex. järn, koppar, kadmium, zink, bly, kvicksilver eller arsenik. Det vanligaste sulfidmineralet i jordskorpan är svavelkis ( $\text{FeS}_2$ ) även kallad pyrit, kis eller järnsulfid (Holmström, 1998). Pyrit innehåller ofta finfördelad kopparkis och gör den således till en av landets viktigaste kopparmalmer. Förutom att använda pyriten till kopparframställning så kan den användas till att framställa svavel, svavelsyra och rödfärg. Problemet med pyrit är att dess oxidationsprocess är en av de starkaste syraproducerande reaktionerna som sker i naturen (Appelo & Postma, 1994).

I naturlig berggrund skyddar jord, berg och grundvatten sulfidmineralen från att blottas för atmosfärens syre. Vid gruvbrytning exponeras dock materialet för syre samtidigt som den reaktiva ytan hos materialet är större då materialet är uppkrossat, vilket påskyndar vittringsprocessen (se bild 2.4). Hastigheten på oxidationen beror främst på just tillgången till syre och storleken på den reaktiva ytan, men även på faktorer som pH, temperatur och förekomst av olika bakterier.

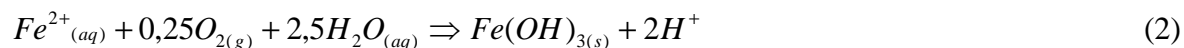


**Figur 2.4.** Konceptuell bild över surt, metallhaltigt lakvatten från sulfidhaltigt gruvavfall.

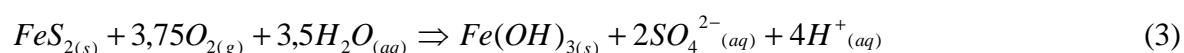
Oxidation av sulfider sker genom flera olika komplicerade mekanismer parallellt, med antingen syre eller oxiderat järn som oxidationsmedel och under vissa förhållanden kan även nitrat fungera som elektronacceptor (Herbert, 1999). Reaktionen som sker i normalt syresatta förhållanden kan skrivas som:



Enligt Nordstrom (1982) är det tvåvärda järn som genereras under dessa förhållanden inte stabilt utan oxiderar vidare och faller ut som mer svårlöslig järn(III)hydroxid, vilket visas i reaktion 2.

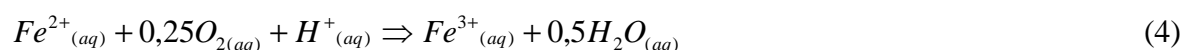


Dessa två reaktioner kan sammanfattas med:

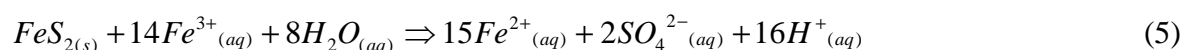


Vid reducerande förhållanden då lufttillförseln är dålig och syretrycket är lågt, strävar dock syret efter att oxidera de mest lättoxiderade föreningarna (Höglund m.fl., 2004). I detta fall innebär det att oxidationen av pyrit (reaktion 1) prioriteras medan oxidation av Fe(II)-jonen (reaktion 2) uteblir. Det tvåvärda järnet lakas i stället ut och bidrar till s.k. *latent aciditet*. Med latent aciditet menas den surastöt som uppstår i recipienten då det järn(II)rika vattnet i ett senare skede kommer i kontakt med atmosfärens syre via något ytvatten och då hydrolyseras och fälls ut som rödfärgad järn(III)hydroxid (se figur 5.1) med frigörelse av protoner till följd (reaktion 2).

Om oxidationen sker i en sur miljö kan den annars så svårlösliga järn(III)-jonen befinna sig i jonform. Den instabila järn(II)-jonen som bildas vid oxidationen av pyrit (reaktion 1) reagerar då vidare enligt:



Om buffrande mekanismer saknas leder oxidation av pyrit till allt surare förhållanden. När pH sjunker under 4,5 och sterila förhållanden (avsaknad av bakterier) råder är  $Fe^{3+}$  ett starkare oxidationsmedel än syre och pyritvittring sker enligt reaktion 5 (Herbert, 1999). När järn(III) är oxidationsmedlet vid pyritvittringen begränsas syrets roll till att genererar Fe(III) enligt reaktion 4 (Moses m.fl., 1987). Vid dessa förhållanden är järn(III)-driven oxidation av pyrit (reaktion 5) dessutom snabbare än oxidationen av järn (reaktion 4), vilket innebär att reaktion 4 är hastighetsbestämmande vid abiotisk pyritvittring.



Flera studier har visat att mikroorganismer har en stor inverkan i oxidationsprocessen (Nordstrom, 1982; Herbert, 1999). Sulfat och järnoxiderande bakterier av arten *Acidithiobacillus ferrooxidans* kan katalysera ovanstående reaktioner. Dessa bakterier kräver endast löst koldioxid, syre, en reducerad form av järn eller svavel och mindre mängder kväve och fosfor för sin metabolism. På så vis producerar de enzymer som katalyserar oxidationsreaktionerna och utnyttjar energin till att omvandla oorganiskt kol till cellulärt material. Vid närvaro av *Acidithiobacillus ferrooxidans* kan oxidation av pyrit ske 3-10 gånger fortare än kemisk oxidation, och oxidation av Fe(II) till Fe(III) (ekvation 4) kan ske upp till en miljon gånger fortare än reaktionen med syre (Nordstrom, 1985; Naturvårdsverket, 1993). Bakterierna är syraälskande och har sitt optimum vid pH 2-3. Detta medför att vittring av sulfider som är syraproducerande ger en ond spiral där vittringsprocesserna fortskrider i ett allt snabbare tempo.

Under de sura förhållanden som uppstår vid pyritvittring oxideras även de övriga mer stabila sulfidmineralerna, såsom blyglans (PbS), kopparkis ( $CuFeS_2$ ) och zinkblände (ZnS) (Gustafsson m.fl., 2003). Dessa reaktioner producerar dock *inte* ytterligare vätejoner så länge oxidationen sker med hjälp av syre, däremot medför det att tungmetaller frigörs. De stökiometriska reaktionerna för olika sulfidoxidationer finns i tabell A i bilaga 1.

De flesta katjoniska tungmetaller adsorberas på oxidhydroxidutfällningar av Fe, Mn och Al och frigörs således samtidigt som upplösning av dessa sker (Friis, 2000). Sorption av metaller ökar med ökat pH. Särskilt pH beroende är sorptionen till järn(hydr)oxider, vilken ökar från nära noll vid låga pH till nästan hundra procent vid  $pH > 7,5$  (Bäckström & Johansson, 2004). Sorption till mangan(hydr)oxider är dock inte riktigt lika pH beroende och sker fortfarande i stor utsträckning vid pH 4. Anjoniska grundämnen såsom arsenik har en omvänd sorptionskurva med störst sorption vid låga pH värden. Tungmetaller och andra farliga grundämnen kan även förkomma som föroreningar i pyrit och övriga sulfidmineraler. Vanligt förekommande är Ni, Cu, Co, Pb, As Mn, Zn, Cd och Fe, varför höga koncentrationer av tungmetaller är vanligt i samband med vittring av sulfidmineraler.

### 2.3.2 Neutraliserande processer

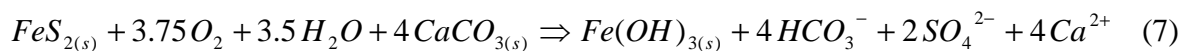
Naturens förmåga att neutralisera uppkommen surhet beror främst på markens mineralinnehåll. De snabbaste reaktionerna för att neutralisera uppkommen surhet är jonbyte och protonering av laddade ytor, men dessa reaktioner har mycket begränsad kapacitet (Höglund m.fl., 2004). Upplösning av mineraler är visserligen en långsammare process men har betydligt större kapacitet och utgör således den mest betydelsefulla buffringsmekanismen. Vid dessa reaktioner konsumeras väte samtidigt som baskatjoner frigörs och tillförs vattnet (Naturvårdsverket, 2006d). De huvudsakliga mineraler som bidrar till buffertkapaciteten är karbonater, hydroxider och silikater, för reaktionsformler se tabell i bilaga 1 (Gleisner m.fl., 2003).

#### 2.3.2.1 Buffring genom vittring av primära mineraler (karbonatmineral & silikater)

Karbonatmineraler är de primära mineraler som vittrar snabbast. Vittringshastigheten för kalcit är tre gånger större än den för pyrit, medan pyrit i sin tur vittrar nästan tre gånger snabbare än aluminiumsilikater (Höglund m.fl., 2004). Detta innebär att så länge kalcit finns i lika stor kvantitet som pyrit kommer ingen försurning att uppstå. Den kemiska reaktionen för upplösning av kalcit sker enligt:

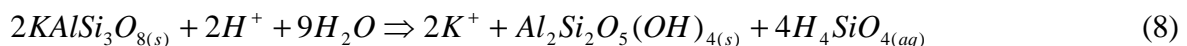


Holmström m.fl. (1999) beskriver reaktionen där kalciumkarbonat buffrar en pyritoxidation under antagandet att järn faller ut som järnhydroxid enligt:

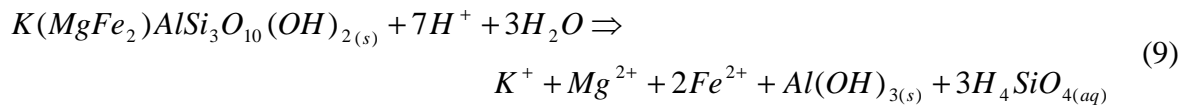


Syraneutralisation med hjälp av kalcit håller ett pH kring 6.5-7.5, när denna förbrukats och siderit ( $\text{FeCO}_3$ ) tar vid buffrar det pH mellan 4.8 och 6.3 (Blowes & Ptacek, 1994). När all karbonatmineral är förbrukad och pH sjunker kan de bildade hydroxiderna, i detta exempel järnhydroxid, åter upplösas och på så vis fortsätta att buffra systemet vid lägre pH (se kapitel 2.3.3.2 nedan).

Silikater är också primära mineraler fast inte lika lösliga som karbonatmineraler, upplösningsprocessen är betydligt långsammare (Naturvårdsverket, 2006d). Silikatmineraler består huvudsakligen av  $\text{SiO}_4$ -tetraedrar förenade med någon metall och utgör den största gruppen av bergartsbildande mineraler. Vanligt förekommande i naturen är fältspat, glimmer och hornblände. Kalifältspat kan vid vittring generera det sekundära mineralet kaolinit enligt reaktion 8 (Höglund m.fl., 2004):



Ett exempel på när helt nya mineralfaser bildas vid vittring är när biotit (glimmer) vittrar och bildar aluminiumhydroxid (Höglund m.fl., 2004):



I mycket sura miljöer är dock inte ens de sekundära mineralerna (t.ex. kaolinit, reaktion 8) stabila utan då sker vittring av kalifältspat enligt (Naturvårdsverket, 2006d):



Vid vittring av mineraler är det inte bara baskatjoner som tillförs vattnet utan även en del metaller kan frigöras, vilka dessa är beror naturligtvis på vilka metaller som ingår i det vittrande materialet. Om inte pH är extremt lågt brukar dock joner som  $Al^{3+}$  och  $Fe^{3+}$  bilda mycket svårösliga fällningar.

### 2.3.2.2 Buffring genom vittring av sekundära mineraler (oxidhydroxider & aluminiumsilikater)

Sekundära mineral är alltså antingen restprodukter av primära mineraler eller helt nya mineralfaser som fällts ut vid vittringen (Naturvårdsverket, 2006d). De består av små partiklar som återfinns i lerfraktionen ( $< 2 \mu m$ ) och kallas därför lermineral. Sekundära mineral utgörs dels av oxider och oxidliknande ämnen, dels av skiktssilikater uppbyggda av aluminium, kisel, syre och väte.

Enligt Blowes & Ptacek (1994) dominerar aluminiumhydroxid de buffrande reaktionerna kring pH 4.0-4.3, medan järnhydroxid ökar i betydelse när  $pH < 3.5$ . Under mycket låga pH, då både karbonater och hydroxider är förbrukade, blir upplösning av aluminiumsilikater en viktig syraneutraliserande process.

Aluminiumhydroxiden kan alltså genom upplösning buffra en pH-sänkning i många inte alltför sura vatten (Naturvårdsverket, 2006d). Problemet är att aluminium är en toxisk metall som i höga koncentrationer kan störa eller förstöra fiskars reproduktion. Det frigjorda aluminiumet kan även delta i jonbytesreaktioner och medföra ökning av andra katjoner. Gibbsit (aluminiumhydroxid) upplöses enligt:



Oxider kan också utveckla en variabel laddning som är pH-beroende (Gustavsson m.fl., 2003). Funktionella grupper, t.ex. hydroxylgruppen (OH-grupper), kan ta upp och avge en proton beroende på rådande pH värde, varmed ytornas laddning varierar. Vid högt pH är övervägande delen av ytorna negativa och vid lågt pH positiva. Det finns även ett visst pH där laddningen i genomsnitt är noll, denna kallas "point of zero charge" (PZC) och skiljer sig åt

mellan olika oxider. För järnoxid ligger PZC kring pH 7-9, för Al-oxiderna mellan pH 8 och 9,4 och för manganoxid så lågt som pH 1,5-4,6. När  $\text{pH} > \text{PZC}$  är oxidytorna övervägande negativt laddade. Vid lågt pH protoneras alltså de funktionella grupperna, vilket medför en begränsad neutralisationseffekt. De bildade ytspecierna kan sedan i sin tur adsorbera anjoner.

Aluminiumsilikaterna, eller lermineralen, är uppbyggda av horisontella skikt där lagren binds samman av fixerade katjoner. Genom isomorf substitution av ämnen med liknande jonradie kan mineralet erhålla permanent laddning (till skillnad mot oxidernas variabla). Denna laddning kan vara både positiv och negativ beroende på vilka joner som har bytts ut. Vanligtvis är laddningen negativ och kommer av att  $\text{Si}^{4+}$  har ersatts av  $\text{Al}^{3+}$ , eller att  $\text{Al}^{3+}$  har ersatts av tvåvärda katjoner (Gustavsson m.fl., 2003). Laddningen som uppstår till följd av substitutionen genererar ett elektriskt fält till vilket katjoner attraheras. Katjonerna är utbytbara, vilket medför att tillskott av vätejoner, till följd av en pH-sänkning, kan konkurrera bort dessa och en buffrande verkan kan på så vis erhållas. För vidare beskrivning av adsorption och katjonbyte se kapitel 2.4.4.

#### **2.4 METALLERS TILLGÄNGLIGHET OCH FARLIGHET**

De flesta metaller kan förekomma i olika tillstånd i naturen. Vilken form de antar beror på hur förhållandena i mark- respektive grundvattnet ser ut (Jonasson m.fl., 2006). pH och redoxpotential, liksom tillgång på oxidanter och reduktanter, är viktiga faktorer som avgör i vilket tillstånd metallen befinner sig i. Olika specier (tillstånd) har olika toxicitet och beter sig olika vid fastläggning till reaktiva ytor i en jordmatrix. Omvandlingen mellan olika former styrs av flera komplexa mekanismer såsom redoxprocesser, komplexbildning, utfällning, adsorption, jonbyte, ligandutbyte och biologiska processer.

Den mest toxiska formen av tungmetaller är oftast den fria, hydratiserade formen (Naturvårdsverket, 2006d). Vid studier kring hur metaller sprider sig inom ett ekosystem är det dock viktigt att totala halten av ämnet beaktas, eftersom stabila former kan ändra karaktär när de kommer till en ny miljö.

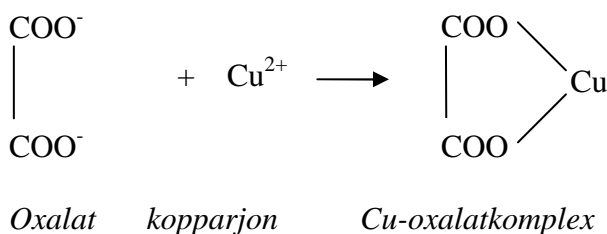
##### **2.4.1 Redoxprocesser**

Redoxreaktioner innefattar både oxidations- och reduktionsprocesser, vilka innebär utbyte av elektroner (Gustafsson m.fl., 2003). Ämnena som deltar måste alltså kunna förekomma i olika oxidationstillstånd. Ett exempel på redoxreaktion är när den, under oxiderande förhållanden, instabila järn(II)-jonen, som bildas vid pyritvittring, reagerar vidare och bildar järn(III)-hydroxider (se reaktion 2). Andra ämnen som vanligtvis förekommer i redoxprocesser är svavel, mangan, arsenik och kväve (Jonasson m.fl., 2006). Dessa processer har störst betydelse i områden som har en fluktuerande vattenhalt. Då ämnens laddning påverkar deras förmåga att t.ex. fastläggas och fällas ut har redoxpotentialen en avgörande betydelse för ämnens förekomstform och därmed mobilitet i vatten.

### 2.4.2 Komplexbildning

Termen "komplex" är generell och kan innebära många olika typer av bindningar (Naturvårdsverket, 2006d). Vid komplexbildning talas det främst om två olika huvudtyper; inresfärskomplex och yttresfärskomplex. I det förstnämnda komplexet utvecklas kovalenta bindningar mellan centraljonen och dess ligander vilket gör den väldigt stabil (se figur 2.5). Yttresfärskomplexen är en lösare bindningsform där två joner attraheras elektrostatisk av varandra och bildar ett jonpar, i denna typ av bindning är avståndet mellan molekylerna större då minst en vattenmolekyl finns kvar mellan de två ämnena som reagerat.

Komplex deltar ofta inte i adsorptions- eller utfällningsreaktioner, vilket gör att komplexbildning ökar lösligheten av ingående ämnen. Metallkationer som förekommer i organiska komplex är dock oftast mindre biotillgängliga än "fria" joner och således inte lika toxiska.



Figur 2.5. Schematisk bild över bildning av ett kopparoxalatkomplex.

### 2.4.3 Utfällning

Metaller kan bilda fasta faser och fällas ut som metallsalter (Naturvårdsverket, 2006d). Ett metallsalt står i jämvikt med de lösta jonerna enligt reaktion 12, som här exemplifieras med cerrusit, blykarbonat:



Lösligheten bestäms av metallsaltets löslighetsprodukt,  $K_s$ , som är jämviktskonstanten för reaktionen.  $K_s$  definieras enligt ekvation 13, där  $\{ \}$  betecknar aktiviteter.

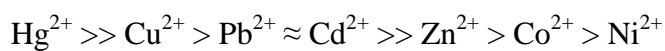
$$K_s = \{ Pb^{2+} \} \cdot \{ CO_3^{2-} \} \quad (13)$$

I en specifik lösning kallas produkten av anjon- och katjonaktiviteten för jonaktivitetsprodukt, IAP. För att undersöka huruvida en utfällning sker i den specifika lösningen undersöks mättnadsgraden för det aktuella metallsaltet. Mättnadsgraden definieras som kvoten mellan IAP och  $K_s$ . Om kvoten ( $IAP/K_s$ ) i vattnet är större än ett råder övermättnad och saltet fälls ut (Andrews m.fl., 1996). Om kvoten däremot är mindre än ett tyder det på undermättnad och eventuell existerande utfällning kommer lösas upp.

En utfällning kan således reglera koncentrationen av fria metalljoner till en viss nivå (Naturvårdsverket, 2006d). Jämvikten i reaktion 12 kan dock påverkas av andra ämnen i vattnet som bildar komplex med metallen och på så vis driver reaktionen 12 ovan åt höger. Exempelvis bildar organiska syror starka komplex med många metaller och på så vis kan en hög DOC-halt motverka bildningen av utfällningar i marken.

Viktiga grupper av utfällningar beskrivs nedan (Naturvårdsverket, 2006d):

*Sulfider.* Dessa bildas i syrefria reducerande miljöer och är ofta väldigt svårlösliga. Vid kontakt med syre löses de dock lätt upp. Metallernas relativa förmåga att bilda sulfider kan rangordnas utifrån deras löslighetsprodukt:



*Karbonater.* Bildning av karbonater kräver rikligt med fria karbonatjoner i vattnet och att pH är över cirka sju. Koldioxidtrycket i marken har också betydelse, ju högre tryck desto lättare sker bildning av karbonater om pH är det rätta. Närvaro av kalcit ( $\text{CaCO}_3$ ) i marken underlättar också bildandet av många metallkarbonater.

*Oxider och hydroxider.* För att dessa ska bildas måste koncentrationen fria hydroxidjoner vara hög, vilket innebär att pH är relativt högt. Krom(III) bildar lätt hydroxider men lösligheten är starkt beroende av halten DOC. Koppar och bly kan också bilda renodlade oxider/hydroxider fast vid högre pH (> 8). Oxidhydroxider av järn(III) respektive aluminium kan dock fällas redan vid pH 3 respektive pH 5.

*Sulfater och fosfater.* Om marken innehåller höga sulfathalter, t.ex. som följd av sulfidvittring, kan en del sulfatmineral bildas. De är dock mycket lösliga och kräver således höga halter metaller för att ens kunna bildas. Då metallföroreningen upphört upplöses de snabbt. Bly kan bilda en svårlöslig fosfatfällning som har betydelse när pH är större än sju och vattnet innehåller en del löst sulfat.

#### **2.4.4 Adsorption - ytkomplexbildning och jonbyte**

Adsorption är den viktigaste processen för metallreglering i mark. Adsorption innebär att ett löst ämne fastnar på en yta i jorden (Naturvårdsverket, 2006d). Processen kan bestå av flera olika typer av mekanismer men de två vanligaste är *ytkomplexbildning* och *jonbyte*.

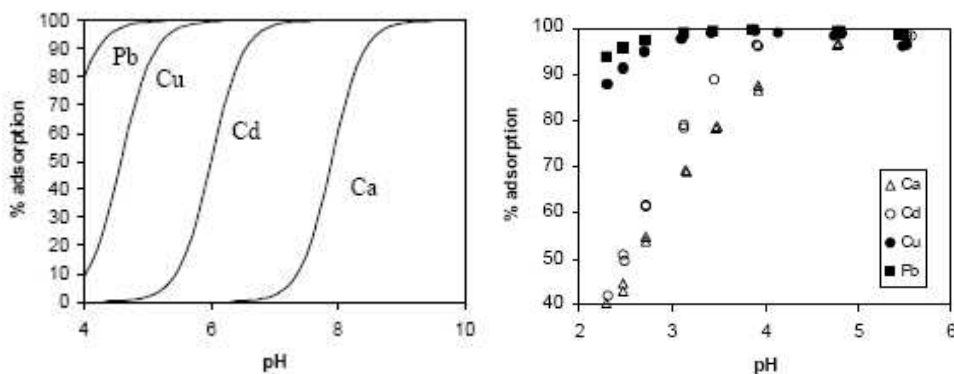
Jonbyte sker när en an- eller katjon i löst tillstånd elektrostatiskt binds till en laddad yta, som utbildats på exempelvis ett lermineral eller humusämnen (Gustavsson m.fl., 2003). Jonbyte är den svagaste av sorptionsprocesser eftersom joner bundna på detta sätt inte blir en del av mineralytan, utan befinner sig utanför i det så kallade diffusa dubbelskiktet. Denna typ av bindning är reversibel och icke specifik, vilket medför att jonerna lätt kan bytas ut och ersättas av andra joner i omgivningen. Styrkan på bindningen styrs av jonens laddning och radie.



Joner med stor laddning respektive stor radie adsorberas bäst då de är minst hydratiserade (McBride, 1994). En liten hydratiseringsradie innebär att jonen kan komma närmare ytan den binds till, men det innebär även att den inte accepteras i lika hög grad av vattenfasen, vilket är anledningen till att den adsorberas starkt.

Vid ytkomplexbildning är affiniteten mellan yta och jon mer specifik (McBride, 1994). Denna bindningsform har en mer kovalent karaktär och är således mycket starkare än den som uppstår vid katjonbyte. Ytkomplexbildning är för de flesta metaller en viktigare process och innebär att metallen i fråga bildar komplex med en funktionell grupp på partikelytan av oxider och humusämnen. Adsorptionsprocesserna har ofta en snabbare kinetik än desorptionsprocesserna varför det finns en tendens till irreversibilitet (Jonsson, 1999).

Oxydatornas laddning kan både vara positiv och negativ (Naturvårdsverket, 2006d). De båda formerna samexisterar och fördelningen bestäms av lösningens pH. Katjoner adsorberas i större utsträckning vid höga pH medan det omvända gäller för anjoner. Katjoner bildar gärna komplex med syret i hydroxylgrupper (OH) eller karboxylgrupper (COOH) kopplade till partikelytor eller humusämnen, men även till Mn-oxider om de förekommer. Anjoner bildar däremot komplex på oxidator med Fe och Al.



**Figur 2.6** Adsorptionens beroende av pH. T.v.: En liten mängd av jonen tillsätts en järnoxidytta. Jonstyrka  $I = 0,01M$ . T.h.: visas adsorptionen av katjoner till ett mårskikt (Naturvårdsverket, 2006d).

Figur 2.6 visar att koppar och bly är de, av katjonerna, som bildar starkast komplex med både oxidator och humusämnen. Kalcium bildar endast mycket svaga ytkomplex och vid  $pH < 7$  binds de knappt alls till järnoxid (vänstra figuren), däremot kan de bindas ganska så starkt till humusämnen vid lägre pH (högra figuren). Jämförelse av de båda figurerna visar att humusämnen kan binda metallkatjoner vid lägre pH än järnoxidator och blir därför en viktigare metallfälla i de flesta marktyper.

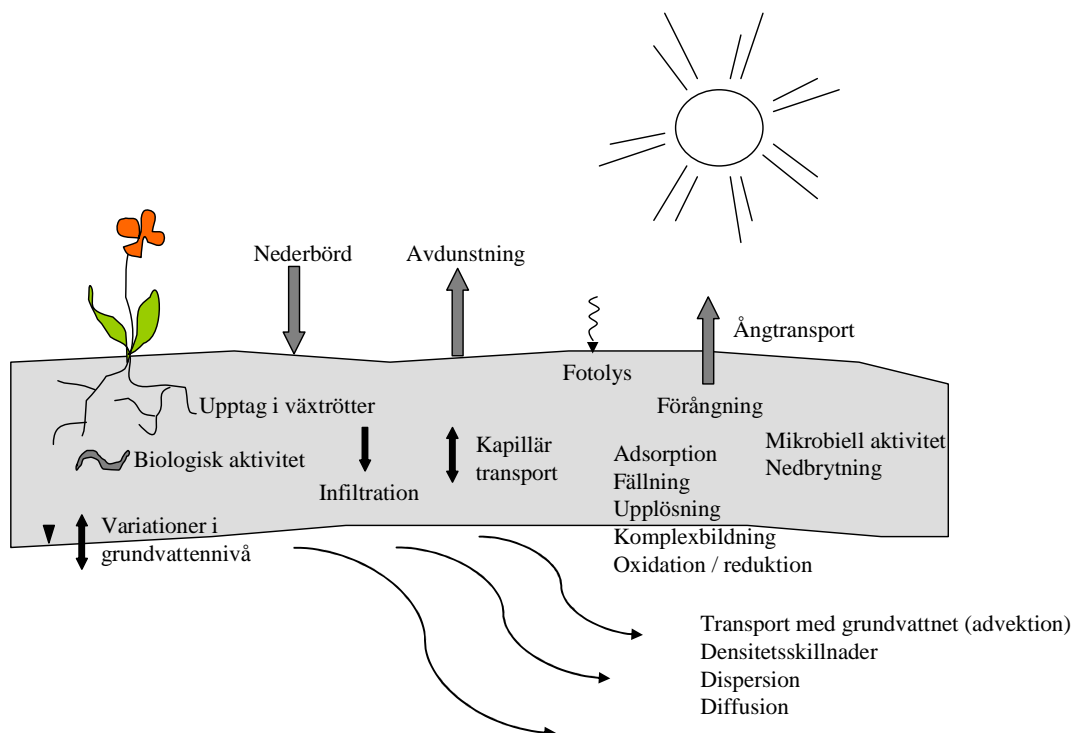
I det högra diagrammet kan även en svag sänkning av adsorption till humusämnen vid höga pH-värden utläsas. Att adsorptionen till humus försämras vid högt pH beror på en ökad löslighet av humusämnen, vilka då tar med sig metallerna ut i lösning. Rena humusämnen binder koppar och kvicksilver särskilt hårt. Läckage av koppar och kvicksilver visar därför ett starkt samband med halten DOC.

En annan viktig sak vid adsorption är mängden konkurrerande joner (Naturvårdsverket, 2006d). En hög koncentration av främst kalcium och aluminium kan resultera i en betydligt lägre adsorptionsgrad av andra metaller.

Ligander, t.ex. löst organiskt material eller sulfat, som finns närvarande i en lösning kan också påverka metallernas adsorption på två sätt. Dels kan de bilda komplex med metallerna, som då blir antingen mer eller mindre benägna att binda till ytan, dels kan liganden själv attraheras av ytan och på så vis förändra den genom s.k. ligandutbyte. När ett ligandutbyte sker kan det antingen medföra att en metall binder starkare, eller så minskar det adsorptionskapaciteten eftersom liganden blockerar adsorptionssätet för metallerna. I de fall då liganden saknar affinitet för både ytan och metallen påverkas inte adsorptionen nämnvärt. Ligandutbyte innebär alltså ytadsorption av anjoner och mekanismen medför att hydroxidjoner avges (McBride, 1994).

## 2.5 TRANSPORTTEORI

För att kunna beskriva hur ämnen transporteras i jord och berg behövs både kunskap om ämnet i sig och det medium som det transporteras i (Naturvårdsverket, 2006d). Markvattnets rörelse och lagring påverkas av gravitationen samt av variation i vattenhalt, lufttryck, salthalt och porstorlekar som råder i marken.



**Figur 2.7.** Översikt av processer som har betydelse för spridning av föroreningar i mark.

Ett praktiskt samlingsbegrepp för alla krafter som styr vattnets rörelse är *vattenpotential*. Vattenflödet i marken är proportionellt mot den hydrauliska drivkraften, det vill säga skillnaden i vattenpotential mellan två punkter, och markens ledningsförmåga för vatten (hydrauliska konduktiviteten) och brukar beskrivas med Darcy's lag (Grip & Rodhe, 1994).

Föroreningars spridningar i mark beror på en rad kemiska, fysikaliska och biologiska processer och för att kunna bedöma var föroreningar finns och hur de sprids är kunskap kring dessa processer nödvändig (se figur 2.7).

### **2.5.1 Advektion, diffusion & dispersion**

Föroreningar som är lösta i vatten följer med markvattnet när det rör sig genom jorden. Denna process kallas för *advektion* och är oftast den viktigaste för att beskriva transporten i mark (Naturvårdsverket, 2006d). Storleken på den advektiva transporten beror dels av koncentrationen av ämnet, dels av vattenflödet. Vattenflödet bestäms i sin tur av infiltrationsmängden samt markens hydrauliska konduktivitet.

Lösta ämnen rör sig dock inte endast med markvattnet utan också i det. Om lösta ämnen är ojämnt fördelade i en marklösning uppstår en koncentrationsgradient, som ämnen genom *diffusion* tenderar att utjämna (Naturvårdsverket, 2006d). Diffusionen är en viktig process om strömningshastigheten på vattnet är låg. Vid utlakning av föroreningar ur avfallsmaterial har diffusion vanligtvis störst betydelse. Diffusionshastigheten påverkas också av vattenhalten i marken, vilken varierar stort i den omättade zonen. När vattenhalten är låg minskar den yta som är tillgänglig för diffusion. Om diffusionen är långsam och/eller andelen vattenfyllda porer är låg innebär det att mängden föroreningar i lakvattnet också blir låg. Diffusion beskrivs med Ficks lag.

Ett annat fenomen som påverkar spridningen av ämnen är hydrodynamisk dispersion som uppkommer på grund av variation i strömningshastighet i markens vattenförande porer. Eftersom vattnet rör sig olika fort i olika porer, beroende på porernas storlek, kommer en omblandning av inkommande och ursprunglig marklösning att ske. På detta sätt kan koncentrationsskillnader mellan olika delar av en markprofil utjämnas. För att dispersion ska kunna ske måste den advektiva hastigheten vara tillräckligt hög. Denna process kan i matematiska sammanhang beskrivas analogt med diffusion med hjälp av Ficks lag.

### **2.5.2 Preferentiella flöden**

Makroporer kan ge upphov till så kallat preferentiellt flöde som innebär att en del av vattnet kan transporteras fortare genom jorden så att metaller i vattnet kan passera jordpartiklar där de annars skulle bindas fast (Naturvårdsverket, 2006d). På grund av detta preferentiella flöde kommer dock en stor del av ämnena även att röra sig långsammare, eftersom vattentransporten i de mindre porerna inte bidrar till den advektiva transporten av joner. Föroreningarnas mobilitet, fördelningen i marken och makroporernas karaktär kommer att påverka vilken betydelse detta fenomen kommer att få för tungmetalltransporten i marken. Den långsiktiga betydelsen av makroporeffekten, vid metalltransport i jord, är ännu inte känd.

### **2.5.3 Kolloid och DOC-bunden transport**

Kolloider är mycket små, fritt svävande partiklar som oftast består av antingen lermineral eller organiskt material (Naturvårdsverket, 2006d). De kan också bildas vid fällning av

metalloxider eller hydroxider, vilket förekommer när till exempel lakvatten från deponi blandas med mer syrerikt mark- eller grundvatten. Många föroreningar har en stor benägenhet att bindas till dessa partiklar och på så vis transporteras med dem, vilket främst är ett problem då föroreningarna har en låg löslighet i den rena vattenfasen.

Tungmetaller adsorberar starkt till organiskt material, vilket i många fall kan minska deras mobilitet i mark (Naturvårdsverket, 2006d). Organiskt material kan dock även förekomma som löst fas ("dissolved organic carbon", DOC). När metallerna komplexbinds till det lösta organiska materialet ökar det deras löslighet och således deras rörlighet. Hur mer exakt DOC påverkar utlakning av tungmetaller är dåligt känt.

#### **2.5.4 Biologiska processer**

De lösta ämnena i marken samspelar även med markens biologiska system. Den biologiska aktiviteten är störst i markens övre delar där både växter och djur kan bidra till att ämnen transporteras runt i markprofilen (Naturvårdsverket, 2006d). Växterna kan även via sitt rotsystem bidra till ämnesupptag på större djup. Transport av föroreningar på detta sätt är vanligtvis långsam men kan ha betydelse i ett längre perspektiv. Den biologiska aktiviteten kan även påverka transporten av ämnen genom att den påverkar den kemiska miljön i marken.

### **2.6 EFTERBEHANDLING AV GRUVAVFALL**

Då existerande avfallsmängder från gruvbrytning är stora och mer genereras finns det ett stort behov av att hitta en kostnadseffektiv metod för sluthantering, som samtidigt ska vara miljömässigt optimal (Fröberg & Höglund, 2004). Lösningarna för att säkert deponera avfallet måste vara praktiskt genomförbara, enkla och anpassade till naturen. Passiva system som kan integreras naturligt i omgivningen är önskvärda eftersom de inte kräver underhåll i framtiden. Relevant tidsskala när det gäller åtgärdens livslängd är hundra- till tusentals år.

Åtgärdsteknikerna går ut på att minska diffusionen av syre in i jorden för att på så vis hindra oxidationen av sulfider och således bildningen av surt lakvatten samt frigörelse av metaller (Höglund m.fl., 2004). Det andra målet med åtgärderna är att begränsa infiltration och således perkolationen av vatten. En minskad infiltration innebär minskad lakvattenbildning, vilket i sin tur medför att mängden förorening som sprids från avfallet minimeras.

En viktig aspekt vid efterbehandling är dock att behovet av insats måste styras inte bara av den faktiska lakningen av metaller, utan av den potentiella skadan ett surt och metallhaltigt lakvatten kan orsaka. Om inget av skyddsvärde påverkas är det inte ekonomiskt försvarbart att sätta in stora insatser. I betänkandet kring vad som är ekonomiskt förvarbart bör dock även naturens egenvärde räknas in, eftersom principen om hållbar utveckling innebär att vi ska tillgodose dagens behov utan att äventyra framtidens tillgångar enligt 1 kap 1 § i miljöbalken.

#### **2.6.1 Jordtäckning & vattenöverdämning**

Det finns ett antal olika sätt att hindra syre från att tränga in i jorden, se tabell 1. Alla tekniker som nämns i tabellen skulle egentligen kunna klassas som diffusionsbarriärer, men för att

lättare kunna beskriva vilka olika funktioner olika material har så benämns de separat. Ett materials förmåga att stå emot diffusion av syrgas beror till stor del på dess vatteninnehåll (Collin & Rasmuson, 1988). En hög vattenmättnadsgrad medför att diffusion genom det porösa materialet generellt är lågt, varmed en hög vattenhalt i materialet är att eftersträva.

Vattenmättnadsgraden i ett material påverkas av kapillära krafter, vilka i sin tur beror av avståndet till grundvattenytan (Höglund m.fl., 2004). När avståndet till grundvattenytan är stort gäller det således att ha ett täckmaterial som har en god vattenhållande förmåga. En alltför stor evapotranspiration kan också ställa till problem då det torkar ur jorden, vilket kan påverka vatteninnehållet i marken på ett stort djup under torra perioder. För att klara kravet gällande hög vattenhalt bör täckmaterialet bestå av ett lager med mestadels små porer och platsen där deponin är belägen bör ha en relativt ytlig grundvattenyta.

**Tabell 1.** Olika täckmaterial och deras primära funktion (Källa: Höglund m.fl., 2004)

| <b>Täckningstyp</b>                            | <b>Exempel på täckmaterial</b> | <b>Primär funktion</b>  |
|--|--------------------------------|---|
| 1. Diffusionsbarriär mot syrgas (jordtäckning) | Morän                          | Begränsa syretransporten in i materialet genom att agera barriär mot diffusion av syre.   |
| 2. Kapillär barriär                            | Grus                           | Hindra transport av vatten in i materialet.   |
| 3. Syreförbrukande barriär                     | Slam, torv                     | Begränsa syretransporten in i materialet genom att konsumera syret som penetrerar in i täckmaterialet.  |
| 4. Barriär av material med låg permeabilitet   | Lera                           | Begränsa syretransporten och bildning av lakvatten genom att agera barriär mot diffusion av syre samt infiltration av vatten.                                     |
| 5. Reaktionshämmande barriärer                 | Fosfat, bakteriecider          | Erhålla en miljö som begränsar reaktionshastigheter och frigörelse av metaller.   |
| 6. Vattenöverdämning                           | Vatten                         | Minska syretransporten genom att agera barriär mot syrediffusion in till materialet.<br>Syrgaskoncentrationen i avfallet begränsas då av dess löslighet i vatten. |

Kapillära barriärer konstrueras genom att ett lager av finkornigt material, med hög kapacitet att binda vatten, placeras mellan två lager av grovkornigt material, som inte har någon förmåga att transportera vatten med kapillära krafter (Naturvårdsverket, 1987). Det finkorniga

lagret bör ha en hög vattenmättnadsgrad för att hindra syreinträngning. Under omättade förhållanden fungerar lagret även som en infiltrationsbarriär, eftersom vattnet lättare rinner genom det finkorniga materialet uppstår ett lateralt flöde som leder bort vattnet (Grip & Rodhe, 1994). Den viktigaste egenskapen hos det kapillära lagret, för att det ska fungera som en effektiv infiltrationsbarriär, är att materialet har tillräckligt låg permeabilitet.

Syretransport kan också reduceras genom att avfallet täcks med ett syreförbrukande material såsom trä-/pappersmassa, avloppsslam eller torv. En undersökning av diverse restprodukter, gjord av Elliot m.fl. (1997), visade att avloppsslam stabiliserat med kalk erbjöd den största möjligheten för att minska mängden metaller som frigörs till omgivningen. En möjlig positiv effekt av att höja pH är även att sulfidoxiderande bakterier hämmas i den miljön. Det är även möjligt att anaeroba förhållanden kan bildas under täcksiktet vilket gynnar tillväxten av sulfatreducerande bakterier, vilka kan reducera sulfat till sulfid och på så vis fälla ut svårslösliga metallsulfider. Det finns dock en risk att kombinationen av organiskt material och järnhydroxider resulterar i en bakteriell järnreduktion som skulle medföra frigöring av medfälda metaller (Höglund m.fl., 2004).

Barriärer med låg permeabilitet används främst för att minska infiltrationen av regnvatten. Lågpermeabelt material visar ofta bra vattenhållande förmåga och bibehåller en hög vattenmättnadsgrad. Konsekvensen blir att dessa lager också fungerar som ett hinder mot syrediffusion förutsatt att de skyddas av ett överliggande lager. Då barriärlagret har en låg infiltrationskapacitet medför det att ytavrinning skulle vara vanligt förekommande. För att förhindra erosion bör barriären således även av den anledningen vara täckt med ett skyddande lager.

Genom att tillsätta bakteriecider till avfall kan aktiviteten hos järn- och svaveloxiderande bakterier dämpas, problemet är bara att metoden kräver kontinuerlig tillförsel av bakteriecider för en effektiv behandling (Evangelou & Zang, 1995). Tillförsel av alkaliska ämnen har, som tidigare nämnts, också en hämmande effekt. Denna hämning är dock ett resultat av ett medföljande högt pH som missgynnar aktiviteten av de syraälskande bakterierna.

Vattenöverdämning är den sista fysikaliska tekniken som tas upp här. Syrets löslighet respektive diffusivitet i vatten är flera gånger lägre än den i luft, vilket gör vattenöverdämning till en effektiv metod för att minska oxidationshastigheten hos sulfidmaterial. Metoden anses vara den mest kostnadseffektiva för att förhindra uppkomsten av surt lakvatten (Höglund m.fl., 2004). fördelarna är bland annat att metoden inte kräver särskilt mycket underhåll och en bra sidoeffekt är att bildning av dammpartiklar förhindras. Nackdelarna är att vattendammarna kräver tillsyn under en lång tidsperiod. Dammar som byggs till rimliga kostnader har en livslängd på hundratals till tusentals år. Livslängden syftar både till geoteknisk stabilitet av dammstrukturen och till en långsiktig vattenbalans.

### 2.6.2 *Reaktiva tillsatser*

Principen vid kemisk behandling av gruvavfall är att höja pH, dels för att förhindra uppkomsten av surt lakvatten, dels för att komplexbinda de fria metallerna och bilda olösliga metallhydroxider som kan fällas ut. Till detta syfte används ofta kalksten, flygaska, lut, och ammoniak. Hur behandlingen ska se ut och gå till beror på flera faktorer såsom karaktären på lakvattnet, kvantiteten som ska behandlas, klimat, terräng, karaktär på mediet som tillsätts o.s.v. (Höglund m.fl., 2004).

Bäckström & Johansson (2004) har testat att täcka sura gruvrester med en blandning av avloppsslam och aska för att hindra utlakning av metaller. Projektet ingick i Värmeforsk Askprogram, vars syfte är att hitta lämpliga användningsområden för att kunna återanvända askor på ett miljöriktigt sätt. Utvärderingen av resultatet visade att metoden hade lyckats minska halten av några ämnen men även orsakat en ökning av andra. Bedömningen av effekterna var dock svåra att fastställa då områdets kemiska parametrar inte var undersökta innan åtgärden genomfördes, varmed jämförvärden för obehandlat tillstånd inte existerar.

Att använda restprodukter vid saneringsåtgärder har även testats av GeoEnvix vid Hornträskgruvan i Lycksele (GeoEnvix 2006a; GeoEnvix 2006b). Där har en flytande blandning av mesakalk (en restprodukt från pappersbruk) och avloppsslam injekterats ner i varphögarna under tryck. Mesakalkens uppgift är att verka pH höjande, dels för att motverka uppkomsten av surt lakvatten, dels för att fälla ut metalljonerna och på så vis fastlägga dem i avfallet. Ett ökat pH tillför även adsorptionssäten på lermineral och organiskt material vilket gör att fler katjoner kan adsorberas och på så vis hindras från att sköljas ut i grundvattnet. Slammets uppgift är att genom bakteriell aktivitet konsumera syret och på så vis hindra vidare oxidation av sulfidmineralen. Slurryn ska även skapa förutsättningar för sulfatreducerande bakteriers existens så att återbildning av sulfidmineral kan ske (Jacks, pers. komm.).

Sulfatreducerande bakterier såsom *Desulfomonas* har sitt pH-optimum kring 7. Genom att höja pH i gruvavfallet kan tillväxten av dessa bakterier således gynnas varmed tre positiva effekter kan erhållas; produktion av alkalinitet enligt ekvation 14, en höjning av pH genom att svavelväte avgår i gasfas, samt immobilisering av metaller genom sulfidutfällningar, ekvation 15 (Bäckström & Johansson, 2003).



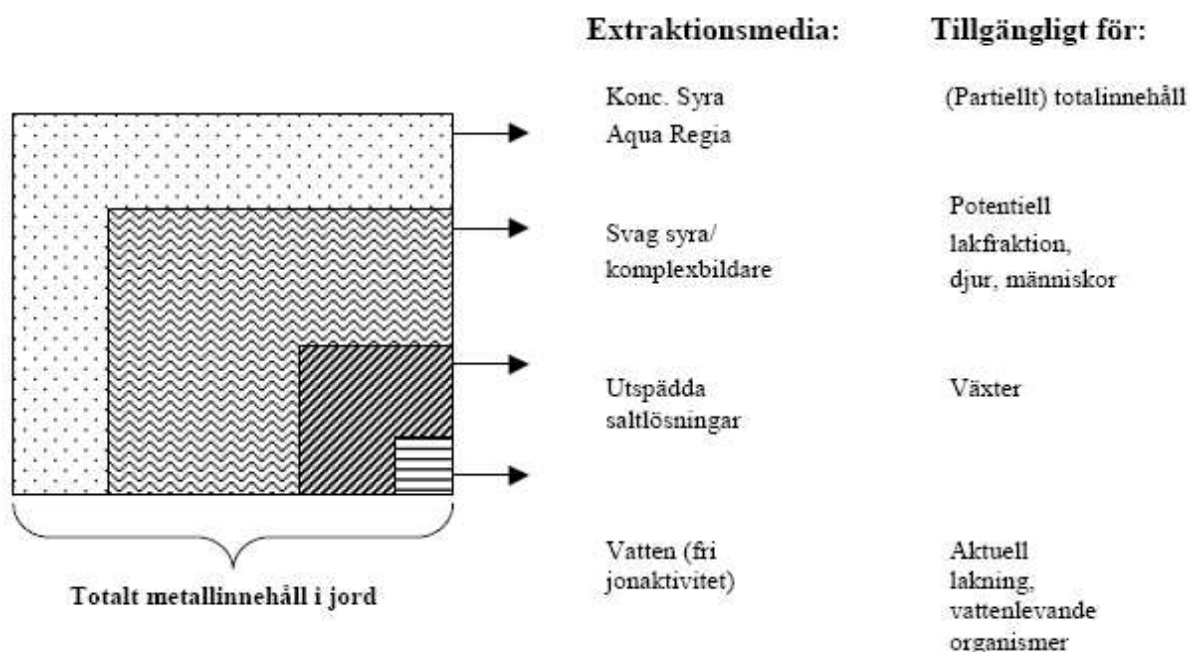
Risken med att använda slam vid stabilisering av gruvavfall är metallers förmåga att bilda komplex med löst organiskt material. Under svagt surt till neutralt pH kommer trevärt järn att fällas ut som järnhydroxid, men vid förekomst av metallorganiska komplex kommer denna utfällningsmekanism motstås och järnet finns kvar i lösningen (Herbert, 1999). I

komplexbunden form kan järnet sedan transporteras längre in i avfallshögarna och orsaka järndriven vittring av sulfider.

## 2.7 METODER FÖR ATT BEDÖMA GRUVAVFALLS MILJÖPÅVERKAN

### 2.7.1 Laktester

Laktester är till för att bedöma lakbarheten av skadliga ämnen ur ett fast material (Naturvårdsverket, 2006e). De två huvudsakliga metoderna är perkolationstest och skakttest. Det förstnämnda är en långsammare process där de naturliga förhållandena efterlevs i högre grad, medan skaktester forcerar processerna som sker i materialet. Genom att modifiera lakmediet kan simulering av en specifik process startas eller påskyndas ytterligare, denna procedur kallas extraktionstest (se figur 2.8). Till exempel kan materialet lakas med syra för att simulera sur nederbörd. Skillnad mellan laktest och extraktionstest är dock inte klar och väldefinierad. Vid riskbedömning är det inte bara intressant att veta totalhalter av ett ämne, utan minst lika viktigt är det att bedöma hur stor del som är lakbart på kort respektive lång sikt, samt hur stor del som kan anses vara biotillgängligt. Laktester kan vara ett stöd för denna bedömning.



**Figur 2.8** Olika lakmedium ger en uppfattning av hur pass tillgängliga metallerna är i olika processer. Bilden ger en grov uppfattning om förhållandena mellan olika metallfraktioner (Källa: Nordbäck m. fl., 2004).

De flesta studier som hittills gjorts har antingen gått ut på att studera geokemin hos det reagerande materialet *eller* den fysiska transporten. Det är därför svårt att säga hur dessa faktorer samverkar, till exempel i vilken utsträckning transportprocesser påverkar de kemiska vittringshastigheterna. Studier har visat att mätningar av elementflöden är beroende av vilken metod som används (Evans, 2005). Anledningen är att det råder skillnader i vilka mekanismer som styr frigörelsehastigheten. I kolonntester styrs frigörelsen av element huvudsakligen av utbyte mellan immobila och mobila vattenfasen medan ytkinetik är hastighetskontrollerande i



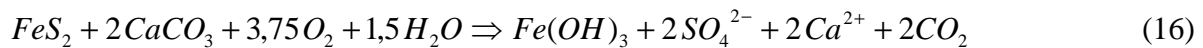
skaktester. Kontentan är att hydrologisk karaktärisering är precis lika viktigt som kemisk karaktärisering för att förstå kemiska vittringsprocesser.

Vid behandling av gruvavfall är den hydrologiska aspekten viktig eftersom koncentrerade lösningar kan existera som immobilt vatten i den omättade zonen (Evans, 2005). Vid ändrat flöde genom materialet kan denna toxiska blandning frigöras och skapa latent aciditet samt frigörelse av metaller. Resultat erhållna från kolonntester kan därför endast appliceras på fältsituationer med liknande kornstorleksfördelning och hydrologiska parametrar.

### 2.7.2 Acid Base Accounting (ABA)

Vid bedömning av ett materials påverkan på omgivningen finns ett antal parametrar som kan undersökas, en av dem är materialets förurningspotential respektive neutraliseringspotential. En metod för att fastställa detta är ABA, Acid Base Accounting, en statisk metod för att uppskatta om materialet genererar eller konsumerar syra (British Columbia Acid Mine Drainage Task Force, 1989). Både syrapotentialen, AP, och neutralisationspotentialen, NP, uttrycks där i enheten kg CaCO<sub>3</sub> per ton material. Skillnaden mellan NP och AP ger sen nettoneutralisationspotentialen, NNP, som är ett mått på om materialet är potentiellt syraproducerande eller –konsumerande.

AP motsvarar den mängd CaCO<sub>3</sub> som behövs för att neutralisera den surhet som uppstår vid oxidation av pyrit. Under sura förhållanden ser reaktionsformeln för buffringen ut enligt nedan (Höglund m.fl, 2004):



Det finns ett antal olika metoder för att bestämma AP och NP (Höglund m.fl., 2004). Det enklaste sättet att bestämma förurningspotentialen, AP, är att utgå från totalhalten svavel. Från denna kan sedan AP beräknas enligt:

$$AP = \% S \cdot 31,25 \text{ (kg CaCO}_3 \text{ / ton material)} \quad (17)$$

I ovanstående reaktion antas all svavel föreligga som pyrit (Höglund m.fl., 2004). Vid fullständig oxidation av pyrit frigörs fyra mol vätejoner (se reaktion 3). För att neutralisera dessa åtgår två mol kalciumkarbonat. Från reaktion 16 kan slutsatsen dras att en mol svavel, i pyrit, förbrukas av en mol kalcit. Omvandlingsfaktorn i ekvation 17 syftar således till skillnaden i molekylvikt mellan svavlet och kalciumkarbonaten. 1 g svavel per 100 g material innebär 1% S, vilket motsvarar 0,03125 mol S om molekylvikten för svavel är 32 g/mol. Med rådande molförhållanden motsvarar det 0,03125 mol CaCO<sub>3</sub>. Då molekylvikten för CaCO<sub>3</sub> är 100 g/mol kan detta uttryckas som 3,125 g/100g material eller 31,25 kg/ton material.

Ett sätt att bestämma svavelhalten är att analysera materialet med avseende på totalt reducerat svavel, TRS (Canfield m.fl., 1985). Denna metod ger halten mono- och disulfider och tar alltså inte hänsyn till organiskt bundet svavel eller sulfat. Även här antas all svavel förekomma som pyrit.

När NP bestäms experimentellt ger det ett mått på både karbonat och silikatvittring (Höglund m.fl., 2004). NP kan dock antas vara ekvivalent med karbonatinnehållet och beräknas:

$$NP = \% CaCO_3 \cdot 10 \text{ (kg } CaCO_3 \text{ / ton material)} \quad (18)$$

Multiplikationsfaktorn 10 i ekvation 18 används till att omvandla viktprocent till kg/ton. För att ta reda på kalkhalten finns ett antal olika metoder. Ett snabbt och enkelt sätt är att med Passons apparat mäta volymen koldioxid som avgår när kalken i materialet får reagera med saltsyra.

Nettoneutralisationspotentialen (NNP) bestäms, som tidigare nämnts, som skillnaden mellan NP och AP. När  $NNP > 0$  ska tillskott av syra kunna neutraliseras genom till exempel upplösning av kalcit. Om  $NNP < 0$  innebär det däremot att materialets syraproducerande förmåga är större än dess neutraliserande, vilket vid vittring av pyrit kan leda till försurande förhållanden när all kalcit är förbrukad. Viktigt att komma ihåg är dock att NNP inte nödvändigtvis indikerar på nuvarande status hos materialet, utan bör ses som en indikation på potentiell påverkan från materialet om inga åtgärder sätts in. Ett material med  $NNP < 0$  kan således uppvisa ett högt pH-värde om pyritoxidationen sker långsamt.

Ett problem med att bestämma NNP för gruvavfall är att pyrit och kalcit förekommer som enskilda stråk varför ett representativt prov för materialet kan vara svårt att ta. Andra svagheter med ABA-metoden är dels att det grundläggande antagandet att all svavel föreligger som pyrit inte är särskilt troligt, dels att omvandlingsfaktorn på 31,25 bygger på antagandet att all koldioxid avgår i gasfas (se ekvation 16), vilket inte heller är sannolikt. En hel del koldioxid kommer att bilda  $HCO_3^-$  vilket sin tur innebär att omvandlingsfaktorn underskattas.

### **3 MATERIAL & METODER**

Metoden som testades i detta projekt är en modifierad version av den som användes vid Hornträskgruvan i Lycksele kommun. För att undersöka om blandningen av avloppsslam och mesakalk kan stabilisera gammal gruvvarp utformades ett kolonnförsök. I försöket användes två stora kolonner; en referenskolonn som enbart innehöll gruvvarp och en testkolonn där den reaktiva blandningen tillsattes gruvvarpen. Materialet lakades sedan med avjoniserat vatten och lakvattnet provtogs med avseende på ett antal variabler såsom pH, alkalinitet och metallhalt. Innan kolonnerna kunde sättas igång utfördes en del förstudier för att ta reda på vilken fraktion av varpen som var lämpligast att använda, hur mycket kalk respektive slam som krävdes, samt hur stort flödet genom kolonnen skulle vara.

Under försökstiden utfördes även ett mindre sidoförsök för att klargöra risken med att använda slam vid efterbehandling av gruvavfall. Varp och slam blandades i plastflaskor med vätskor av olika pH värde. För varje pH fanns även en referens med enbart varp. Proverna fick skaka i knappt en månad och under tiden provtogs lakvattnet med avseende på metallhalt och förändring i DOC-halt.

#### **3.1 INSAMLING AV MATERIAL**

Vid insamling av varp från Ljusnarsbergfältet hämtades två olika fraktioner, dels framsiktat material med en relativt liten kornstorlek, mindre än 20 mm, dels något grövre material bestående av en blandning av finare material och stenar kring 20-40 mm. Varphögarnas kornstorleksfördelning är väldigt heterogen, där förekommer material från ler till block (se figur 3.1). En stor del av den totala volymen utgörs av grövre material, medan den finare fraktionen sannolikt står för den största reaktiva ytan.

En viss del av den finare fraktionen består dock troligen enbart av vittringsprodukter, vilket skulle göra den ointressant för denna studie då syftet med studien delvis är studera hur slammet kan hindra vidare oxidation av materialet. För att kunna studera kalkens fastläggningsförmåga är det dock bra om materialet besitter egenskaper, som innebär att en stor mängd metalljoner redan är frigjorda, som till exempel lågt pH. För att ta reda på vilken fraktion som var lämpligast att utföra testerna på, utfördes en förstudie som beskrivs i kapitel 3.2.



**Bild 3.1** Varphögar och gruvhål i Ljusnarsberg.

### **3.2 VAL AV FÖRSÖKSMATERIAL**

För att ta reda på vilka egenskaper de två insamlade fraktionerna hade utfördes ett enkelt skaktest. Krossat, nermalt material från de två storleksfraktionerna vägdes in och blandades till en L/S-kvot på 10 (20 g material till 200 ml avjoniserat, destillerat vatten). Av den pulvrerade grusfraktionen preparerades två försök och av stenmaterialet fyra, eftersom stenfraktionen var svår att få till ett representativt prov av. Burkarna placerades på en skakmaskin med varvtal 212 rpm. Vid provtagningstillfällena stängdes skakmaskinen av och proverna fick sedimentera i drygt en timme, därefter utfördes pH- och konduktivitetmätningar samt uttag av vattenprover för analys av sulfathalter. När provtagningen var klar sattes skakmaskinen åter igång. Försöket löpte under två månader.

Vid vattenprovtagningen användes steriliserade 30 ml sprutor. 10 ml lakvatten filtrerades genom ett 0,2  $\mu\text{m}$  filter och konserverades med 100  $\mu\text{l}$   $\text{HNO}_3$ , renhetsgrad suprapur. Om proverna inte surgörs kan järn fällas ut och andra metaller kan adsorberas på fällningen (Herbert, pers. komm.). Den uttagna vätskemängden ersattes med 10 ml avjoniserat, destillerat vatten. Om proverna uppvisar en stigande sulfathalt i kombination med ökad konduktivitet och minskat pH är det rimligt att anta att vittring pågår. Sulfatanalyserna beskrivs i analysmetodsavsnittet 3.3.4.

De uppmätta sulfathalterna korrigerades för uttag av vattenprover enligt metod beskriven av Herbert m.fl. (2005). Korrektionen är nödvändig för att värdena inte ska underskattas. Den kumulativa sulfathalten, som är resultatet av korrigeringen, visar alltså den halt sulfat som skulle ha funnits i provet om uttag ej skett och beräknas enligt ekvation 19. I de fall där

frigörelse av ett ämne styrs av kemisk jämvikt kan dock en kumulativ halt överskatta frigörelsen då konstant bortförsl av joner sker.

$$n_i^k = \left[ C_{i,meas}^k V_{total}^{k-1} + \sum_{s=2}^k C_{i,meas}^{s-1} V_{sample}^{s-1} \right] \quad [mol] \quad (19)$$

Där  $n$  står för den totala mängd av elementet  $i$  som har frigjorts till lösningen vid provtagningstillfälle  $k$ .  $C_{meas}$  är den uppmätta koncentrationen vid aktuellt tillfälle och  $V_{total}^{k-1}$  är den totala provvolymen i flaska innan uttag av det  $k$ :te provet sker. I summatecknet summeras alla uttag som gjorts innan den  $k$ :te provtagningen och  $V_{sample}$  står således för uttagen provvolym.

Konduktivitet kan vara svårt att använda som mått på vittring i gamla avfall, oavsett om de är oxiderade eller inte. Avfallet kan nämligen innehålla adsorberade metaller som kan desorbera alternativt kan de innehålla sekundära mineraler som upplöses, vilket försvårar tolkningen av resultaten (Holmström m.fl., 1999). Om konduktiviteten korrelerar väl med svavelkoncentrationen kan det dock ses som en indikation på att sulfidoxidation sker.

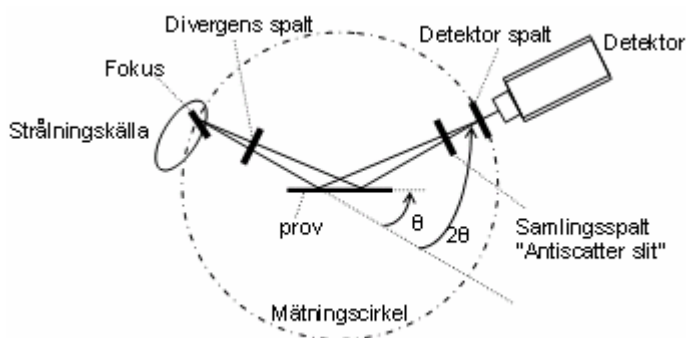
### 3.3 KARAKTÄRISERING AV VARPMATERIALET

#### 3.3.1 Kornstorleksfördelning

Ett stort prov, totalt cirka 4 kg, av den utvalda fraktionen togs ut och torkades i rumstemperatur i drygt en vecka. För att lättare kunna sikta materialet, och för att inte förstöra siktarna, delades provet upp i flera mindre delprov som vägdes in och siktades var för sig. Vikten för respektive storleksfraktion summerades över alla siktomgångar och den kumulativa procentandelen ritades upp i ett kornstorleksfördelningsdiagram. Diagrammet redovisas i bilaga 4.

#### 3.3.2 Mineralogisk analys, XRD (X-ray diffraction)

Med röntgendiffraktometri fastställdes den mineralogiska sammansättningen hos materialet (se figur 3.2). Principen bygger på att ett pulvriserat prov med slumpmässigt orienterade kristaller bestrålas med monokromatisk röntgenstrålning (strålning med fix våglängd).



Figur 3.2 Schematisk figur av en diffraktometer.

Röntgendiffraktionen ger toppar för de kristallina faserna i materialet. Om materialet innehåller amorfa (icke-kristallina) faser syns dessa inte i analyserna.

Beroende på avstånden mellan de atomära planen i de enskilda mineralernas kristallstruktur, diffrakteras strålen med olika reflektionsvinklar. Fenomenet kan beskrivas med Braggs lag (se bilaga 8). Förutom reflektionsvinkeln registreras även intensiteten på den diffrakterade strålen för att kunna särskilja de uppmätta avstånden. Resultaten visas i ett diffraktogram och topparna identifieras genom jämförelse med en stor uppsättning av standardiserad data.

I försöket användes Bragg-Brentano Diffraktometer av märket Simens D5000 med:

- Cu-källa
- Grafitmonokromator
- Strömstyrka 30nA
- Spänningsstyrka 40kV
- Vinkelupplösning 5-85°
- Divergensspalt (divergence slit) = 0.6 mm
- Samlingsspalt (antiscatter slit) = 0.6 mm
- Detektorspalt (detector slit) = 0.2 mm

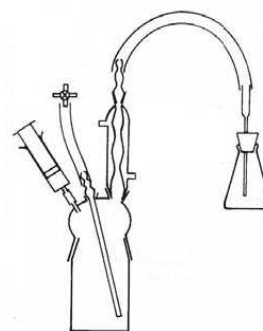
### 3.3.3 Grundämnesanalys (totalhaltsbestämning)

Totalhaltsanalys av grundämnen utfördes av Analytica som är ett ackrediterat analysföretag. För bestämning av As, Cd, Co, Cu, Hg, Ni, Pb och S torkades provet vid 50°C och lakades med 7 M salpetersyra ( $\text{HNO}_3$ ) i en sluten teflonbehållare i en mikrovågsugn. Övriga ämnen bestämdes efter smältning med litiummetaborat följt av upplösning i utspädd salpetersyra. Efter upplösning utfördes elementaranalys med hjälp av antingen ICP-AES eller ICP-SFMS (masspektrometri).

### 3.3.4 Totalt reducerat svavel (TRS)

Med denna metod kan mängden disulfider och halten elementärt svavel bestämmas. Principen beskrivs i Canfield m.fl. (1986), uppställningen illustreras i figur 3.3. Första steget är att göra provet (nedkrossat material blandat med etanol) syrefritt genom att bubbla kvävgas genom systemet. I nästa steg tillsätts en surgjord  $\text{CrCl}_2$ -lösning som under kokning bryter ner det reducerade svavlet till svavelväte ( $\text{H}_2\text{S}$ ), vilken avgår i gasform och fångas upp i en zinkacetatfälla. Här faller svavlet ut som zinksulfid ( $\text{ZnS}$ ). Mängden utfälld sulfid bestämdes sedan genom jodometrisk titrering.

Innan titreringen tillsätts saltsyra ( $\text{HCl}$ ) så att sulfiden löser upp sig och  $\text{H}_2\text{S}$  åter frigörs. En stärkelselösning tillsätts med syfte att indikera när sulfiden i lösningen är slut. Gasen titreras med  $\text{KIO}_3$ -lösning.  $\text{KIO}_3$  bildar ihop med  $\text{KI}$ , som finns i lösningen,  $\text{I}_2$  vilken reagerar vidare med svaveloxid så länge den finns närvarande. När gasen ( $\text{H}_2\text{S}$ ) är förbrukad bildas ett överskott av jod ( $\text{I}_2$ ), vilket i kombination med stärkelse bildar en lätt detekterbar blå färg.



**Figur 3.3** Schematisk bild över apparatur vid analys av TRS (Canfield m.fl., 1986).

Utifrån åtgången mängd  $KIO_3$ -lösning beräknas sen svavelhalten enligt:

$$S(\%) = \frac{(ml\ KIO_3)(MKIO_3)(3)(32.06\ mgS / mmol\ SO_2)}{provets\ massa\ (mg)} \cdot 100 \quad (20)$$

### 3.4 KOLONNTEST (PERKOLATIONSTEST)

Kolonntest, även kallat perkolationstest, är ett vanligt förfarande för att studera utsläpp från avfallsdeponier. I detta projekt har dock inte testerna utförts enligt standardiserade förfaranden, utan metoden har anpassats för att efterlikna verkliga förhållanden i största möjliga mån.

#### 3.4.1 Utformning av provuppställningen

Plastkolonnerna som användes i försöket var 60 cm höga och hade en innerdiameter på 15 cm, längst ner fanns en liten öppning med grenkontakt där två plaströr kopplades på. Kolonnerna preparerades med en liten tuss kvartsull, ett finmaskigt nät och ett tunt lager kvartssand, för att fina partiklar inte skulle sätta igen röret ut från kolonnen. Referenskolonnen fylldes sedan med 9.5 l varpmaterial, vilket motsvarar cirka 15 kg då varpen har en specifik vikt på ungefär  $1560\ kg/m^3$ . Testkolonnen fylldes också med samma mängd varp fast med mesakalk och slam jämt fördelat i materialet. Överst i kolonnerna lades en sinterplatta i glas för att få en jämnare infiltration på inströmmande vatten. Lakmediet bestod av avjoniserat, destillerat vatten vilket tillfördes i reglerat flöde via en pump. Försökuppställningen och det använda materialet visas i bild 3.4 nedan.

Porvolymen hos respektive kolonnmaterial bestämdes genom att låta vatten flöda in underifrån i de torra jordproverna så att luft lättare kunde tränga ut från materialets porsystem. Åtgången volym vatten motsvarar materialets porvolym. Porvolymen hos de båda kolonnerna var tämligen lika och låg kring 32-34 %.



**Figur 3.4.** T.v. kolonntestets försökuppställning. T.h. Det utvalda materialet för testerna.

Lakningen utfördes under delvis mättade förhållanden. Den ena av slangarna ut från kolonnen monterades fast 28 cm ovan bottenplattan för att på så vis erhålla mättade förhållanden i

kolonnens nedersta del. I verkligheten skulle det motsvara en plats i marken där grundvattenytan står i materialet. Att mättade förhållanden inte valdes beror på att vattnet då minskar oxidationen av materialet eftersom tillgången på syre blir begränsad. Denna studie gick ut på att se hur den reaktiva blandningen kan stabilisera material som oxiderar, varmed mättade förhållanden hade försvårat studiens syfte. Delvis mättade förhållanden valdes för att lakning går något fortare under de betingelserna och studien hade en begränsad tidsram. För att få vattenprover direkt från kolonnen togs proverna från det andra röret under respektive kolonn.

### 3.4.2 *Kalkmängd i testkolonnen*

Innan huvudförsöket med att stabilisera gruvavfall kunde startas behövde nödvändig kalkmängd bestämmas. Mesakalkens uppgift är främst att motverka uppkomsten av surt lakvatten. För att kunna fylla den funktionen måste den tillsatta mängden kalk minst kunna neutralisera ytaciditeten, men ska även räcka till för att motverka vidare försurning som uppstår allteftersom materialet oxiderar. För beräkning av behövd kalkmängd användes tre olika metoder och sedan valdes det alternativ som ansågs vara bäst.

”Worst case” metoden ger, under vissa antaganden, den mängd kalk som skulle behövas för att neutralisera uppkommen surhet om all sulfidmalm skulle vittra sönder. Ytaciditeten ger den mängd kalk som behövs för att neutralisera den initiala surheten hos materialet och den sista metoden var den som användes i saneringsåtgärden vid Hornträskgruvan.

”Worst Case”: Beräkning av försurningspotentialen (AP), se ekvation 17, med antagandet att allt (oorganiskt) reducerat svavel föreligger som pyrit. 1 mol S motsvaras då av 4 mol vätejoner (se kapitel 2.7.2 för närmare beskrivning av AP). Ingen hänsyn tas till den försurningspotential som finns i form av utbytbara joner eller eventuellt neutraliserande processer. Svavelhalten fås genom TRS-analys som beskrivs i kapitel 3.3.4.

Metoden utfördes på sex prover med varierande kornstorlek och invägd materialmängd. Vid bestämning av syrapotentialen hos materialet togs ett medel på erhållna värden.

*Titrering på ytaciditeten.* Genom att successivt tillsätta 0,02 M NaOH till 2,017 g av materialet tills pH 7 är uppnått kunde den lättillgängliga fraktionen av vätejoner neutraliseras och således bestämmas. Vid beräkning av den kalkmängd som behövdes för att neutralisera vätejonerna bör 1 mol  $H^+$  motsvaras av 1 mol  $HCO_3^-$  och alltså 1 mol  $CaCO_3$ , eftersom rådande pH medför att  $HCO_3^-$  – jonen är dominant förekommande.

*Beräkning enligt metod från Hornträskgruvans rapport i samråd med Gunnar Jacks för platsspecifika värden.* I en grusig jord gäller att jonbytesförmågan är 5 mekv/kg (Jacks, pers. komm.). I rådande kornstorlek är jonbytesförmågan antagligen ännu större, men här räknas med 5 mekv/kg. Basmättnaden (andelen  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ) för aktuellt material med pH



2,8 kan antas vara noll procent. Detta medför att 5 mekv/kg material utgörs av väte- samt aluminiumjoner som fungerar som en sur jon:



Reaktion 21 sker successivt vid ökat pH, varför kalkbehovet kan räknas på enbart vätejoner (reaktion 22). Volymen på försöksmassorna är 9,5 dm<sup>3</sup> och med en uppvägd specifik vikt på 1560 g/dm<sup>3</sup> blir det totalt cirka 14,8 kg. Den mängden kräver 74 mekv för att neutraliseras. 1 mekv av vätejoner motsvaras av 1 mg av ämnet i fråga. (1mekv = 1 mmol<sub>e</sub> = 1mmol·1H<sup>+</sup> = 1mmol → 1mmol·1g/mol = 1mg). Viktmässigt motsvaras 1 mekv vätejoner av 100 gånger vikten i form av CaCO<sub>3</sub>, ty molmassan för kalciumkarbonat är 100,09 g/mol.



74 mg vätejoner kräver alltså 7400 mg kalciumkarbonat enligt ovan nämnda resonemang. Detta innebär att det krävs 500 mg mesakalk per kilo varp, för att neutralisera syran.

### 3.4.3 Slammängd i testkolonnen

Mängden slam som skulle tillsättas varpen i testkolonnen bestämdes, i samråd med Jacks, utifrån erhållna erfarenheter från saneringen vid Hornträskgruvan i Lycksele kommun (GeoEnvix, 2006b). I de försöken sattes slammängden till cirka 30 vikts% av slam-kalkblandningen, enligt reaktion 23. Då utvärderingen av åtgärdsmetoden visade positiva resultat, i områden där permeabiliteten i marken var god, valdes samma slam-kalk förhållande i detta försök.

$$\frac{m_{slam}}{(m_{slam} + m_{kalk})} = 0,3 \quad (23)$$

### 3.4.4 Flödet genom kolonnerna

Olika typer av lakmetoder kan användas beroende på till vilken grad försöket önskas forceras och hur lång tid som finns tillgänglig för genomförande av försöket. För att försöka bevara så realistiska flöden som möjligt och samtidigt få ut tillräckligt stort vattenprov vid provtagningstillfällena bestämdes att en årsmedelnederbörd skulle infiltreras i kolonnerna under försöksperioden på åtta veckor. I Sverige ligger årsmedelnederbörden på cirka 600-700 mm, och beroende på rådande terräng och vegetation är det olika hur stor mängd som infiltreras och perkolerar ner till grundvattnet. Utifrån förhållandena i Ljusnarsberg antogs grundvattenbildningen vara densamma som årsmedelavrinningen i området det vill säga cirka 300 mm/år (SMHI, 2004). För att uppnå detta värde ställdes pumpen in på 6,1 ml/h, vilket erhöles vid ett varvtal på 2 rpm.

## 3.5 PH-STAT TEST

Sex 250 ml plastflaskor fylldes med tio gram varp var. I tre av behållarna tillsattes även tio gram färskt avloppsslam. Flaskorna fylldes sedan med 200 ml lakvätska, vilka justerades till

tre pH-intervall; surt (~3), neutralt (~8) och basiskt (~11), alltså tre referenser och tre testflaskor (se figur 3.5). För att proverna skulle ha en konstant jonstyrka under försökets gång användes en baslösning bestående av 0,02 M NaCl. pH justerades med hjälp av 0,1 M HCl respektive 0,1 M och 1 M NaOH, samt en buffertlösning bestående av NaHCO<sub>3</sub>.

För pH-justering vid försökets början användes formeln för vattnets jonprodukt till att räkna ut behövd mängd syra respektive bas. Vid de kontinuerliga justeringarna under försökets gång skedde i stället regleringen av syra/bas tillsatserna med hjälp av en pH-meter.



**Figur 3.5.** Bild på de tre testflaskorna innehållandes slam.

Lakvattnet provtogs vid åtta tillfällen och vid varje tillfälle justerades pH. 10 ml prov togs ut och filtrerades genom 0,2 µm membranfilter, konserverades med 100 µl suprapur HNO<sub>3</sub> och förvarades i kylrum till dess de analyserades med avseende på DOC- och metallhalt. Av ekonomiska och tidsmässiga skäl analyserades dock endast fyra uppsättningar med avseende på metaller och endast start och slutvärde på DOC-halten. Då även detta försök utfördes med slutna vattensystem korrigerades de uppmätta halterna för uttag, enligt metod beskriven av Herbert m.fl. (2005). Vid korrektionsberäkningarna ansattes metallhalt från det närmast föregående datum med analyserade prover gälla för de uttagna volymer där metallhalten inte analyserades.

### **3.6 ANALYSER PÅ LAKVATTEN**

Under försökets gång analyserades lakvattnet vid tolv tillfällen. För att få så färska, ostörda prover som möjligt togs, som tidigare sagts, proverna direkt från det utkommande vattnet i stället för från bågaren med det uppsamlade eluatet. Vid varje provtillfälle togs cirka 70 ml lakvatten ut, vilket motsvarar 4-5 % av den totala volymen vatten som stod i kolonnen.

pH, konduktivitet, redoxpotential och alkalinitet mättes omgående i färska, ofiltrerade prover. Lakvatten för grundämnes- och DOC-analys filtrerades genom 0,2 µm membranfilter, konserverades med suprapur HNO<sub>3</sub> och förvarades sedan i kylrum (4-8°C) till dess analys skulle genomföras.

#### **3.6.1 pH**

pH är ett mått på vätejonkoncentrationen,  $\text{pH} = -\log\{\text{H}^+\}$ , och är en av de viktigaste styrande faktorerna för utlakning av ämnen, eftersom det påverkar ämnens sorptionsförmåga till laddade ytor i marken. Oxidation av sulfider genererar enligt reaktion 3 vätejoner, vilket sänker pH ytterligare om buffrande ämnen saknas. I projektet användes en pH-meter av märke "Metrohm 713 pH Meter", som innan användning kalibrerades med två standardlösningar med pH 7 respektive pH 4. Mätningen pågick till dess pH-värdet stabiliserats.

#### **3.6.2 Konduktivitet**

Konduktivitet är ett mått på lösningens ledningsförmåga och relateras med andra ord till mängden fria joner som finns i lösningen. Eftersom joner frigörs vid vittring och minskar vid

fastläggning respektive fällning kan konduktiviteten användas som mått på antingen vittringshastigheten eller fastläggningsprocesserna. I projektet mättes konduktiviteten med en konduktivitetmätare av märke ThermoOrion modell 115Aplus.

### 3.6.3 Redoxpotential ( $pe/Eh$ )

Redoxpotentialen visar hur oxiderande eller reducerade förhållandena är och således vilken jonform som kan väntas dominera i ett givet redoxpar. Potentialen,  $E$ , anger den elektriska spänningsskillnaden mellan referenselektrodens elektrolyt och provlösningen och mäts med en voltmeter. Spänningsskillnaden kan ses som ett mått på drivkraften för en reaktion (Naturvårdsverket, 2006d).

Referenselektroden består av praktiska skäl inte av väte utan oftast av en silver/silverkloridelektrod, varmed de erhållna värdena måste korrigeras. Varje delreaktion har dock en standardpotential som är relaterad till vätgaselektroden, för vilken standardpotentialen har definierats till att vara noll. Dessa standardpotentialer finns tabulerade och brukar betecknas med  $E_H^0$  (se bilaga 8), där  $H$  anger att de är relaterade till vätgaselektroden. För att få fram provlösningens potential relativt vätgaselektroden måste referenselektrodens standardpotential således adderas till den uppmätta potentialen (Instruction manual, 2003):

$$E_H = E + C \quad (24)$$

$E_H$  = oxidation/reduktionspotentialen hos provet relativt normal vätgas elektrod.

$E$  = potentialen som utvecklas relativt en platina-redox-elektrod.

$C$  = potentialen hos referenselektroden relativt en normal vätgas elektrod.

I detta arbete användes en mätare av märke ThermoOrion modell 290Aplus med tillhörande platinaelektrod och silver/silverklorid referenselektrod. Elektrodens potential är beroende av jonstyrkan hos elektrolyten samt rådande temperatur. Referenselektroden med tillhörande elektrolyt som användes i försöket har standardpotentialen 199 mV, vid 25 °C.

När elektrodpotentialen är hög,  $E_H > E_H^0$  dominerar den oxiderade formen av ett ämne, vilken kan acceptera elektroner, och på samma sätt dominerar den reducerade formen när redoxpotentialen är låg,  $E_H < E_H^0$  (Naturvårdsverket, 2006d).

Tyvärr är det svårt att få ett tillförlitligt värde vid mätning av redoxpotentialen på grund av flera anledningar. För att kunna mäta en tillförlitlig potential krävs det bland annat att ett redoxpar är dominerande i systemet, såvida inte en jonselektiv elektrod används. När det gäller pyritvittring är redoxparet  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  klart dominerande under sura förhållanden, varför redoxpotentialen i detta fall kan säga något om systemet (Herbert, pers. komm.).

### 3.6.4 Alkalinitet

Alkalinitet är ett mått på vattnets buffertkapacitet, det vill säga dess förmåga att neutralisera tillskott av vätejoner så att pH inte sjunker, och definieras enligt Gustavsson m.fl. (2003) som ekvation 25:

$$Alk = [HCO_3^-] + 2 \cdot [CO_3^{2-}] + [OH^-] - [H^+] \quad (25)$$

Storleken på alkaliniteten i naturligt vatten avgörs således huvudsakligen av tillgången på karbonat- och vätekarbonatjoner (Gustafsson m.fl., 2003). En positiv alkalinitet kan dock endast uppstå genom att markvattnet reagerar med markens mineral, eller något kalkningsmedel, och inte genom att luftens koldioxid står i jämvikt med vattnet. I vatten där pH ligger kring 5,5-8,5 är vätekarbonatjonen dominerande, varför de övriga termerna i regel kan försummas och alkaliniteten uttrycks ofta i ekvivalenter (ekv)  $HCO_3^-$ /liter (Höglund m.fl., 2004).

Vid provtagningstillfällena undersöktes alkaliniteten bara om pH var större än 5,5, eftersom det annars inte finns någon buffertförmåga att tala om i varpmaterial. Mätningen utfördes genom titrering med svavelsyra ( $H_2SO_4$ ) till  $pH \approx 5$ . I en 50 ml E-kolv tillsattes 10 ml lakvatten och 100  $\mu$ l indikatorlösning, som färgade lösningen grön om alkaliniteten var större än noll. Titrering med 0,005 M svavelsyra utfördes under omrörning tills lösningen antagit en röd färg (sker vid  $pH \approx 5$ ). Utifrån den åtgångna volymen syra kunde alkaliniteten (uttryckt i vätekarbonatekvivalenter) beräknas enligt:

$$C_{prov} \cdot V_{prov} = C_{titr} \cdot V_{titr} \Rightarrow C_{prov} = \frac{C_{titr} \cdot V_{titr}}{V_{prov}} \quad (26)$$

$$\left. \begin{array}{l} C_{titr} = 0,005M \ H_2SO_4 = 0,01ekv \ H^+/l \\ V_p = 10 \text{ ml} \end{array} \right\} \Rightarrow C_{prov} = \frac{0,01 \cdot V_{titr}}{10} \text{ ekv } HCO_3^- / l$$

### 3.6.5 Grundämnen

Grundämnesanalysen utfördes vid Stockholms Universitet, där halterna mättes med ICP-OES (*inductively coupled plasma - optical emission spectroscopy*). ICP-metoden går ut på att en plasmakälla, vars energi erhålls genom elektriska strömmar alstrade genom magnetisk induktion (d.v.s. magnetiska fält som varierar med tiden), producerar exciterade atomer som sänder ut elektromagnetisk strålning vid våglängder som är karakteristiska för ett specifikt element. Intensiteten på strålningen indikerar på koncentrationen av respektive element i provet.

### **3.6.6 Löst organiskt kol**

Analysen utfördes på BMC i Uppsala med hjälp av en Shimadzu TOC-5000 med tillhörande provväxlare, ASI-5000A. Då kolhalterna i proverna inte var kända kördes först en svepomgång på koncentrerat lakvatten för att få en uppfattning om var halterna låg. Apparaturen var kalibrerad för 1-20 mg/l varmed proverna i nästa omgång späddes för att hamna inom säkert detektionsområde. Den analoga signalen från detektorn gav en topp vars area var proportionell mot provets totala kolkoncentration. Resultatet var ett medelvärde för tre injiceringar. Uppmätta halter korrigerades sedan för de gjorda spädningarna.

Analystekniken bygger på att provet förbränns vid 680°C, i närvaro av katalysator med renad luft (CO<sub>2</sub> fri) som bärgas, och bildad koldioxid detekteras med IR. Innan själva mätning görs tillförs en liten mängd fosforsyra varvid det oorganiska kolet bildar kolsyra som avdrivs som koldioxid. Mätningen ger då NPOC (*non purgable organic carbon*), vilket innebär att allt organiskt kol som inte är lättflyktigt detekteras. Om proverna filtreras genom 0,45 µm membranfilter innan analys, analyseras halten löst organiskt kol, DOC.

### **3.6.7 Fotospektrometrisk mätning av sulfathalten**

Principen i denna metod är att sulfatjonerna fällades med bariumjoner, vilka tillsammans bildar en svårlöslig, finkornig fällning som grumlar lösningen. Genom att mäta absorbansen i en spektrofotometer får man ett mått på hur mycket fällning som har bildats och således sulfathalten. Tillsats av Gummi arabicum, en växtsubstans som vanligtvis används som förtjockningsmedel i livsmedel, gör att fällningen inte sedimenterar så fort och tillsats av saltlösningen tar bort effekter som blir till följd av skillnader i jonstyrka hos olika prover. För metodbeskrivning se bilaga 7.

### **3.1 GEOKEMISK MODELLERING (MINTEQ)**

Vid överföring av laktesters resultat till fältförhållanden finns olika typer av modeller (Naturvårdsverket, 2006d). Det finns i huvudsak två typer, nämligen geokemiska modeller och spridningsmodeller.

För att mer ingående kunna studera tungmetallernas förekomstformer i lakvattnet samt vilka mekanismer som reglerade metallkoncentrationerna i lakvattnet, och då framför allt den påverkan DOC hade, gjordes kemiska jämviktsmodelleringar med hjälp av programmet Visual MINTEQ 2.51, konstruerad av Gustafsson (2006)

Analyserade data över pH, redoxpotential, eventuell alkalinitet, tungmetaller, anjoner och DOC importerades från Excel in i Visual Minteq. Halten DOC adderades till komponentlistan enligt NICA-Donnan-modellen. I beräkningarna antas då att all organiskt material som är aktivt föreligger som fulvosyror, ett rimligt antagande då dessa är mycket mer lösliga än humussyror (Gustavsson, pers. komm.). Att DOC-halten överhuvudtaget väljs att ta med, trots att andelen aktivt material inte är känt, beror på de höga halterna som har uppmätts i försöket. Vid så höga halter är det rimligt att anta att en del är aktivt. Procentsatsen sätts utifrån

modellens antaganden som baseras på DOC-mätningar i vatten från engelska sjöar. Felet som genereras av fel antagen procentsats är mindre än om DOC-halten inte alls skulle beaktas (Gustavsson, pers. komm.).

Om en misstanke om att något ämne kommer att falla ut existerar, kan en begränsning i det ämnets löslighet läggas in i modellen. Enligt Gustavsson (pers.komm.) kan små kolloider av  $\text{Al}(\text{OH})_3$  samt ferrihydrit misstänkas fällas ut i detta fall och på så vis påverka lösligheten av andra ämnen. Denna idé kommer dock inte testas i detta projekt på grund av tidsbrist.

Beräkningar med jämvikter innefattar osäkerheter som man bör vara medveten om (Gustafsson, 2006). Jämviktskonstanter och andra parametrar som används i modellen kan vara osäkra. Ett annat problem är att det ibland kan vara svårt att veta om all den metall som uppmätts verkligen befinner sig i löst tillstånd. Ty trots att filtrering genom  $0,45 \mu\text{m}$  filter sägs ge den lösta fraktionen, kan den i verkligheten innehålla små kolloider, d.v.s. partiklar  $<0,45 \mu\text{m}$ .

Vid modelleringen undersöktes främst följande:

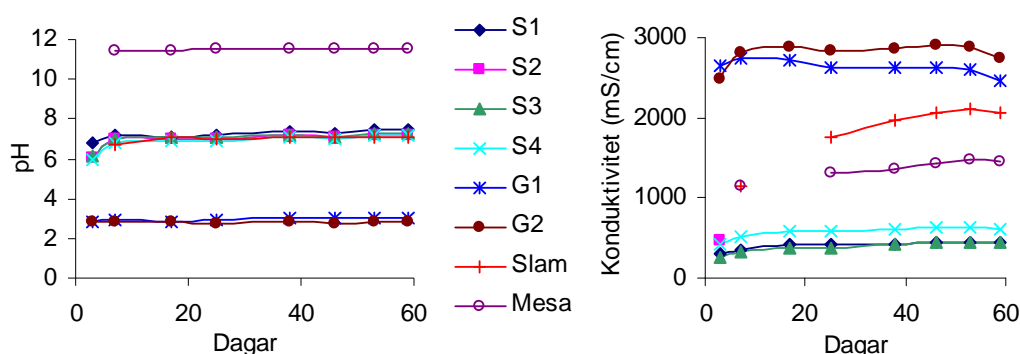
- Metallernas förväntade speciering (förekomstformer) i lösningarna – är de bundna till DOC eller förekommer de främst i fri form?
- Finns det mineral som reglerar lösligheten (fastläggningen) av någon metall?

Det sura lakvattnet som uppstår i samband med gruvbrytning är väldigt reaktivt och kan lösa upp de flesta primära mineraler (Nordstrom & Alpers, 1999). Vid denna process bildas många varianter av sekundära mineraler. Vilken typ av sekundär mineral som bildas beror på vilka primära mineraler som finns närvarande, vattnets sammansättning, temperaturen och vattenhalten i marken. De mineral som först fälls ut är ofta amorfa faser, det vill säga instabila faser som inte har någon kristallin struktur. Dessa ämnen brukar dock transformeras till stabilare former med tiden. Förståelsen för vilken fas som bildas är av stor betydelse vid behandling av gruvavfall. Olösliga mineraler kan nämligen effektivt immobilisera stora mängder av förorenande ämnen och på så vis minska toxiciteten på lakvattnet. Lösliga mineraler kan också sakta ner rörligheten på de toxiska metallerna, men bara temporärt tills det kommer en stor regnstorm eller snösmältning som medför att stora vattenmassor strömmar genom marken och löser upp mineralen igen.

## 4 RESULTAT

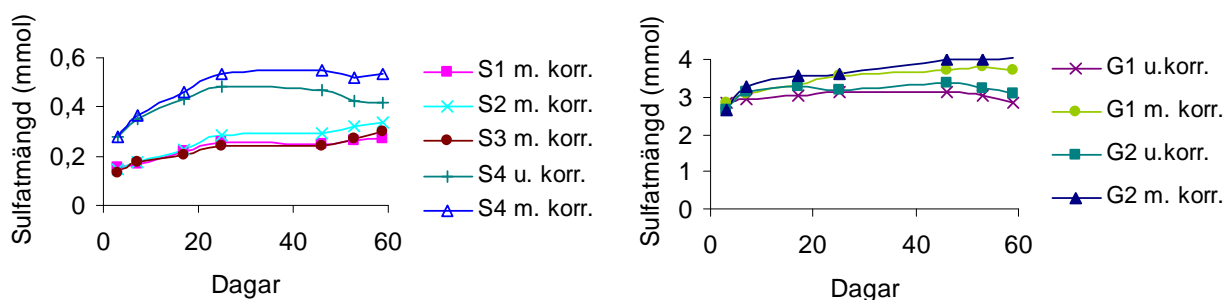
### 4.1 VAL AV FÖRSÖKSMATERIAL

Den grövre fraktionen, nedkrossade stenar, betecknades i förstudien med S1-S4 medan grusfraktionerna betecknades med G1-G2. pH-värdet ändrades inte nämnvärt hos de respektive fraktionerna under försökets gång. Stenfraktionerna låg på ett pH-värde kring 7 medan grusfraktionen låg kring pH 3 (se figur 4.1). För grusfraktionen ökade den elektriska konduktiviteten (EC) något för att sedan minska igen framåt slutet av försöket men låg kring 2,8 mS/cm. Stenfraktionens konduktivitet ökade däremot litet grand under hela försöket och låg kring storleksordningen 500  $\mu$ S/cm.



Figur 4.1. Diagram över pH- och konduktivitetsförändringar under förstudiens försök.

Sulfatmängderna ökade hos båda fraktionerna (se figur 4.2). För att illustrera betydelsen av korrektionen, som beskrivs i kapitel 3.2, har även sulfathalterna innan korrektion tagits med för S4, G1 och G2. Båda fraktionerna visar som sagt på ökat sulfatutsläpp, men halterna hos grusfraktionen ligger en faktor tio högre, det vill säga kring 2,8-4 mmol. I diagrammen visas sulfatmängderna i mmol med korrigering för provuttag. Ökningen av sulfatmängden är störst i början och planar snabbt ut.



Figur 4.2. Diagram över utsläppta sulfatmängder i förstudien. T.v visas halterna i de nedkrossade stenfraktionerna S1-S4 och t.h. visas halterna för grusfraktionerna G1-G2. För S4, G1 och G2 visas även sulfatmängder som inte är korrigerade för provuttag.

För att försöka ta reda på huruvida vittring sker undersöktes korrelationer mellan konduktivitet och sulfathalt, vilka uppvisade tydliga samband i stenfraktionerna medan grusfraktionernas korrelationer var obefintliga, se bilaga 2.

## 4.2 KARAKTÄRISERING AV VARPMATERIALET

### 4.2.1 Kornstorleksfördelning

Kornstorleksfördelningsdiagrammet redovisas i bilaga 4. Grafen tyder på en mycket heterogen sammansättning av materialet. Medelkornstorleken ( $d_{50}$ ) är 1,6 mm.

### 4.2.2 Mineralogisk analys, XRD (X-ray diffraction)

Röntgendiffraktogrammen från XRD-analyserna finns redovisade i bilaga 3. Identifiering av topparna visar på att jarosit, götit, gips, kvarts, biotit och cummingtonit (en amfibol) är de dominerande mineralen. Halter under fem volymprocent kan inte detekteras med denna metod.

### 4.2.3 Grundämnesanalys (totalhaltsbestämning)

Ett utdrag av analyserade ämnen redovisas i tabell 2, medan den fullständiga analysrapporten från Analytica återfinns i bilaga 6. Några av metallerna är analyserade med smältmetoden som ger totalhalten av analyserat ämne. De övriga metallerna har analyserats med hjälp av syralakning, vilket egentligen inte ger totalhalter men eftersom lakningen skett med en så pass stark syra (7M  $\text{HNO}_3$ ) kan de antas representera totalhalter.

Tabell 2. Totalhalter samt lakbara halter av grundämnena i Ljusnarsbergs varp

| Oxid                    | halt [%] | Grundämne | mg/kg |
|-------------------------|----------|-----------|-------|
| $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | 35,5     | S*        | 26000 |
| $\text{SiO}_2$          | 31,4     | Pb*       | 7710  |
| $\text{MgO}$            | 6,45     | Zn        | 4810  |
| $\text{CaO}$            | 3,10     | Cu*       | 2200  |
| $\text{Al}_2\text{O}_3$ | 2,54     | Cd*       | 12,6  |
| $\text{K}_2\text{O}$    | 1,30     | Co*       | 5,29  |
| $\text{Na}_2\text{O}$   | 0,36     | Hg*       | 0,319 |
| $\text{MnO}$            | 0,20     | Cr        | <10   |
|                         |          | As*       | <0,1  |

\*Ämnena har lakats med syralakning (7M  $\text{HNO}_3$ ).

## 4.3 KOLONNTTEST

### 4.3.1 Kalkmängd i testkolonnen

För att ta reda på vilken kalkmängd som skulle tillsättas kolonnen för att nå önskad effekt, det vill säga ett pH-neutralt lakvatten, testades tre metoder. Sedan valdes den metod som ansågs ge önskad verkan.

”Worst Case”: Halten reducerad svavel mättes med hjälp av TRS-analys. Invägd massa varp för respektive delförsök redovisas i tabell 3, liksom åtgången volym  $\text{KIO}_3$  för titrering av svavelvätet ( $\text{H}_2\text{S}$ ). I tabell 3 redovisas även de beräknade värdena för svavelhalten (formel 20) respektive syrapotentialen (formel 17) hos materialet.



**Tabell 3.** TRS-analys: Invägda massor, titreringsmängd, uträknad svavelhalt samt uträknad syrapotential

| Prov<br>[nr] | Mängd material<br>[g] | Tillsatt mängd KIO <sub>3</sub><br>[ml] | Svavelhalt<br>[%] | Syrapotential (AP)<br>[g CaCO <sub>3</sub> /kg varp] |
|--------------|-----------------------|---|-------------------|--|
| 1            | 3,045                 | 51,88                                   | 3,83              | 119,83   |
| 2            | 5,089                 | 47,48                                   | 2,10              | 65,62  |
| 3            | 3,081                 | 67,65                                   | 4,94              | 154,43   |
| 4            | 4,982                 | 44,16                                   | 1,99              | 62,34  |
| 5            | 0,808                 | 2,33                                    | 0,65              | 20,28  |
| 6            | 1,477                 | 3,40                                    | 0,52              | 16,19  |
| Medel:       |                       |   | 2,34              | 73,12  |

Syrapotentialen uttrycks som g CaCO<sub>3</sub>/kg material, vilket innebär att det enligt denna metod krävs cirka 73 g mesakalk för att neutralisera 1 kg varp.

*Titring på ytaciditeten.* För att neutralisera 2,017 g av varpmaterialet krävdes 42 ml NaOH.

$$n_{OH^-} = 0,02 \cdot 42 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = 8,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$1 OH^- : 1 H^+ \Rightarrow n_{H^+} = 8,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

1 H<sup>+</sup> : 1 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> : 1 CaCO<sub>3</sub> (ty i rådande pH dominerar HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>)

$$m_{CaCO_3} = M_{CaCO_3} \cdot n_{CaCO_3} = 100,09 \cdot 8,4 \cdot 10^{-4} = 0,0840756 \text{ g}$$

Mängd CaCO<sub>3</sub> som krävs för att neutralisera 1 kg av varpmaterialet enligt denna metod är:

$$\frac{0,0840756}{2,017} \cdot 1000 = 41,7 \text{ g}$$

*Beräkning enligt metod från Hornträskgruvans rapport i samråd med Gunnar Jacks för platsspecifika värden.* Enligt beräkningar med denna metod krävs det 0,5 g mesakalk per kilogram varp, för att neutralisera syran.

I projektet dimensionerades kalkmängden enligt "worst case" modellen med 73 g mesakalk per kilogram varp, dels för att det gav störst chans att lyckas observera effekter av metoden och dels för att dimensioneringen i verkligheten bör vara sådan att ytterligare åtgärder inte ska behöva vidtas (se diskussion kap. 5.2). Då den totala vikten på gruvvarpen i testkolonnen var cirka 15 kg innebär det en total kalkmängd på cirka 1,1 kg mesakalk.

#### 4.3.2 Slammängd i testkolonnen

Slammängden bestämdes, enligt resonemang i kapitel 3.4.3, till 30 vikt% av den reaktiva blandningen. Enligt formel 23 ger det en slammängd på cirka 0,5 kg, då kalkmängden är satt till att vara 1,1 kg.

### 4.3.3 Analyser på kolonnens lakvatten

#### 4.3.3.1 pH

Under försökets gång ändrades inte pH nämnvärt i testkolonnen, utan fluktuerade endast minimalt (se figur 4.3). I referenskolonnen gick det däremot att skönja en liten höjning på cirka en halv pH-enhet, vilket motsvarar en minskning av vätejonkoncentrationen på 0,3 mol/l.

#### 4.3.3.2 Konduktivitet

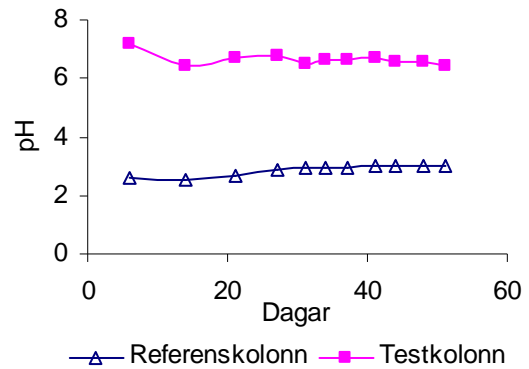
Den elektriska konduktiviteten visade i början av försöket värden kring 12,5 mS/cm i den obehandlade kolonnen, för att sedan snabbt minska under försökets gång och plana ut på ett värde kring 5,5 mS/cm. Konduktiviteten hos den behandlade kolonnen ökade något i början för att sedan minska igen, även här gick värdena mot cirka 5 mS/cm (se figur 4.4). Den övre gränsen hos testkolonnen är de värden som erhöles vid direkt avläsning, medan den undre gränsen är de värden som erhöles efter 40 minuters mätning. Detta uppstod ungefär 30 dagar efter att försökets startades. Vid denna tidpunkt observerades även att provlösningen blev grumlig under tiden mätningen pågick.

#### 4.3.3.3 Redoxpotential

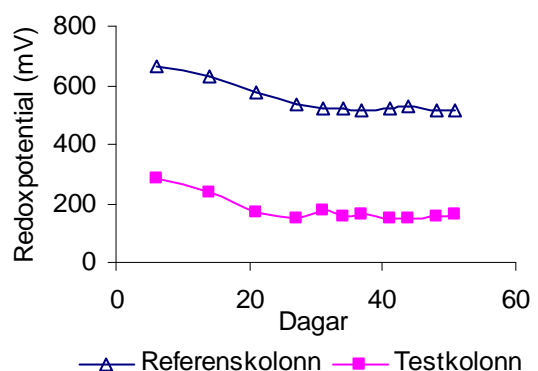
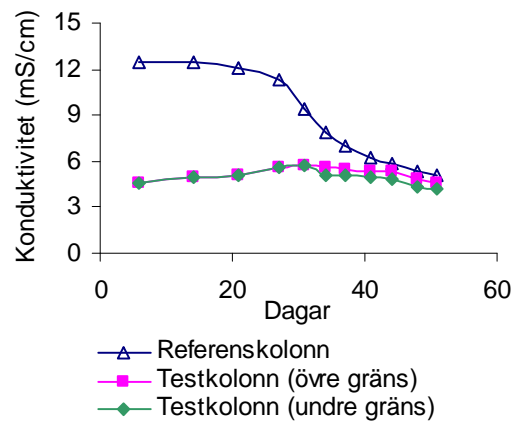
Redoxpotentialen mättes på lakvatten som samlats upp direkt från kolonnen. Trots att provet försökte skyddas från att komma i kontakt med luftens syre kan en viss inblandning ha skett. Detta skulle i så fall leda till för höga redoxvärden och felaktigt kunna tyda på oxiderande förhållanden trots att så inte var fallet i kolonnen. Resultaten ska därför tolkas med försiktighet.

Enligt analysen sjönk redoxpotentialen i referenskolonnen något under försökets gång, se

figur 4.5. Vid försökets start låg redox på cirka 650 mV för att sjunka till drygt 500 mV. I testkolonnen var redoxpotentialen väldigt svår att mäta, den pendlade nästan 100 mV under



Figur 4.3. pH-variation i kolonnförsök.

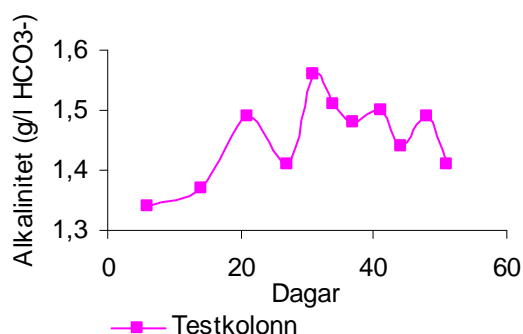


Figur 4.5. Förändring i redoxpotential.

mättiden, för att aldrig helt stabilisera sig. En liten trend mot sjunkande redoxpotential under försökets gång gick dock att skönja, men värdena är för osäkra för att redogöra i detalj.

#### 4.3.3.4 Alkalinitet

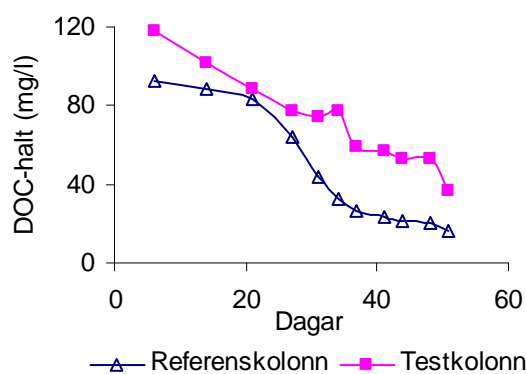
Alkaliniteten varierade också under försökets gång. Hos referenskolonnen var pH så lågt att det inte fanns någon nämnvärd alkalinitet, medan testkolonnens värden pendlade mellan 1350 och 1550 mg/l  $\text{HCO}_3^-$  (figur 4.6). Under försöksperioden uppvisade värdena en svag trend för en generellt ökande alkalinitet.



Figur 4.6. Förändring i alkalinitet.

#### 4.3.3.5 Löst organiskt kol

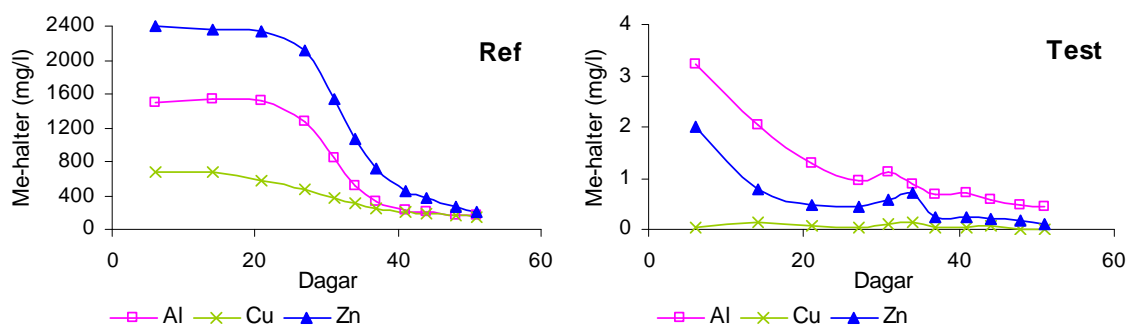
Trots tillsats av avloppsslam ligger testkolonnens halter av löst organiskt kol endast marginellt högre än referenskolonnens, se figur 4.7. I referenskolonnen följer utspolningen av löst organiskt material samma mönster som för konduktiviteten. Båda kolonnernas halter börjar på ett värde kring 100 mg/l för att minska till cirka 25 respektive 50 mg/l mot slutet av försöket.



Figur 4.7. Förändring i DOC-halt.

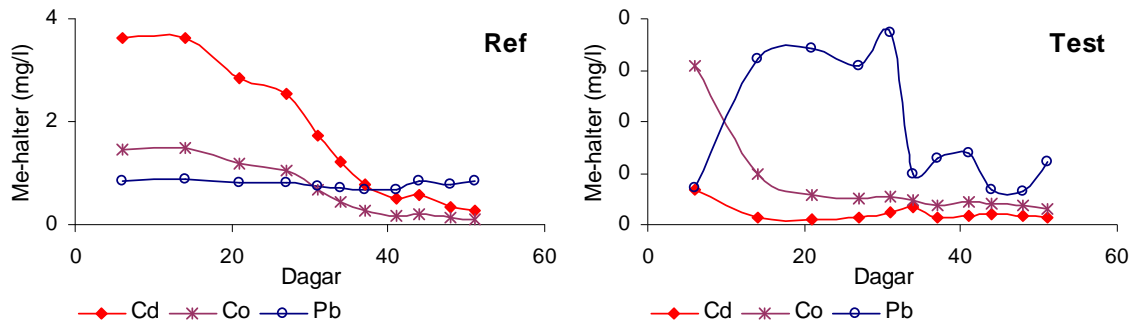
#### 4.3.3.6 Grundämnen

Resultaten från grundämnesanalysen visade på lägre utlakade halter från den behandlade testkolonnen (se figur 4.8 och 4.9). För aluminium, koppar och zink skedde en minskning med två till tre tiopotenser relativt lakvattnet från den obehandlade referenskolonnen. Medelhalten för aluminium och koppar respektive zink översteg under försökstiden 100 respektive 1000 mg/l i den obehandlade kolonnen. I den behandlade testkolonnen låg halterna för aluminium och zink under 4 mg/l och kopparhalten understeg 0,1 mg/l.



Figur 4.8. T.v. visas förändringen i metallhalter för Al, Cu och Zn i den obehandlade referenskolonnen. T.h. visas metallhalten för samma ämnen fast i den behandlade testkolonnen. Observera skillnaden i skala mellan de två diagrammen.

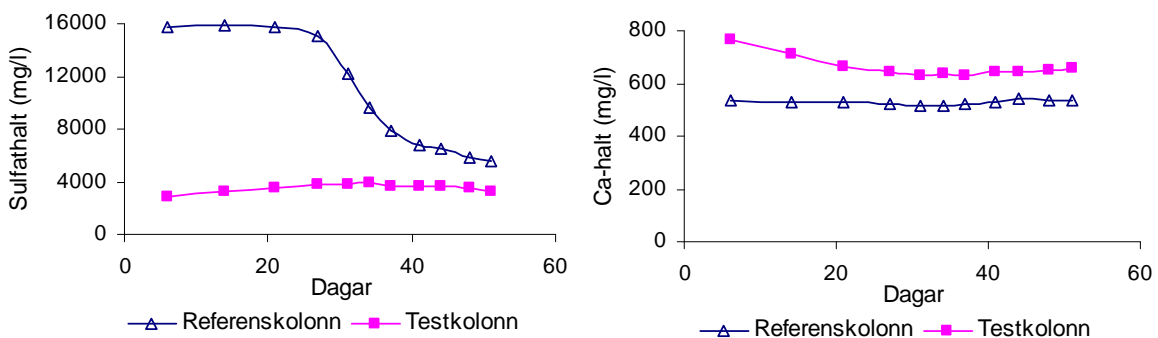
Kadmium, kobolt och bly förekom i lägre halter än de ovan nämnda ämnena. Trots redan låga värden lyckades den reaktiva blandningen immobilisera 97-99 % av de, under försökstiden, lakbara halterna i referenskolonnen och sänka nivåerna i lakvattnet till under 0,04 mg/l. Halterna av bly i testkolonnen minskade snabbt från cirka 0,035 till 0,01 mg/l efter cirka 30 dagar medan övriga ämnen minskade redan efter 10 dagar. Variationen i blyhalten i testkolonnen ligger dock inom felmarginalerna för mätnoggrannheten på värdena.



**Figur 4.9.** T.v. visar förändringen i metallhalter hos Cd, Co och Pb i den obehandlade referenskolonnen. T.h. visas metallhalten för samma ämnen i den behandlade testkolonnen. Observera skillnaden i skala mellan de två diagrammen.

Lakvattnet från den obehandlade kolonnen uppvisade mycket högre sulfathalter än testkolonnen i början av försöket (se figur 4.10). Efter cirka 50 dagar hade det mesta av den lösliga sulfatmängden spolats ut ur referenskolonnen och halterna tycks närma sig ett värde av 5000 mg/l. I testkolonnen ligger sulfathalterna på en ganska jämn nivå strax under 5000 mg/l.

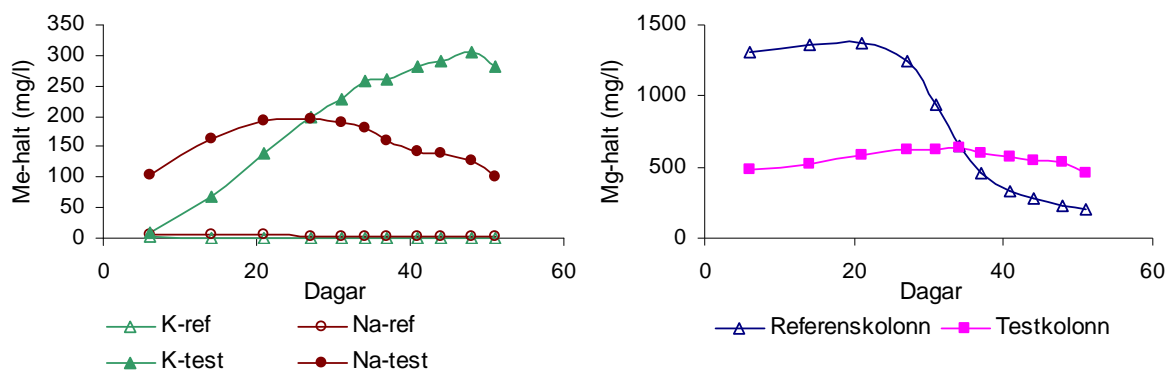
Kalciumhalten ligger på en relativt stabil nivå i båda kolonnerna, endast en liten minskning från 800 till 650 mg/l skedde i testkolonnen. Halten i den behandlade kolonnen var totalt endast 30 % högre trots tillsats av ren kalciumkarbonat,  $\text{CaCO}_3$ .



**Figur 4.10.** T.v. visar förändring i  $\text{SO}_4^{2-}$ -halt i det utkommande lakvattnet och t.h. ses variationen i Ca-halt i de bägge kolonnerna.

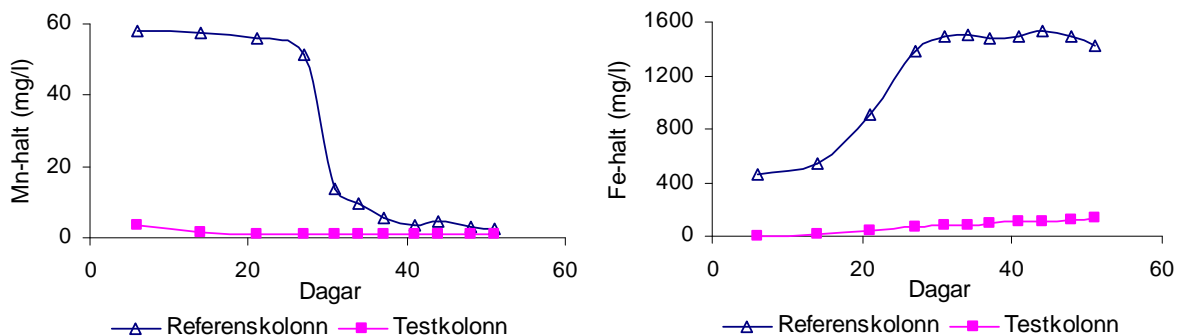
Figur 4.11 visar hur halterna av makromolekyler varierar i de båda kolonnerna. I den vänstra bilden i figur 4.11 syns det tydligt att natrium och kalium har frigjorts vid tillsats av kalk i testkolonnen. Halten natrium i lakvattnet från den behandlade kolonnen ligger under hela försökstiden mellan 100 och 200 mg/l, vilket innebär en ökning med 100-200 %. Kaliumhalten däremot ökar successivt genom hela försöket, från referenskolonnens värde på 3 mg/l till 300 mg/l.

Medelhalten av magnesium *minskar* dock med 30 % i den behandlade kolonnen. Här återkommer utspolningsmönstret som tidigare skådats i referenskolonnen. Från cirka 1300 mg/l sjunker halten i referenskolonnen till cirka 200 mg/l. Testkolonnens värden uppvisar återigen en viss stabilitet och ligger kring 500 mg/l.



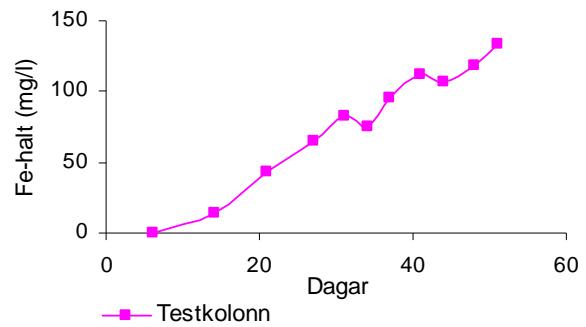
**Figur 4.11.** T.v. visas hur K och Na varierar i både referens- och testkolonnen. I referenskolonnen ligger K-halten på 1 mg/l och Na-halten på cirka 3 mg/l. T.h. visas hur Mg-halten varierar med tiden i de bägge kolonnerna.

Variationen i manganhalten liknar till viss del mönstret för magnesium. Skillnaden mellan manganet och de övriga metallernas utspolningsmönster är det stora hoppet som sker efter cirka 30 dagar. Från att ha legat på halter kring 60 mg/l sker en snabb minskning till cirka 3 mg/l. På fyra dagar minskar utsläppsmängden till en fjärdedel. Manganhalterna i testkolonnens lakvatten ligger konstant kring 1 mg/l.



**Figur 4.12.** T.v. Visas en figur över Mn-halten i både referens- och testkolonnen. Mn-halten i testkolonnen ligger efter 15 dagar på cirka 1 mg/l. T.h. illustreras förändringen i Fe-halt i de bägge kolonnerna.

Järnhalten i båda kolonnerna ökade under försökets gång (se figur 4.12 ). I referenskolonnen ändrades halten från 500 mg/l för att sedan stabilisera sig på 1500 mg/l, medan järnhalten i den behandlade kolonnen fortsatte att öka under hela försökets gång och uppvisade inga tendenser på att klinga av (se figur 4.13). Järnhalten i testkolonnen låg nära noll i början för att successivt öka till 130 mg/l.

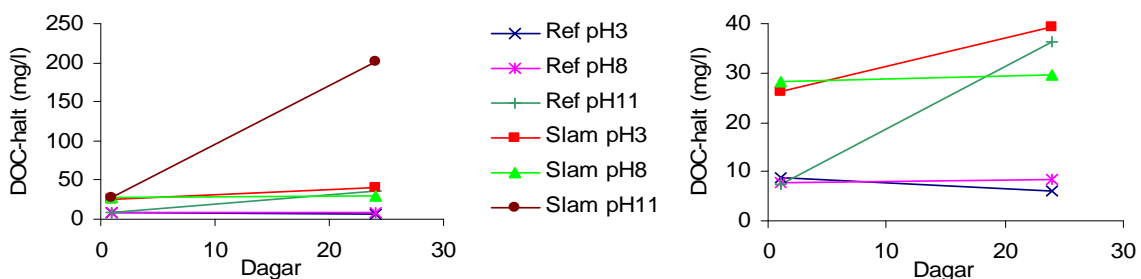


**Figur 4.13.** Figuren är en förstoring av testkolonnens kurva i figur 4.12 och visar järnhaltens ökning.

#### 4.4 PH-STAT TEST

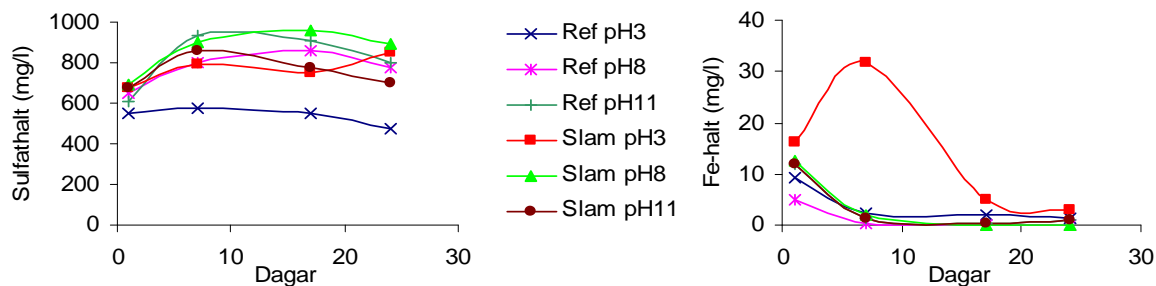
Syftet med pH-stat testen var att undersöka hur metallernas mobilitet påverkas i olika slam/mesakalk-blandningar. I stället för att modifiera pH med olika kalkmängder justerades pH med hjälp av andra kemikalier.

Förändringen i DOC-halt kan betraktas i figur 4.14. I den vänstra figuren syns det att ökningen i DOC-halt under försökets gång var klart störst i provet innehållandes slam och med pH justerat till 11. Bland de övriga proverna skedde även en tydlig ökning i provet med slam justerat till pH 3 och i referensprovet med pH 11. I det prov som bäst efterliknade de förhållanden som rådde i den behandlade kolonnen, det vill säga provet innehållandes slam och pH ungefär neutralt, skedde ingen större ökning i DOC-halten. I de övriga två proven skedde heller ingen märkbar förändring. Analysen baseras dock endast på mätvärden vid försökets start och slut vilket gör trenderna osäkra.



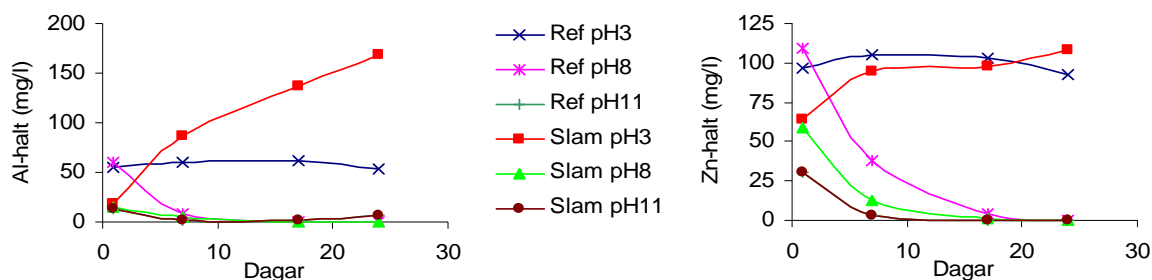
**Figur 4.14.** I figuren till vänster visas förändringen i DOC-halt för alla prover i pH-stat-testen. T.h. har Slam 11 tagits bort för att förtydliga värdena på de andra proverna. Med beteckningen "Ref" menas referenskolonn, vilka innehåller enbart varpmaterial och inget slam. Med beteckningen "Slam" menas således prover innehållandes både varpmaterial och slam. Siffran syftar till det ungefärliga pH som provet justerades till under försökets gång. Med "Ref 3" menas alltså referensprov med pH  $\approx$  3.

Sulfathalten ökade något i alla prover utom i Ref 3 (för en förklaring av benämningen se text till figur 4.14 ovan) där sulfathalten till och med minskade med tiden (se figur 4.15). Mest ökade sulfathalten i Slam 8 där värdena steg från 650 till 950 mg/l. Variationen för järn var relativt lika i alla prover utom i Slam 3 där halterna först ökade rejält för att sedan minska till samma värden som de andra, det vill säga till en halt på 0-2 mg/l (se figur 4.15).



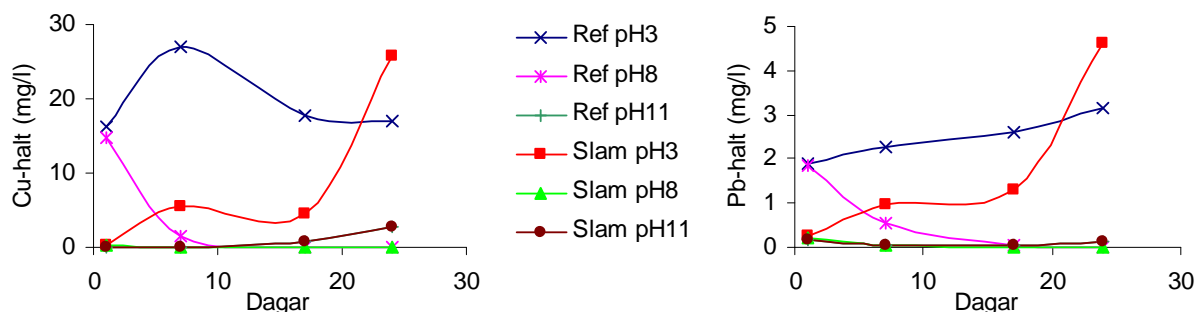
**Figur 4.15.** T.v. visas  $\text{SO}_4^{2-}$ -haltens variation under försökets gång. T.h. visas förändring i Fe-halt. Provnamn förklaras i text till figur 4.14.

Halten aluminium ökade mycket i både Slam och Ref med pH 3 (se figur 4.16). Lägst låg halterna för Slam med pH 8 och 11, vars värden låg kring 0-5 mg/l under stora delar av försöket. Samma sak gäller för zinkhalterna (se figur 4.16). Zinkhalterna var lägst i Slam med pH 8 och 11 i hela försöket. Klart högst var halterna för proverna med pH kring 3.



**Figur 4.16.** T.v. visas Al-haltens variation under försökets gång. T.h. visas förändring i Zn-halt. Provnamn förklaras i text till figur 4.14.

Kopparhalten var initialt ganska hög i Ref 8, men sjönk redan efter tio dagar till under 0,1 mg/l (se figur 4.17). Medelhalten av koppar under försökstiden var lägst i Slam 11, även om den i slutet av försöket var något högre än för Ref 8 och 11, som också låg på halter under 0,1 mg/l.



**Figur 4.17.** T.v. visas Cu-haltens variation under försökets gång. T.h. visas förändring i Pb-halt. Provnamn förklaras i text till figur 4.14.

Blyhalten var klart lägst i Slam 8 och 11, där medelhalterna låg under 0,1 mg/l, vilket kan jämföras med Ref 8 där medelhalten låg på 0,6 mg/l, även om slutvärdet för de båda var lika (se figur 4.17).

## **4.5 GEOKEMISK MODELLERING (MINTEQ)**

### **4.5.1 Jonbalans**

I programmet Visual Minteq beräknades jonbalansen för respektive kolonn för varje enskilt provtillfälle. I den behandlade kolonnen skiljde sig koncentrationen mellan an- och katjoner aldrig mer än 5 %, medan det i referenskolonnen kunde skilja så mycket som 40 %. Att det skiljde så mycket som 40 % tyder på att det antingen finns någon anjon som det inte har tagits hänsyn till eller att halterna är fel analyserade, t.ex. för låga sulfathalter.

### **4.5.2 Förekommande metallspecier**

I Visual Minteq beräknades även fördelningen mellan olika metallspecier fram utifrån de uppmätta koncentrationerna samt med hjälp av fördefinierade jämviktskonstanter. En sammanställning över vilka specier, som enligt modellen, bör finnas i dominerande halter redovisas i bilaga 5.

I testkolonnen skiljde sig speciernas förekomster åt under försökets gång till skillnad mot i referenskolonnen där samma specier förekom under hela försöket. Specierna i bilaga 5 är angivna med de som var vanligast förekommande i början av försöket överst i tabellen och de som dominerar i slutet av försöket underst.

### **4.5.3 Mättnadsindex**

Enligt Nordstrom & Alpers (1999) finns ett antal mineraler som kan antas vara stabila under de förhållanden som råder i det sura lakvattnet och det är främst jarosit, alunite, barite, anglesit, gips samt en rad av järn- och aluminiumhydroxysulfatkomplex. Nordstrom & Alpers har även summerat vilka mineraler som kan förekomma i jämvikt och således styra metallkoncentrationen i lakvattnet.

Av de mineraler som Nordstrom & Alpers nämner redovisades här endast de som i någon av kolonnerna uppvisade tecken på att vara i jämvikt, det vill säga de mineraler med  $SI \approx 0 \pm 0,5$ . För att kunna se kopplingen mellan SI-värdet och det som händer i kolonnerna redovisas mättnadsindex för aktuellt ämne för *båda* kolonnerna, så att skillnader lättare ska kunna studeras (tabell 4 och 5). SI-värdena redovisas för fyra spridda datum under försöksperioden. De ämnen där jämvikt anses råda under huvuddelen av försökstiden är markerade med fetstilt.



**Tabell 4.** Förteckning över mättnadsindex (SI) hos några reglerande mineraler i referenskolonnen

|  | <b>Dag 6</b>  | <b>Dag 14*</b> | <b>Dag 27</b> | <b>Dag 37</b> | <b>Dag 44*</b> | <b>Dag 51</b> |
|--|---------------|----------------|---------------|---------------|----------------|---------------|
| <b>Anglesit, PbSO<sub>4</sub></b>      | <b>-0,553</b> | <b>-0,530</b>  | <b>-0,565</b> | <b>-0,669</b> | <b>-0,535</b>  | <b>-0,531</b> |
| <b>Ferrihydrit, Fe(OH)<sub>3</sub></b> | <b>0,095</b>  | <b>-0,384</b>  | <b>0,442</b>  | <b>0,386</b>  | <b>-0,059</b>  | <b>0,192</b>  |
| <b>Gips, CaSO<sub>4</sub></b>          | <b>0,006</b>  | <b>-0,002</b>  | <b>0,008</b>  | <b>-0,050</b> | <b>0,028</b>   | <b>0,014</b>  |
| Kalcit, CaCO <sub>3</sub> **           | -7,622        | -              | -7,042        | -6,817        | -              | -6,657        |
| Magnesit, MgCO <sub>3</sub> **         | -8,003        | -              | -7,430        | -7,208        | -              | -7,840        |
| Rhodochrosite, MnCO <sub>3</sub>       | -6,167        | -              | -5,625        | -6,354        | -              | -6,534        |

\* Dessa dagar är simulerade i en nyare version av vMinteq.

\*\*Dessa ämnen fanns inte med i Nordstrom & Alpers rekommenderade lista över vilka mineraler som kan väntas styra koncentrationerna via jämvikt.

**Tabell 5.** Förteckning över mättnadsindex (SI) hos några reglerande mineraler i testkolonnen

|  | <b>Dag 6</b> | <b>Dag 14*</b> | <b>Dag 27</b> | <b>Dag 37</b> | <b>Dag 44*</b> | <b>Dag 51</b> |
|--|--------------|----------------|---------------|---------------|----------------|---------------|
| Anglesit, PbSO <sub>4</sub>            | -            | -              | -             | -             | -              | -             |
| Ferrihydrit, Fe(OH) <sub>3</sub>       | -15,048      | 2,943          | 3,473         | 3,300         | 3,036          | 2,962         |
| <b>Gips, CaSO<sub>4</sub></b>          | <b>0,064</b> | <b>0,061</b>   | <b>0,040</b>  | <b>0,034</b>  | <b>0,039</b>   | <b>0,030</b>  |
| <b>Kalcit, CaCO<sub>3</sub>**</b>      | <b>1,166</b> | <b>0,387</b>   | <b>0,654</b>  | <b>0,482</b>  | <b>0,443</b>   | <b>0,332</b>  |
| <b>Magnesit, MgCO<sub>3</sub>**</b>    | <b>0,197</b> | <b>-0,515</b>  | <b>-0,119</b> | <b>-0,308</b> | <b>-0,386</b>  | <b>-0,588</b> |
| <b>Rhodochrosite, MnCO<sub>3</sub></b> | <b>1,189</b> | <b>0,122</b>   | <b>0,249</b>  | <b>0,013</b>  | <b>-0,002</b>  | <b>-0,156</b> |

\* Dessa dagar är simulerade i en nyare version av vMinteq.

\*\*Dessa ämnen fanns inte med i Nordstrom & Alpers rekommenderade lista över vilka mineraler som kan väntas styra koncentrationerna via jämvikt.

Bland de redovisade värdena finns tre ämnen som inte förekommer i Nordstrom och Alpers (1999) rekommenderade lista. Kalciten har tagits med för att visa att en del av den mesakalk som tillsattes står i jämvikt med kalcit, kvartsen redovisas för att den enligt XRD-analysen är en av de dominant förekommande mineralen i varpen och magnesit tycks styra magnesiumhalten i den behandlade kolonnen.

## 5 DISKUSSION

Innan själva resultaten av huvudstudien analyseras inleds diskussionskapitlet med en presentation av de faktorer som kan ha haft inverkan på osäkerheten av resultaten. I det andra diskussionskapitlet motiveras utformningen av kolonnförsöket utifrån de resultat som förstudien visade. I påföljande kapitel analyseras, diskuteras och förklaras de fenomen som kunde observeras under försökstidens gång. Därefter kommer en diskussion kring risken för latent aciditet i intilliggande recipienter, samt risken med att tillsätta slam som en komponent i den reaktiva blandningen. Diskussionen avslutas med ett resonemang kring metodens långsiktighet och vilken typ av åtgärd som skulle kunna vara lämplig vid just Ljusnarsbergsfältet i Kopparberg.

### 5.1 OSÄKERHETER SOM KAN HA PÅVERKAT RESULTATEN

Att utföra ett kolonnförsök i labbskala och sedan försöka tolka och applicera resultaten på verkligheten kan vara vanskligt. För att inte dra några förhastade slutsatser bör en del osäkerheter med försöket lyftas fram:

- Om flödet genom kolonnen är mycket större än vad flödet genom materialet skulle vara i verkligheten, kan effekter av tidsberoende processer i lakprocessen, såsom diffusionsstyrd frigörelse från partiklar och immobilt vatten, samt långsam kemisk upplösning (kinetik) gå förlorade. Flödet i det här försöket är relativt långsamt men fortfarande större än verkliga flöden i mark.
- Effekter av flödesheterogeniteter, så kallade preferentiella flödesvägar, kan medföra att allt material inte deltar i reaktionerna och att immobilt vatten med höga metallhalter aldrig kommer i kontakt med det vatten som lakas ut. De lakbara koncentrationerna kan då underskattas. Denna faktor är ofta skalberoende. I kolonnerna kunde en del mindre luftfickor längs kolonnsidorna observeras i den mättade zonen, vilket är ett tecken på att vattnet inte infiltrerades jämt i kolonnen.
- Det finns en risk att effekten av långsamma fastläggningsprocesser hinner inte observeras om flödet är för stort eller om försöket fortgår under för kort tidsperiod. I försöket kunde stora utspolningseffekter i referenskolonnen observeras. Kanske hade det varit annorlunda om flödet varit mindre.
- Omgivningsbetingelser såsom temperatur kan skilja mellan laktestet och verkligheten. I höga temperaturer sker de flesta reaktioner snabbare, såsom vittring, nedbrytning av organiskt material och bakterietillväxt. Försökten utfördes i rumstemperatur (~22°C), vilket inte är representativt för svenskt klimat.
- Lakmediet som användes i försöket var avjoniserat, destillerat vatten vilket kan orsaka utspädningseffekter på saltkoncentrationerna. I naturligt vatten förekommer det alltid en viss mängd lösta joner.

## 5.2 UTFORMNING AV KOLONNTEST

I förstudien kunde en kraftig ökning av sulfatmängden observeras i början av försöket, vilket troligtvis beror på frigörelse av intorkat sulfat. Att kurvan sedan planar ut beror antagligen på att det lättillgängliga sulfatet tagit slut och den svaga ökningen är tecken på pågående vittring. Att bedöma vittringspotentialen hos gammalt gruvavfall är dock svårt, enbart ökande sulfathalter är inget tydligt tecken. För att få ytterligare en fingervisning om huruvida vittring pågår i materialet utfördes korrelationer mellan konduktivitet och sulfathalt.

Korrelationerna i kombination med resultatet av pH och konduktivitetmätningarna tyder på att det grövre materialet vittrar, men innehåller buffrande material som gör att pH inte sjunker. När pH ligger kring 7 kan de vid vittringen frigjorda metallerna lätt fällas ut i olika karbonat- och hydroxidoxidföreningar, vilket medför att konduktiviteten inte ökar nämnvärt. Grusfraktionen tyder, enligt korrelationen mellan sulfatmängd och konduktivitet, inte på pågående vittring utan består troligtvis till stor del av vittringsprodukter då konduktiviteten är mycket hög. Att vittring inte kan påvisas med hjälp av korrelationen mellan sulfat och konduktivitet i grusfraktionen behöver dock inte innebära att vittring inte sker. Vid låga pH värden är nämligen järnhydroxider kända för att adsorbera sulfat eftersom ytan då är positivt nettoladdad (Bigham m.fl, 1996). Ett fenomen som kan påverka förhållandet mellan sulfatmängden och konduktiviteten.

För att kunna se effekten av den åtgärdsmetod som här önskas testas valdes det varpmaterial där vittringen redan var långt framskriden och stora mängder adsorberade metaller lätt lakades ut. Genom att den finare fraktionen valdes kan det vara svårt att se den önskade effekten av slammet, eftersom dess uppgift var att förhindra vidare oxidation av materialet, och huruvida vittring ens pågår har inte kunnats konstateras. För att kunna studera slammets effekt bör således det grövre materialet användas eftersom det visade tecken på pågående vittring, men en sådan studie tar troligtvis längre tid då oxidationsprocesser kan vara väldigt långsamma.

Kalkmängden valdes efter försiktighetsprincipen eftersom åtgärder för efterbehandling av gruvavfall gärna ska vara hållbara i minst 1000 år för att de ska vara värda att satsa på (Naturvårdsverket, 1993). Resultatet visade att den valda kalkmängden var väl anpassad till syftet, eftersom den gav ett önskat pH kring 6,5-7. Att dosera mängden kalk efter att all sulfidmineral skulle vittra, trots att syftet med slammet är att stoppa oxidationen, kan dock vara svårt att genomföra i praktiken eftersom det kan handla om stora volymer kalk som måste transporteras.

Mängden slam bestämdes erfarenhetsmässigt från tidigare försök vid Hornträskgruvan. Vattenmängden valdes till att efterlikna naturliga flöden, det vill säga ganska långsam genomströmning, för att inte missa diffusionsstyrda processer. Den infiltrerande mängden var dock tvungen att vara så pass stor att önskad provmängd kunde tas ut vid provtagningstillfällena. Utifrån dessa kriterier bestämdes att ett års medelavrinning skulle infiltreras, vilket resulterade i ett flöde på 6,1 ml/h då försökstiden var cirka åtta veckor.

### **5.3 VAD HÄNDER I KOLONNENA?**

Variationen i de uppmätta parametrarna tyder på att det är ett antal olika geokemiska processer som parallellt reglerar sammansättningen i lakvattnet, processer såsom sulfidoxidation, silikatvittring, upplösning av sekundära mineraler och desorption av metaller. Den huvudsakliga processen som kan skådas i den obehandlade referenskolonnen är ursköljning av metaller. När vatten spolats genom materialet frigörs adsorberade joner och intorkat porvatten med höga metallhalter. Även om XRD-analysen inte detekterade några andra sekundära mineraler förutom gips är det troligt att också hydratiserade järnsulfater finns närvarande till en början. Järnsulfater är lösliga och innehåller ofta stora mängder adsorberade spårmetaller såsom koppar och zink (Nordstrom & Alpers, 1999). En upplösning av de sekundära mineralerna, med en konstant hastighet, skulle i så fall kunna förklara de initialt höga, konstanta koncentrationer av Al, Cu, Zn, Cd, Co och Pb som kunde observeras i lakvattnet från referenskolonnen. När de lösliga mineralerna är förbrukade sker en snabb minskning av halterna. I kolonnen behandlad med mesakalk och avloppsslam ligger halterna redan i början av försöket betydligt lägre, vilket indikerar att någon form reaktion har skett. De processer som reglerar förekomsten av de olika ämnena skiljer sig som sagt åt. Flera av metallerna har dock troligtvis fällts ut som karbonatkomplex. Av de studerade huvudämnena finns det dock några ämnen som inte följer detta ursköljningsmönster t.ex. järn, kalcium och magnesium. I påföljande kapitel beskrivs de enskilda processerna mer noggrant.

### **5.4 UTFÄLLNINGAR OCH JÄMVIKTER**

Konduktivitetens mönster tyder på att den obehandlade kolonnen innehöll en stor mängd adsorberade joner som lätt kunde lakas ut. Dessa joner fälldes effektivt ut med hjälp av den reaktiva blandningen och konduktiviteten hölls på så vis nere i testkolonnen. Att konduktiviteten i testkolonnen sjönk under tiden mätningen pågick, samtidigt som provlösningen blev grumlig, förklaras troligen av att någon metall, sannolikt järn, oxiderades och fälldes ut.

Olika mineraler når sitt minimum i löslighet vid olika pH-värden, vilket medför att en kemisk behandling som går ut på att höja pH inte fungerar med samma effektivitet på alla metaller (Nordstrom & Alpers, 1999). Vid metallkoncentrationer som är högre än  $10^{-6}$  M borde metallhydroxider falla ut enligt följande sekvens vid ökat pH: Fe(III), Pb, Al, Cu, Zn, Fe(II) och Cd. Denna ordning liknar den med vilken metallerna adsorberar till järnhydroxydytor vid ökat pH-värde. Vilken metall som föll ut först i det här försöket är svårt att säga, eftersom alla metallhalter minskade avsevärt direkt vid tillsatsen.

Kalciumhaltens relativt stabila nivå i de bägge kolonnerna förklaras huvudsakligen av att gips ( $\text{CaSO}_4$ ), enligt den kemiska jämviktsmodelleringen, stod i jämvikt i båda fallen ( $SI \approx 0$ ). Utfällning och upplösning av det vattenlösliga mineralet kunde således styra halterna av kalcium och sulfat. I referenskolonnen skedde först en ursköljning av den sulfat som fanns i överflöd innan den till synes stabiliserade sig i ett läge som reglerades av jämvikten. I testkolonnen tillfördes, via mesakalken, en massa externa kalciumjoner som kunde binda detta

överskott av sulfatjoner. En vit utfällning som troligtvis var gips kunde även visuellt observeras i den behandlade testkolonnen.

Ett annat ämne som enligt Visual Minteq verkade vara i jämvikt var anglesit ( $\text{PbSO}_4$ ). Att anglesit stod i jämvikt i referenskolonnen gjorde att blyhalterna i lakvattnet hölls på ett relativt konstant värde strax under 1 mg/l, se figur 4.9. I testkolonnen förekom inte anglesit över huvudtaget enligt jämviktsmodellen, vilket troligen beror på att blyhalten där var för låg. Den fluktuering av blyhalten som kunde observeras i testkolonnen berodde troligtvis på någon tillfällig komplexbildning, men denna teori kan som sagt inte styrkas av Visual Minteq.

De magnesiumjoner som fanns löst adsorberade på varpmaterialet samt de som frigjorts vid eventuellt katjonbyte med kalcium tycks ha fallit ut med karbonatjonerna i testkolonnen. Enligt jämviktsmodelleringen i Visual Minteq tyder mättnadsindex för magnesit ( $\text{MgCO}_3$ ) på att en sådan utfällning är en rimlig förklaring till varför halterna totalt sett var lägre i lakvattnet från den behandlade kolonnen och dessutom varierade marginellt till skillnad mot halterna i referenskolonnens lakvatten.

Variationen i manganhalt liknar till viss del mönstret för magnesium och kan även förklaras med liknande argumentation. De manganjoner som suttit lätt adsorberade sköljdes ut med lakvattnet i den obehandlade kolonnen, medan de i den behandlade kolonnen bands till karbonatjonerna och fälldes ut som rhodochrosit ( $\text{MnCO}_3$ ). Mättnadsindex från jämviktsmodelleringen tyder även här på att så kan vara fallet. En annan förklaring till manganets variation i referenskolonnen kan vara redoxbuffring som beskrivs nedan i kapitel 5.7.

Järnhalten i referenskolonnerna styrdes troligtvis av jämvikt med ferrihydrit ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ). Mättnadsindex för detta ämne är dock väldigt osäkert. Eftersom Visual Minteq använder den uppgivna redoxpotentialen till att beräkna fördelningen mellan järn(II)- och järn(III)joner, vilket sen ligger till grund för de beräknade mättnadsindexen, kan stora fel föreligga med tanke på att redoxpotentialens faktiska värden med största sannolikhet var för höga. Konsekvensen av för högt inmatade redoxvärden till modellen är att den framräknade järn(III)halten blir för hög. Om denna jämvikt antas ha styrt järnhalten i lakvattnet kan det dock förklara utseendet på referenskurvan på följande sätt.

Under de inledande försöksdagarna sjönk redoxpotentialen i kolonnen. Vid samma tidpunkt skedde en ökning av järnhalten som sedan stabiliserade sig. Detta förklaras av att fördelningen mellan järn(II)- och järn(III)joner ändras när redoxpotentialen ändras. Andelen järn(III)joner, som ingår i ferrihydrit, minskar då redoxvärdet sjunker varpå andelen järn(II)joner ökar. Omfördelningen mellan järnspecierna gör att den totala halten fria joner ökar innan jämvikten stabiliserar sig på en ny nivå.

### **5.5 JONBYTESPROCESSER**

Att kalciummängden endast var 30 % högre i kolonnen behandlad med mesakalk, som består till nästan hundra procent av  $\text{CaCO}_3$ , tyder på att kalciumet antingen har fällts ut i föreningar tillsammans med andra joner alternativt verkat i jonbytesprocesser, eller en kombination av båda.

Natrium, kalium, och magnesium tillhör, tillsammans med kalcium, de så kallade baskatjonerna i naturen, vilka är lätt utbytbara mot varandra i jonbytesprocesser. Vad som avgör vilka katjoner som binds starkast kan beskrivas av två huvudfaktorer. Den första faktorn är att jonerna binder olika hårt till kolloider. För alkalimetaller och alkaliska jordartsmetaller ökar sorptionsselektiviteten först och främst med laddning och sedan med jonens radie (Smith, 1999). I ekvivalenta mängder adsorberas således jonerna i följande ordning;  $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Na}^+$ . Den andra faktorn som avgör graden av adsorption är koncentrationen. Ju högre koncentration desto större andel adsorberas.

I försöket med testkolonnen syns det tydligt att natrium och kalium har frigjorts vid tillsats av kalcium via mesakalken. Anledningen till att kalium ökar kontinuerligt under hela försöket, till skillnad mot natrium, beror sannolikt på att kalium finns närvarande i högre grad. XRD-analysen visade på att K-jarosit var en av huvudbeståndsdelarna i provet och enligt fastfasanalysen var halten kalium också större än halten natrium, se tabell 2. Den begynnande minskningen av natrium kan tyda på att all tillgängligt natrium redan har frigjorts och sen börjat sköljas ur kolonnen.

Att trenden för magnesium inte följer den för natrium och kalium kan bero på att magnesium binder hårdare och därför inte är lika benägen att delta i jonbytesprocesser med kalciumjonen, både kalcium och magnesium är tvåvärda joner. I den behandlade kolonnen sker således ingen ökning av magnesiumhalten utan en minskning relativt referenskolonnen, sett till medelhalten under försökets gång. De magnesiumjoner som fanns lätt tillgängliga i varpmaterialet tycks i referenskolonnen ha sköljts ur medan de i testkolonnen har fällts ut med karbonatjonerna enligt beskrivning i kapitel 5.4.

### **5.6 VARFÖR ÖKAR JÄRNHALTEN?**

En ökande järnhalt tyder på pågående sulfidvittring. Att järnhalten i referenskolonnen ökar konstant beror troligtvis på att syremängden i kolonnen är så pass begränsad att vidare oxidation av Fe(II)-jonen inte är möjlig. Syrebristen beror troligtvis på att nedbrytningsprocessen av det tillsatta slammets konsumerar mer syre än vad som hinner transporteras in i kolonnen. Syret kan även ha konsumerats av de Fe(II)joner som frigjorts vid den upplösning av järnsulfater som troligtvis skedde i början av försöket (se beskrivning kapitel 5.3). Lägre järnkonzentrationer i början av försöket kan troligtvis även förklaras av en lägre sulfidoxidationshastighet. Oxidationsprocesserna påverkas mycket av förekomsten av järnoxiderande bakterier. Mängden bakterier ökar troligtvis successivt under försökets gång i det gynnsamma klimatet som råder i kolonnerna.

Sulfidvittring kan även ha skett under delvis syrefria förhållanden. Ett tänkbart scenario är att oxidationsprocesser sker i den övre delen av kolonnerna, men innan Fe(II)-jonen har hunnit oxidera vidare har den kommit ner kolonnens undre vattenmättade del, där syrefria förhållanden råder, och följer således med lakvattnet ut ur kolonnen.

Om de ökade järnhalterna beror på att sulfidvittring sker, tycks processen gå långsammare i den behandlade kolonnen. I tidigare studier har en minskad oxidation vid just förhållanden med högt pH noterats. Dels har drapering av järnhydroxid på pyritytter observerats (Nicholson m.fl., 1990; Karthe m.fl., 1993), dels har det föreslagits att järn(II)joner adsorberas på pyritytter, vilket medför en minskad oxidationshastighet vid högt pH (Moses & Herman, 1991).

För att studera vilken förekomstform av järnet som dominerar i de båda kolonnerna har både Visual Minteq och pe-pH-diagram användas. Oavsett om de sekundära faserna av järnet förekommer som amorf eller kristallin fällning visar pe-pH diagrammen i Drever (1982) att järn främst befinner sig som fri järn(II)-jon i den obehandlade kolonnen och i oxid/hydroxidform i den behandlade. I Nordstrom & Alpers (1999) finns ett snarlikt pe-pH-diagram definierat för ett Fe-S-K-O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O system. I det preciseras förekomstformerna i mer specifika mineral. Med rådande förhållanden skulle järnet främst föreligga som götit i den behandlade kolonnen, medan de dominerande formerna i referenskolonnen skulle vara dels FeSO<sub>4</sub>(aq), dels götit. Dessa fakta stöder således ovanstående resonemang.

### **5.7 REDOXBUFRING**

De uppmätta redoxvärdena i försöket är mycket osäkra och ska därför inte tolkas för sina faktiska värden. Värdena ligger sannolikt högre än de rådande förhållandena i kolonnen, eftersom det vid provtagning var omöjligt att fullständigt förhindra att lakvattnet kom i kontakt med luftens syre (Back, 2001). Däremot kan mätningarna användas till att se hur trenderna ändras. Värdena kan även med försiktighet användas till att studera vilken specie av respektive ämne som troligen är dominant förekommande. Att redoxvärdet sjunker under försökets början kan antingen bero på att syret i kolonnen konsumeras och syrefria förhållanden uppstår, alternativt att det sker ett byte av elektronacceptor. Kolonnen var visserligen öppen för syrediffusion uppifrån, men kolonnens höjd, det låga vattenflödet, den höga halten organiskt material, temperatur som gynnar bakterietillväxt och de delvis mättade förhållandena kan troligtvis ha skapat reducerande förhållanden i åtminstone delar av kolonnerna.

Redoxbuffring sker om ett system innehåller ämnen som är benägna att oxideras och reduceras, och på så vis kan hålla pe konstant vid tillsats av en mindre mängd oxiderande eller reducerande agenter. En sänkning av redoxpotentialen tyder på byte av elektronacceptor (Drever, 1982). I ett slutet vattensystem innehållandes organiskt material kommer nedbrytningen av materialet att i första hand ske med syre som elektronacceptor. Därefter sker en succession av reaktioner som följer den minskade pe-nivån. Efter syre

följer reduktion av  $\text{NO}_3^-$  och  $\text{MnO}_2$  följt av  $\text{FeOOH(s)}$  och vid tillräckligt reducerande förhållanden sker även reduktion av  $\text{SO}_4^{2-}$ . Hur länge en redoxreaktion kan hålla pe-värdet uppe beror på mängden av det specifika ämnet som finns närvarande.

Enligt fastfasanalysen fanns endast 0,2 vikt%  $\text{MnO}$ , vilket kan sättas i relation till  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  som utgjorde 35,5 vikt%. En teori är att  $\text{MnO}_2$  buffrat redoxsystemet under försökets första dagar för att sedan snabbt övergå till  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  som elektronacceptor. Under de första 20 dagarna när redoxpotentialen var något högre låg manganhalten på cirka 55 mg/l för att sedan snabbt sjunka till 5 mg/l när det inte längre fanns någon  $\text{MnO}_2$  som kunde reduceras. Utan tillförsel av manganjoner sköljdes de snabbt ur systemet. På redoxkurvan kunde också en mindre knyck observeras efter cirka 20 dagar vilket skulle kunna styrka teorin.

I den obehandlade referenskolonnen kunde samtidigt en kraftig ökning av järnhalten observeras vid samma tidpunkt som redoxvärdet i kolonnen sjunker. Detta skulle kunna tyda på att järn tar över rollen som elektronacceptor efter antingen  $\text{MnO}_2$ , om halten inte är för låg för att räknas, alternativt efter syre för vidare nedbrytning av det organiska materialet. Det som talar emot denna teori är just den uppmätta redoxpotentialens faktiska värde, som egentligen är för hög för att syrefria förhållanden skulle kunna råda, men då bör det även åter påpekas att den parametern är mycket dåligt uppmätt.

### 5.8 LATENT ACIDITET

Den behandlade kolonnen visar på ökande halter av järn(II)joner trots att pH-värdet är relativt högt. Om ökningen av järn(II)joner beror på att bristen på syre hindrar vidare oxidation och utfällning kan detta skapa problem i form av latent aciditet. Latent aciditet innebär att när lakvattnet, innehållandes järn(II)joner, vid ett senare tillfälle kommer i kontakt med syre sker då en oxidation med försurning till följd. Risken för detta är dock inte särskilt stor eftersom alkaliniteten dels är väldigt hög ( $> 1000 \text{ mg/l HCO}_3^-$ ) och dels uppvisar en ökande trend, varmed eventuell försurning kan buffras. Som jämförelse kan nämnas att ett mycket väl buffrat grundvatten ligger kring  $500 \text{ mg/l HCO}_3^-$  (Jacks, pers. komm.).



**Figur 5.1.** En rostfärgad järnhydroxidutfällning i ett vattendrag på gruvområdet kunde observeras vid platsbesöket, vilket tyder på att  $\text{Fe(II)}$ -joner läcker från varpen.



En förklaring till att de uppmätta värdena för alkaliniteten pendlade under försökstiden kan vara att alkalinitetstitreringar ibland kan leda till järnoxidation med medföljande fällning (Herbert, pers. komm.).

### **5.9 RISK FÖR ÖKAD MOBILISERING MED SLAMTILLSATS**

Om pH kommer över 8 ökar ofta halten DOC vid närvaro av organiskt material, vilket i sin tur kan medföra ökad mobilisering av metaller. Vid ökat pH tillförs å andra sidan det fasta slammet adsorptionssäten där metaller kan fastna. I försöket visade metallhalterna lägst värden i de prover som innehöll slam och hade ett pH från neutralt till basiskt. Trots att DOC-halten hade ökat i dessa prover skedde alltså en immobilisering av metaller, vilket tyder på att de tillförda adsorptionssätena hade större betydelse för metallernas mobilitet än ökningen av DOC. Risken att få ökad utlakning på grund av slam tillsats i de förhållanden som rådde i testkolonnen är således minimal. Effekten på den önskade immobiliseringsprocessen var snarare positiv vid de pH värde som rådde i kolonnförsöket.

Om den tillsatta kalken förbrukas och pH drastiskt sänks föreligger dock en risk att slammet bidrar till ökad lakning av metallerna. Den komplexbundna formen av metaller är visserligen inte lika farlig som den fria jonen, men en totalökning av metaller i lakvattnet bör ändå tas på allvar eftersom metaller lätt kan byta skepnad när förhållanden i omgivningen ändras.

### **5.10 METODENS LÅNGSIKTIGHET**

Att utvärdera en metods långsiktighet är mycket svårt då det är omöjligt att förutspå hur förutsättningarna kommer ändras med tiden. Buffertkapaciteten kan utarmas, redoxsituationen förändras som ett led i ändrad markanvändning, eller det kan ske en sänkning av pH som följd av sur nederbörd.

Sett ur ett geologiskt perspektiv kommer alla metaller förr eller senare att lakas ut från varpen. I miljökemin brukar dock ett något kortare tidsperspektiv användas (10-250 år). Vid dimensionering av åtgärd vid fullskaleförsök är det således inte rimligt att dosera kalkmängden utifrån ”worst case” scenario som beskrivits ovan, särskilt inte som slammet har tillsatts för att förbruka syret i markvattnet och på så vis förhindra fortsatt oxidation av pyriten. En viktig aspekt är dock att kalken har en mycket snabbare upplösningshastighet än sulfidmineralets oxidationshastighet, vilket gör att tillsatt kalk förbrukas i snabbare tempo än vad aciditet tillkommer via vittringsprocesser. Den tillsatta mängden kalk bör därför egentligen vara tre gånger så stor för att kompensera skillnaderna i upplösningshastighet (Höglund m.fl., 2004). Efter det att mesakalken har löst upp sig är uppehållstiden för karbonatjonerna beroende av utfällningsjämvikter samt vattenflödet genom materialet. Förbrukningshastigheten kan således inte beräknas utifrån approximerade upplösningshastigheter, utan den måste simuleras utifrån utflödet av karbonatjoner kombinerat med upplösningsmekanismer, som sker vid ändrade förhållanden, för karbonatutfällningar såsom magnesit och rhodocrosit.

I ett försök att approximera hur länge tillsatsen av mesakalk skulle räcka, testades antagandet att kalciummängden som kom ut från kolonnen enbart härstammade från mesan, samt att flödet ut ur kolonnen var detsamma som inflödet. Dessa två antaganden innebar att den tillsatta kalken skulle räcka i cirka 12 år. Denna livslängd på åtgärden kan dock troligen ses som ett minimumvärde eftersom en del av kalciummängden som kommer ut troligtvis även härstammar från upplösning av gips, samt på grund av att en stor del av karbonatjonerna, som frigjordes vid upplösning av mesan, fälldes ut i sekundära fällningar, vilka vid ett senare tillfälle kan lösas upp och buffra systemet ytterligare.

En viktig aspekt vid bedömning av åtgärdens livslängd är, som tidigare nämnts, kunskap om de sekundära faser som metallerna bildar vid kemisk behandling (Nordstrom & Alpers, 1999). Beroende på vilken kristallstruktur de bildade mineralen får skiljer sig deras stabilitet åt. Även lättlösta amorfa ämnen kan uppvisa goda resultat gällande metallreduktion, men vid ett kraftigt regnoväder eller vårflood då stora vattenmassor sköljer genom materialet kan dessa fällningar lösas upp igen. Detta fenomen har observerats vid Hornträskgruvan i Lycksele där den reaktiva blandningen testades in situ. Efter den varma sommaren 2006, med sänkta grundvattennivåer till följd, följt av en höst med nederbördsmängder över det normala kunde en topp av utlakade metaller observeras innan halterna åter sjönk.

## **5.11 LÄMPLIG ÅTGÄRD VID LJUSNARSBERGSFÄLTET**

### **5.11.1 Avfallet - vems ansvar?**

Den uppskattade mängden gruvavfall i området är 120 000 m<sup>3</sup>, vilket motsvarar cirka 300 000 ton och är utspritt över en yta på uppskattningsvis 120 000 m<sup>2</sup>, varav mindre än 30 % är överväxt. Området är klassat i riskklass 1, enligt MIFO undersökning fas 2, och bedöms således utgöra en mycket stor risk för människors hälsa och den omgivande miljön. Däremot anses skyddsvärdet vara litet. Efterbehandlingsarbetet av avfallet försvåras av att området klassas som fast fornlämning och således skyddas av kulturminneslagen (Ullvin, pers. komm.). Enligt 2 kap 6 § får man inte utan tillstånd rubba, ta bort, gräva ut, täcka över eller genom bebyggelse, plantering eller på annat sätt ändra eller skada en fast fornlämning.

För förorenade områden gäller bland annat kapitel tio i miljöbalken. Där står att den som förorsakat föroreningen är efterbehandlingsansvarig om föroreningen uppkommit efter 1 juli 1969, året då Sveriges miljöskyddslag infördes. Om verksamhetsutövaren inte kan spåras, eller inte längre existerar, blir den som äger fastigheten ansvarig om köpet skett efter den 1 januari 1999, vid införandet av miljöbalken. Är verksamheten avslutad före 1 juli 1969 står statliga medel för efterbehandlingskostnader.

Länsstyrelsen i Örebro län har genomfört en ansvarsutredning för att klargöra undersöknings- och efterbehandlingsansvar enligt 10 kap i miljöbalken (Länsstyrelsen, 2004). Enligt utredningen är Ljusnarsbergs kommun sedan 1993 ägare av fastigheten Riggards 1:1. Ägare innan dess var AB Nya Kopparbergs Bergslag, mellan åren 1898 till 1993. AB Nya

Kopparbergs Bergslag är ett helägt dotterbolag till Boliden Mineral AB, som i sin tur är ett dotterbolag till New Boliden AB. Boliden Mineral AB förvärvade troligtvis gruvan 1957 och bedrev verksamhet på platsen mellan 1960 och 1975 och var således ägare fram till dess gruvverksamheten avvecklades.

Gruvan har mellan 1981-1996, efter gruvbrytningens avvecklande, använts för värmeutvinning (Länsstyrelsen, 2004). Fjärrvärme har producerats genom att låta gruvvatten passera genom en värmepump. Under första året utnyttjades ett öppet system, vilket innebär att gruvvatten som pumpades upp passerade via värmepumpen och släpptes sedan ut till ytvattnet. 1982 genomförde man en ombyggnation och slöt systemet. Verksamheten bedrevs i Ljusnarsbergs Energi AB:s regi, vilka ägdes till hundra procent av Ljusnarsbergs kommun.

Länsstyrelsen fastslår att både New Boliden AB och Ljusnarsbergs kommun kan ha bidragit till föroreningen, om än i mycket begränsad omfattning, varmed ansvar för verksamhetsutövare kan krävas enligt 10 kap 2 § miljöbalken. Nuvarande fastighetsägare förvärvade fastigheten före den 1 januari och berörs därför inte av fastighetsägaransvar enligt 10 kap 3 § miljöbalken.

Länsstyrelsen bedömde vidare att den deponerade slaggen vid Ljusnarsbergsgruvorna är att betrakta som förvaring av ämnen som kan leda till förorening av mark och vatten, vilket innebär förvaring av avfall. Fastighetsägarna anses således vara utövare av miljöfarlig verksamhet enligt 9 kap 1 § miljöbalken. Ansvar vid förvaringsfall regleras även av 2 kap 3 och 7 §§ miljöbalken. Fastighetsägaren har i sådana fall ett preventivt ansvar så länge marken finns i hans ägo, oavsett när den aktiva verksamheten bedrevs och när han köpte marken. Fastighetsägare kan även ha ett efterbehandlings ansvar för de föroreningar som förvaringen orsakat under den tid som markägaren har haft rådighet över avfallet. Krav enligt 10 kap 2 § kan således riktas mot både nuvarande och tidigare fastighetsägare.

Då undersökningen, som fastställde att förvaringen vid Ljusnarsbergs gruvor givit upphov till förorening som kan medföra skada, utfördes så sent som 2003 kan tidigare fastighetsägare inte ställas inför ett efterbehandlingsansvar i detta fall. Tidigare fastighetsägare omfattas även av reglerna om solidariskt ansvar enligt 10 kap 6 § och omfattningen på ansvaret bedöms enligt 10 kap 4 §.

Utifrån omfattningen på Bolidens och Ljusnarsbergs kommuns verksamheter, samt att nuvarande fastighetsägare inte har haft någon befattning med avfallet eller utfört några åtgärder som kan påverka föroreningarnas spridning, bedömer länsstyrelsen att varken verksamhetsutövare eller fastighetsägare kan vara betalningsskyldiga gällande Ljusnarsbergsfältet.

### **5.11.2 Lämplig teknik**

Det finns efterbehandlingstekniker som är väl beprövade för modernt gruvavfall, såsom vattentäckning och övertäckning, men som är direkt olämpliga för historiskt gruvavfall. Dessa tekniker kan leda till ökat metalläckage på grund av upplösning av sekundära järnmineral samt autokatalytisk vittring av avfallet med trevärt järn. Studier i Bersbo i Östergötland har indikerat detta problem, 15 år efter täckning verkar autokatalytisk vittring med trevärt järn fortfarande ske (Bäckström & Johansson, 2003). Att Ljusnarsbergfältet klassas som kulturminne innebär ännu fler restriktioner i val av efterbehandlingsmetod.

De alternativ som tycks vara lämpliga i Ljusnarsberg är någon form av reaktivt material som antingen injiceras i högarna alternativt utnyttjas i reaktiva barriärer för att behandla det metallhaltiga lakvatten som uppkommer via varphögarna.

Den uppskattade mängden avfall i Ljusnarsberg är 300000 ton. Att applicera metoden med mesakalk och avloppsslam skulle kräva 22000 ton mesakalk och 9,4 ton avloppsslam, enligt de antaganden som gjorts i denna rapport. En lastbil med släp tar cirka 30 ton vilket innebär att det skulle krävas drygt 730 transporter för att förflytta erforderligt material.

Både mesakalk och avloppsslam är restprodukter som bör återanvändas på lämpligt sätt i stället för att läggas på deponi. Tekniken borde vara ett ganska ekonomiskt alternativ eftersom reningsverken respektive pappersbruken betalar för att bli av med produkterna. Ragn-Sells i Stockholm tar hand om 250000 ton avloppsslam per år, vilket reningsverken betalar i snitt 320 kr/ton för (Tengsved, pers. komm.). Slammet hämtas då direkt vid reningsverken. När det gäller mesakalk så tar Ragnsells hand om 5000-10000 ton per år, även om mer finns att tillgå. Generellt betalar pappersbruken cirka 150 kr/ton. Priset på mesa varierar dock med kvaliteten, d.v.s. föroreningshalten hos mesakalken, samt tillgången på jordbruksmark i närheten av bruken där produkten bildas. Om mesan är tillräckligt ren för att användas till jordbruksmark samt att det finns någon mottagare i närheten betalar inte pappersbruken någonting för att bli av med mesan. För att stabilisera gruvavfall behöver dock inte mesan vara av det renaste slaget. Det största problemet med att använda restmaterial är att få tillstånd hos miljödomstolen för att få sprida ut materialet i naturen (Axelsson, pers. komm.).

Ett alternativ, eller snarare komplement, till traditionella efterbehandlingsmetoder är omanrikning d.v.s. att satsa pengar på att utvinna de restmetaller som finns i materialet. För även om det inte direkt kan ses som lönsamt så kan det räknas som en efterbehandlingsmetod, som enligt lag ändå måste genomföras, och som bonus erhålles då även användbart material. Huruvida denna metod är lagmässigt genomförbar i Ljusnarsberg med sina K-märkta högar är inte utrett i detta projekt.

## 6 *SLUTSATSER*

Från den genomförda studien kan följande slutsatser dras:

- Pågående vittring av varpen gick, i förstudien, endast att påvisa i den grövre fraktionen. Järnhalterna i huvudstudien tyder dock på att vittring pågår även i den finare fraktionen. Varpen från Ljusnarsberg lakas lätt på stora mängder metaller i obehandlat skick.
- Den reaktiva blandningen av mesakalk och avloppsslam kan förhindra uppkomst av surt lakvatten och metalläckage. Metodens långsiktighet är dock okänd.
- Om pH är högre än neutralt minskar metallernas mobilitet vid tillsats av organiskt material. Vid låga pH värden får dock metallerna en ökad mobilitet av tillsatt slam. Ökningen vid låga pH-värden bör ses som en varning eftersom kalkens uthållighet är okänd.
- Risken för latent aciditet bör vara låg då alkaliniteten dels är väldigt hög (>1000 mg/l  $\text{HCO}_3^-$ ) och dels uppvisar en svagt positiv trend i den behandlade kolonnen. Som jämförelse kan nämnas att mycket väl buffrade naturvatten ligger 2-3 gånger lägre i alkalinitet än vad lakvattnet från den behandlade kolonnen uppvisade.

## 7 VIDARE STUDIER

- *Massbalansmodellering* – hur länge räcker åtgärden?
- *Appliceringsmetod* – hur bör den reaktiva blandningen tillsättas, via injicering, diken eller annat alternativ. Vad är praktiskt genomförbart och ger bäst resultat?
- *Hydrologisk kartering* - vart tar det infiltrerade vattnet i Ljusnarsberg vägen?
- *Noggrann geokemisk modellering* – studera hur ändrad markanvändning eller surt regn påverkar metallernas förekomst. Utvärdera risken för förorenings-spridning till intilliggande recipienter med hjälp av spridningsmodeller.
- *Svavelisotopanalys*: En metod som kan användas för att få en uppfattning om huruvida återbildning av mineral sker. Enligt Jacks (pers. komm.) är detta något man sett tecken på sker i Hornträskgruvan, där samma metod som använts i detta projekt har testats in situ. Svavel har två stabila isotoper,  $^{32}\text{S}$  och  $^{34}\text{S}$ , som lämpar sig väl för studier av svavlets kretslopp (Gustafsson m.fl., 2003). Alla biologiska reaktioner, oxidation av sulfider eller sulfatreduktion, sker oftast med hjälp av  $^{32}\text{S}$ , vilket gör att den mindre vanliga isotopen  $^{34}\text{S}$  ökar i andel. Om  $^{32}\text{S} / ^{34}\text{S}$ -kvoten minskar kan det tyda på sulfatreduktion, då sulfatreducerande bakterier föredrar att utnyttja  $^{32}\text{S}$  vid reduktion av sulfat (pers. kom., Jacks).

## 8 REFERENSER

### 8.1 TRYCKTA REFERENSER

- Andrews, J.E., Brimblecombe, P., Jickells, T.D, Liss, P.S. 1996. *An introduction to Environmental Chemistry*. Blackwell Science Ltd. ISBN 0-632-03854-3.
- Appelo, C.A.J & Postma, D. 1994. *Geochemistry, groundwater and pollution*. A.A. Balkema, Rotterdam.
- Back, P-E. 2001. Hur mäter man redoxpotentialen praktiskt och varför blir det inte rätt? How to measure the redox potential and why it often fails. *Vatten* 57:153-160. Lund 2001.
- Blowes, D.W., Ptack C.J. 1994. *Acid-neutralization mechanisms in inactive mine tailings*. In: Jambor J.L., Blowes, D.W. (eds). Short course handbook on environmental geochemistry of sulphide mine wastes. Mineralogical Association of Canada, Waterloo, Ontario, pp271-291.
- Bäckström, M. & Johansson, I. 2003. Översiktlig geokemisk undersökning (MIFO fas 2) av gruvavfall vid Ljusnarsbergsfältet, Kopparberg, Ljusnarsbergs kommun. Forskningscentrum Människa-Teknik-Miljö, Örebro Universitet.
- Bäckström, M. & Johansson, I. 2004. *Askor och rötslam som täckskikt för gruvavfall. Fördelar och/eller risker med att använda aska och slam som täckskikt vid gruvavfall*. Forskningscentrum Människa teknik och miljö, Örebro Universitet. Q4-146 Värmeforsk. ISSN 0282-3772
- Canfield, E. D., Raiswell, R., Westrich, T. J., Reaves, M. C., Berner, A. R. 1985. The use of chromium reduction in the analysis of reduced inorganic sulphur in sediments and shales. *Chemical Geology*, 54 (1986)149-155.
- Carlborg, H. 1934. *Ljusnarsbergs malmtrakt i Örebro län*. Almqvist & Wiksells Boktryckeri, Uppsala.
- Collin, M. & Rasmuson, A. 1988. A comparison of gas diffusivity models for unsaturated porous media. *Soil Science Society of America Journal*, Vol 52: 1559-1565.
- Comet, B. 1992. Ljusnarsbergsfältet (nr 133). Register över gruvor och nyttostensbrott i Örebro län. Länsstyrelsen i Örebro län.
- Drever I. James. 1988. *The geochemistry of natural waters*. 2<sup>nd</sup> ed. Prentice Hall, Inc. Englewood Cliffs. New Jersey 07632.
- Elliot, L.C.M., Liu, L. & Stogran, S.W. 1997. *Organic cover materials for tailings: Do they meet the requirements of an effective long term cover?* In: Proceedings of the 4<sup>th</sup> International Conference on Acid Rock Drainage, Vancouver B.C, Canada, May 31- June 6, 1997. Volume II, pp. 811-824.
- Evangelou, V.P. & Zhang, Y.L. 1995. A review: Pyrite oxidation mechanisms and acid drainage prevention. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 25: 141-199.
- Evans K.A. & Banwart S.A. 2005. Rate controls on the chemical weathering of natural polymineralic material. I. Dissolution behaviour of polymineralic assemblage determined using batch and unsaturated column experiments. *Applied Geochemistry* 21(2006) 352-376

- Friis, H. 2000. *Karaktärisering med fuktkammarförsök av anrikningssand från magasin 1 och 1B, Kristineberg*. Examensarbete 200:074, Avdelningen för tillämpad geologi, Institutionen för Samhällsbyggnadsteknik, Luleå Tekniska Universitet.
- Fröberg, G. & Höglund, L.O. 2004. *MiMi Light – en populärvetenskaplig sammanfattning av MiMi-programmets forskning kring efterbehandling av gruvavfall*. MiMi Rapport 2004:8, MiMi Print, Luleå. ISBN 91-89350-41-3.
- GeoEnvix. 2006a. Saneringsåtgärder och förslag till kompletterande åtgärder vid Hornträskgruvan, Lycksele kommun. Rapport, Umeå 1 februari 2006.
- GeoEnvix. 2006b. Teknisk beskrivning av saneringsåtgärder 2006 vid Hornträskgruvan, Lycksele kommun. Umeå 31 maj 2006.
- Gleisner, M., Herbert, R., Salmon, S.U., Malmström, M.E. 2003. *Comparison of sulfide oxidation in unweathered pyritic mine tailings*. In: Proc. ICARD 2003, 6 Int. Conf on Acid Rock Drainage, Cairns, Australia, July 14-17, 2003, p. 1027-1030.
- Grip, H. & Rodhe, A. 1994. *Vattnets väg från regn till bäck*. Hallgren och Fallgren Studieförlag AB. ISBN 9173826539.
- Gustavsson, J.P., Jacks, G., Simonsson, M. & Nilsson, I. 2003. *Mark- och vattenkemi. Teori. Markvetenskap för W3, vt 2003*. Avdelningen för markkemi och jordmånslära, Institutionen för markvetenskap, SLU, Uppsala.
- Herbert, R.B., Malmström, M., Ebenå, G., Salomon, U., Ferrow, E., Fuchs, M. 2005. Quantification of Abiotic Reaction Rates in Mine Tailings: Evaluation of treatment methods for eliminating iron- and sulphur-oxidizing bacteria. *Environ. Sci. Technol.* 2005:39:770-777.
- Holmström, H. 1998. *Geochemical field and laboratory investigations of the sulphide tailings impoundments at Laver and Stekenjokk, Northern Sweden*. Licentiate thesis, Luleå Universitet.
- Holmström, H., Ljungberg, J., Öhlander, B. 1999. The role of carbonates for mitigation of metal release from mining waste: Evidence from Humidity cells tests. *Environmental Geology* 37:267-280.
- Höglund, L.O & Herbert, R. 2004. *Mimi – Performance Assessment Main Report*. Mimi 2003:3, Mimi Print, Luleå. ISBN 91-89350-27-8.
- Instruction manual. 2003. Ag/AgCl. Orion Platinum Redox Electrode. Thermo Electron Corporation.
- Jonasson, S., von Brömssen, M., Gunnemyr, L. & Lindstrand, O. 2006. *Föroreningstransport med grundvatten*. Modelleringshandledning. Naturvårdsverket. Submitted.
- Jonsson, E. 1999. *Retention av tungmetaller i mark - Försök med lakvatten från avloppsdeponin Högbytorp*. SLU, Institutionen för markvetenskap, avd. för marklära och ekokemi. ISSN 1102-1381.
- Karthe, S., Szargan, R., Suoninen, E. 1993. Oxidation of pyrite surfaces: a photoelectron spectroscopic study. *Appl Surface Sci* 72:157-170.
- Länsstyrelsen. 2004. Ansvarsutredning för Ljusnarsbergsgruvorna. Ljusnarsbergs kommun, Länsstyrelsen Örebro län.



- Magnusson, N.H. & Lundqvist, G. 1932. Beskrivning till kartbladet Nya kopparberget. SGU Ser Aa No 175.
- Malmström, E.M, Gleisner, M., Herbert, R. 2005. Element discharge from pyretic mine tailings at limited oxygen availability in column experiments. *Applied Geochemistry* 21 (2006) 184-202.
- McBride, M.B. 1994. *Environmental Chemistry of Soils*. Oxford University Press Inc., USA.
- Moses, C.O. & Herman, J.S. 1990. Pyrite oxidation at circumneutral pH. *Geochimica Cosmochimica Acta* 55:471-482.
- Naturvårdsverket. 1987. *Capillary barriers in cover for mine tailings dumps. SNV Report 3307.*, Swedish Environmental Protection Agency, Stockholm, Sweden.
- Naturvårdsverket. 1993. *Gruvavfall från sulfidmalmsbrytning, metaller och surt vatten på drift*. Rapport 4202.
- Naturvårdsverket. 1998. *Gruvavfall – miljöeffekter och behov av åtgärder*. Rapport 4948.
- Naturvårdsverket. 2006d. *Metallers mobilitet i mark*. Rapport 5536. Kunskapsprogrammet Hållbar Sanering.
- Naturvårdsverket. 2006e. *Lakteter för riskbedömning av förorenade områden. Underlagsrapport*. Rapport 5535. Kunskapsprogrammet Hållbar Sanering.
- Nicholson, R.V., Gillham, R.W., Reardon E.J. 1990. Pyrite oxidation in carbonate buffered solution: 2 Rate control by oxide coatings. *Geochimica Cosmochimica Acta* 54:395-402.
- Nordbäck, J., Wahlström, M., Laerke Jensen, D. 2004. *Användning av extraktionstester för undersökning av metaller i förorenad jord*. Statens Geotekniska Institut. Varia 545. Linköping.
- Nordstrom, D.K. 1982. Aqueous Pyrite Oxidation and the Consequent Formation of Secondary Iron Minerals. I: *Acid Sulfate Weathering*, s 37-56. Soil Science Society of American, Madison, WI.
- Nordstrom, K.D, Alpers C.N. 1999. Geochemistry of Acid Mine Waters. *The environmental geochemistry of mineral deposits. Part A: Processes, techniques and health issues*. Society of Economic Geologists. Reviews in economic geology. Volume 6A, pp. 133-160. ISBN 1-887483-50-0. ISSN 0741-0123.
- Smith, K.S. 1999 Metal sorption on mineral surfaces: An overview with examples relating to mineral deposits. *The environmental geochemistry of mineral deposits. Part A: Processes, techniques and health issues*. Society of Economic Geologists. Reviews in economic geology. Volume 6A, pp. 161-182. ISBN 1-887483-50-0. ISSN 0741-0123.

## 8.2 INTERNET REFERENSER

- Europaparlamentet, 2007-02-20. Hantering av avfall från utvinningsindustrin.  
<http://www.europarl.europa.eu/sides/getDoc.do?pubRef=-//EP//TEXT+CRE+20050905+ITEM-019+DOC+XML+V0//SV>
- Geoveta. Ord- och begreppsförklaringar inom geovetenskap. 2006-10-26.  
<http://www.geoveta.se/ordlista.shtm>
- Mistra, 2007-02-20. Mimi – åtgärder mot miljöproblem från gruvavfall.  
<http://www.mistra.org/mistra/forskningresultat/forskningsprogram/avslutadeprogram/mimi/atgardermotmiljoproblemfrangruvavfall.4.1a01f911006c9df6dc800019361.html>
- Naturvårdsverket. 2006a. Redoxförhållande i grundvatten.

<http://www.naturvardsverket.se/index.php3?main=/dokument/lagar/bedgrund/grv/grvdok/grvred.html>

Naturvårdsverket. 2006b. Siffror om avfall - Avfall från gruvbrytning och metallframställning. 2006-10-17.

<http://www.naturvardsverket.se/index.php3?main=/dokument/lagar/bedgrund/grv/grvdok/grvred.html>

Naturvårdsverket. 2006c. Bedömningsgrunder för förorenade områden (MIFO). 2007-02-19.

<http://www.naturvardsverket.se/>

SGU, Sveriges Geologiska Undersökning. Bergverksstatistik 2005. 2006-10-17a.

[http://www.sgu.se/dokument/service\\_sgu\\_publ/perpubl\\_2006-2.pdf](http://www.sgu.se/dokument/service_sgu_publ/perpubl_2006-2.pdf)

SMHI. 2004. Vattenåret 2004. Faktablad nr 24. 2007-02-28

[http://www.smhi.se/sgn0102/n0205/faktablad\\_vattenaret\\_2004.pdf](http://www.smhi.se/sgn0102/n0205/faktablad_vattenaret_2004.pdf)

### **8.3 MUNTliga REFERENSER**

Apelqvist, Åsa, Analytica. Telefonsamtal. (Om L/S-kvoter)

Axelsson, Charlie, konsult, Golder Associates. Samtal.

Bäckström, Mattias, konsult, SWECO. Samtal.

Gustafsson, Jon Petter, docent, Kungliga Tekniska Högskolan. Telefonsamtal.

Herbert, Roger, docent, Uppsala Universitet. Regelbunden kontakt under examensarbetet.

Jenkins, Christina, Hydrogeolog, enheten Geomiljö, Ramböll, Stockholm. Samtal.

Jacks, Gunnar, professor, Kungliga Tekniska Högskolan. Samtal

Lidman, Eva, Analytica. E-postkorrespondens, 2006.

Tengsved, Anders, driftområdeschef, Ragnsells Avfallsbehandling AB. E-postkorrespondens, 2006.

Ullvin, Maria, arkeolog, Lässtyrelsen i Örebro kommun. Samtal.

## BILAGOR

### BILAGA 1: SULFIDOXIDATION & SYRANEUTRALISERANDE REAKTIONER

Tabell A. Stökiometriska reaktioner på sulfidoxidation och syraneutraliserande reaktioner

---

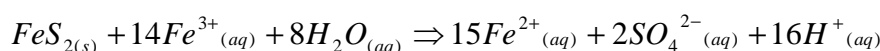
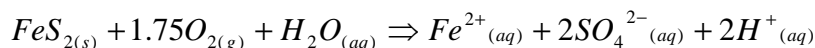
Mineral

Reaktionsformel

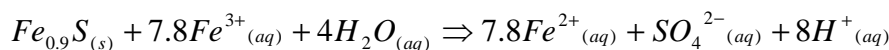
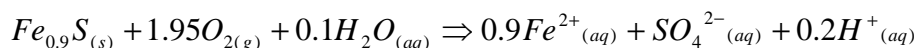
---

*Protonproducerande och metallfrigörande reaktioner<sup>a</sup>*

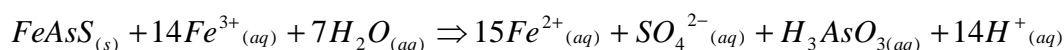
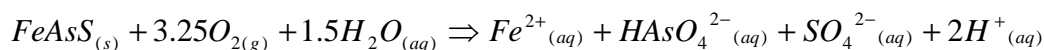
Pyrit



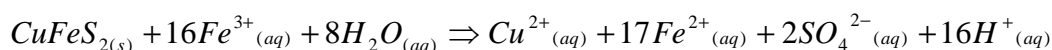
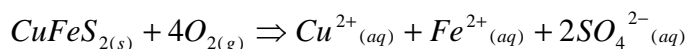
Magnetkis (pyrrhotite)



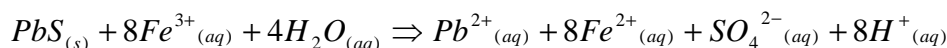
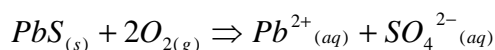
Arsenopyrit



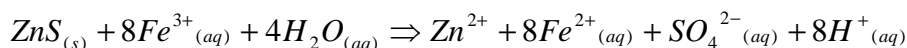
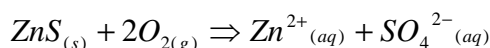
Kopparkis (chalcopyrite)



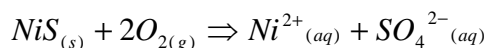
Blyglans (galena)



Zinkblände (sphalerite)



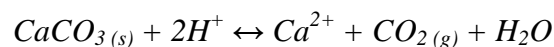
Nickelkis



*Protonkonsumerande reaktioner<sup>b</sup>*

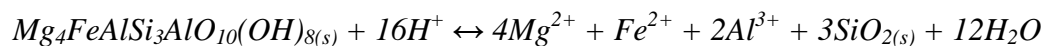
**Karbonater**

Kalcit



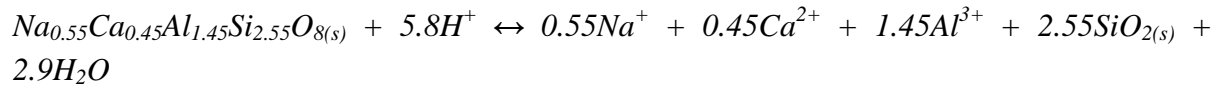
**Silikater**

Klorit

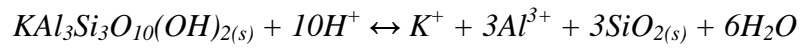


---

Plagioklas

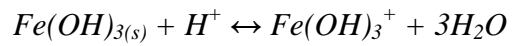
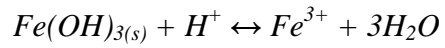


Muskovit

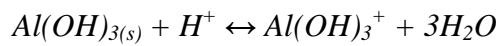


**Hydroxider**

Ferrihydrit<sup>b,c</sup>



Aluminiumhydroxid<sup>c</sup>



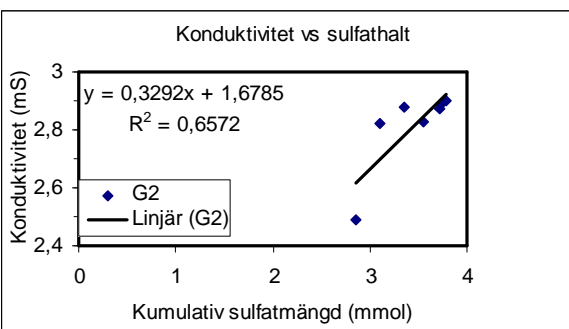
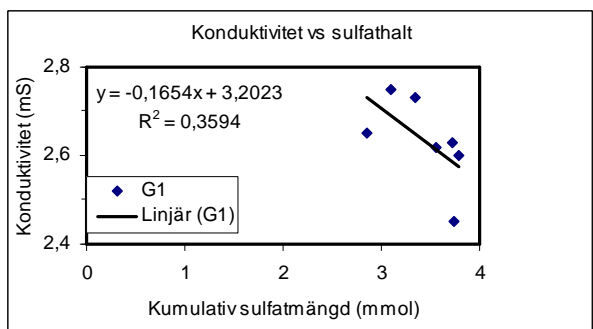
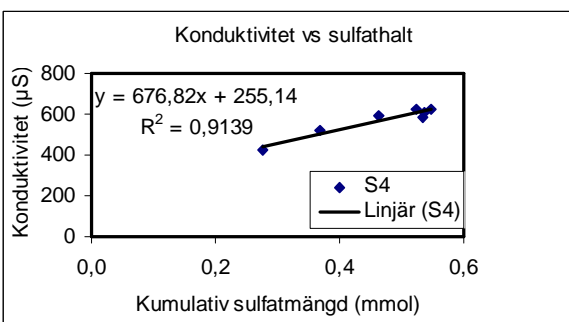
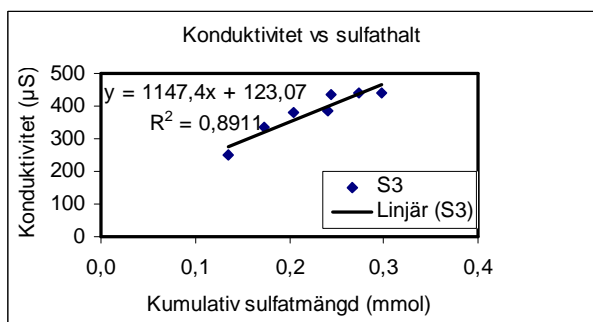
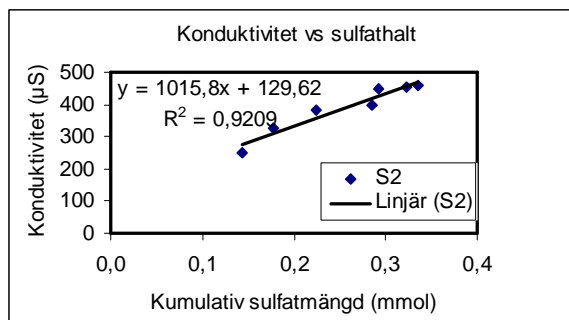
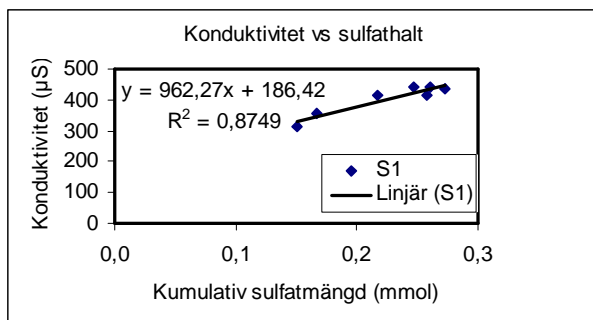
---

<sup>a</sup>Malmström m.fl. (2006)

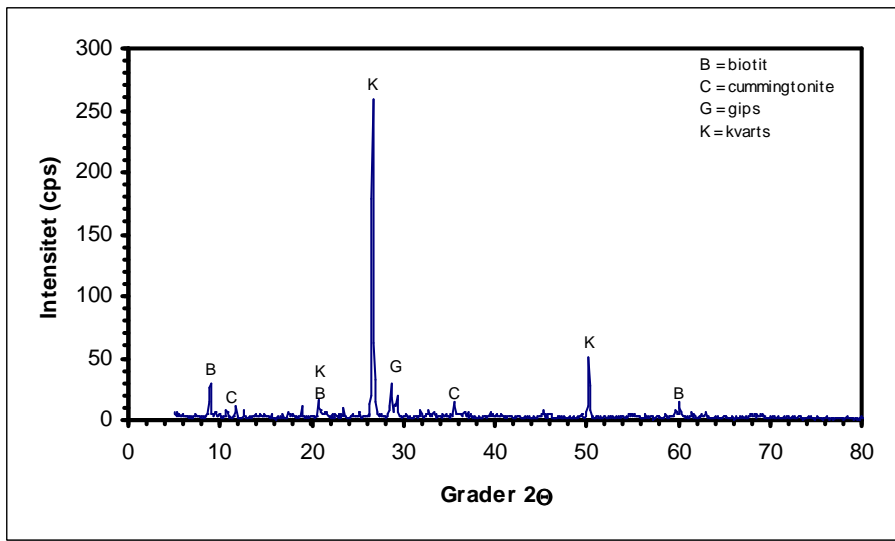
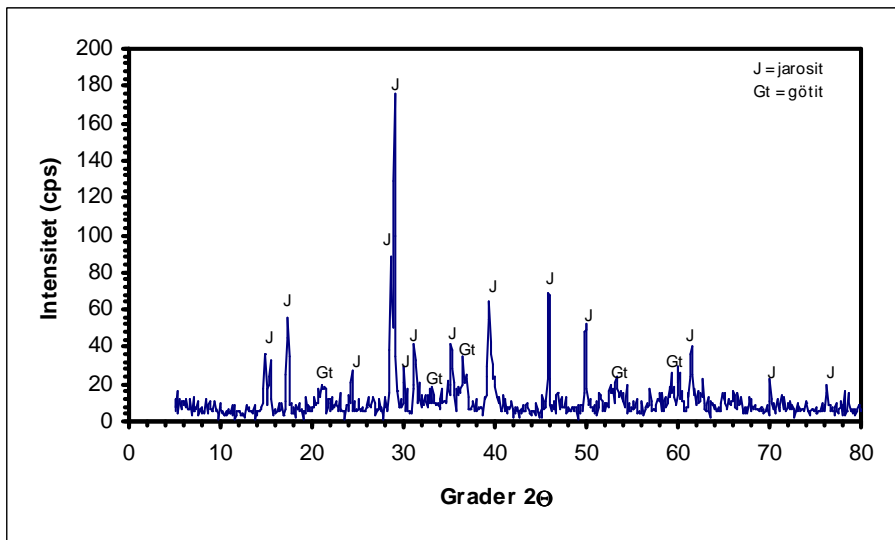
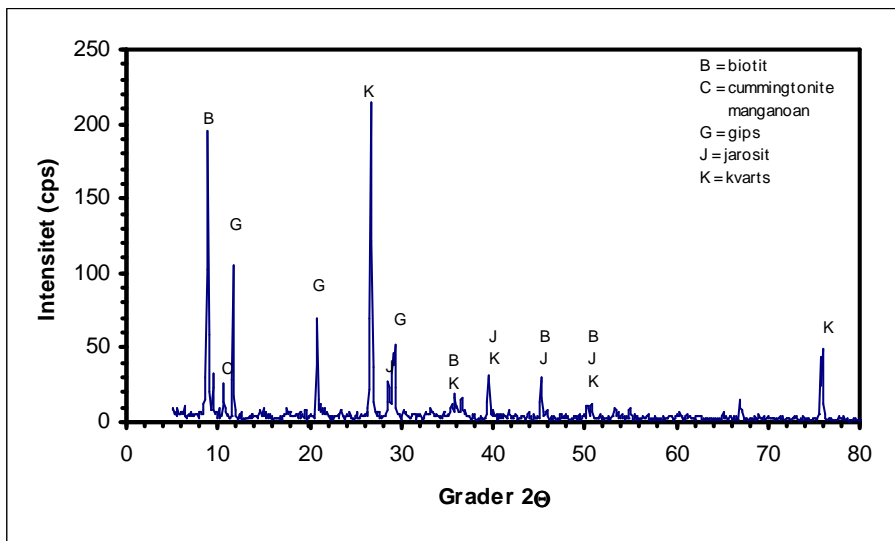
<sup>b</sup>Gleisner m.fl. (2003)

<sup>c</sup>Höglund m.fl. (2004)

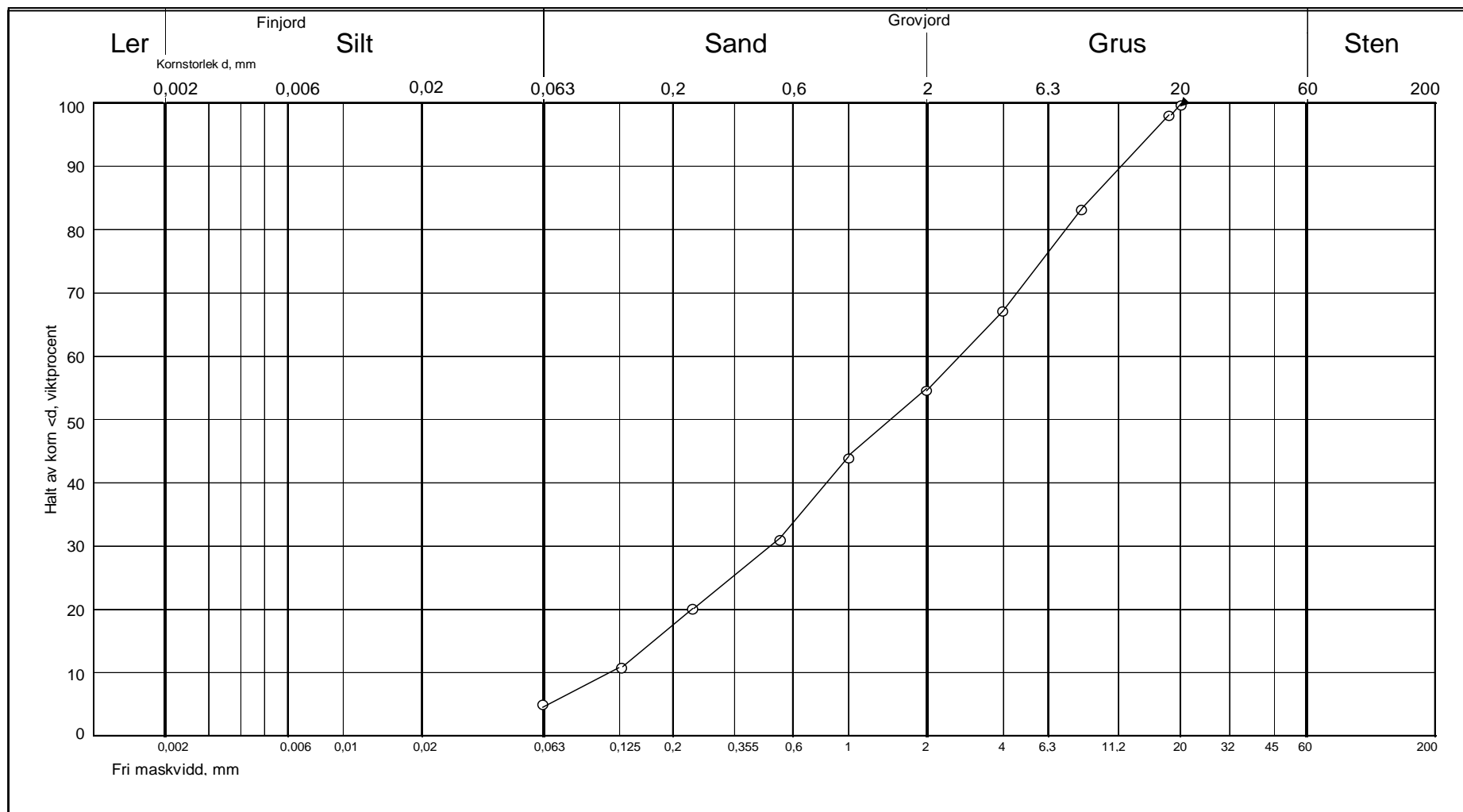
**BILAGA 2: KONDUKTIVITET SOM FUNKTION AV SULFATHALTER**



**BILAGA 3: RÖNTGENDIFFRAKTOGRAM**



**BILAGA 4: KORNSTORLEKSFÖRDELNINGSDIAGRAM**



**BILAGA 5: METALLSPECIER I KOLONNFÖRSÖKET**

**Tabell B1.** Förteckning över de vanligast förekommande specierna i referenskolonnen, FA-Me<sup>n+</sup> står för ett fulvosyrakomplex

| <b>Al</b>  | <b>Cu</b>                                       | <b>Zn</b>                                       | <b>Cd</b>                                       | <b>Pb</b>                                       |
|--|---|---|---|---|
| AlSO <sub>4</sub> <sup>+</sup>                   | Cu <sup>+2</sup>                                | Zn <sup>+2</sup>                                | Cd <sup>+2</sup>                                | PbSO <sub>4</sub> (aq)                          |
| Al(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <sup>-</sup>   | CuSO <sub>4</sub> (aq)                          | ZnSO <sub>4</sub> (aq)                          | CdSO <sub>4</sub> (aq)                          | Pb <sup>+2</sup>                                |
| Al <sup>+3</sup>                                 |   | Zn(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <sup>-2</sup> | Cd(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <sup>-2</sup> | Pb(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <sup>-2</sup> |
| <b>Ca</b>  | <b>K</b>  | <b>Na</b>                                       | <b>Mg</b>                                       | <b>Mn</b>                                       |
| Ca <sup>+2</sup>                                 | K <sup>+1</sup>                                 | Na <sup>+1</sup>                                | Mg <sup>+2</sup>                                | Mn <sup>+2</sup>                                |
| CaSO <sub>4</sub> (aq)                           | KSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>                   | NaSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>                  | MgSO <sub>4</sub> (aq)                          | MnSO <sub>4</sub> (aq)                          |
| <b>Fe</b>  | <b>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>              |   |   |   |
| Fe <sup>+2</sup>                                 | SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>                   |   |   |   |
| FeSO <sub>4</sub> (aq)                           | Al(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <sup>-</sup>  |   |   |   |
| FeSO <sub>4</sub> <sup>+**</sup>                 | AlSO <sub>4</sub> <sup>+</sup>                  |   |   |   |
| FA1-Fe(III)**                                    | MgSO <sub>4</sub> (aq)                          |   |   |   |
| Fe(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <sup>-**</sup> | ZnSO <sub>4</sub> (aq)                          |   |   |   |
|  | Zn(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <sup>-2</sup> |   |   |   |
|  | CaSO <sub>4</sub> (aq)                          |   |   |   |
|  | CuSO <sub>4</sub> (aq)                          |   |   |   |
|  | FeSO <sub>4</sub> (aq)                          |   |   |   |

**Tabell B2.** Förteckning över de vanligast förekommande specierna i testkolonnen, FA-Me<sup>n+</sup> står för ett fulvosyrakomplex

| <b>Al</b>   | <b>Cu</b>                     | <b>Zn</b>                                       | <b>Mg</b>                       | <b>Mn</b>                          |
|---|-------------------------------|---|---------------------------------|------------------------------------|
| Al(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup>                                | FA2-Cu                        | Zn <sup>+2</sup>                                | Mg <sup>+2</sup>                | Mn <sup>+2</sup>                   |
| FA2-Al  | FA1-Cu                        | ZnSO <sub>4</sub> (aq)                          | MgSO <sub>4</sub> (aq)          | MnSO <sub>4</sub> (aq)             |
| Al(OH) <sub>3</sub> (aq)  | CuCO <sub>3</sub> (aq)        | ZnCO <sub>3</sub> (aq)                          | MgHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup> | MnCO <sub>3</sub> (aq)             |
| Al(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup>                                | Cu <sup>+2</sup>              | ZnHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup>                 |                                 | FA1-Mn                             |
| Al <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> <sup>+2</sup> | CuSO <sub>4</sub> (aq)        | Zn(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <sup>-2</sup> |                                 | MnHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup>    |
| Al(OH) <sub>2</sub> <sup>+</sup>                                |                               |   |                                 |                                    |
| <b>Ca</b>   | <b>K</b>                      | <b>Na</b>                                       | <b>Fe</b>                       | <b>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b> |
| Ca <sup>+2</sup>  | K <sup>+1</sup>               | Na <sup>+1</sup>                                | FA1-Fe(II)                      | SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>      |
| CaSO <sub>4</sub> (aq)  | KSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> | NaSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>                  | FA2-Fe(III)                     | CaSO <sub>4</sub> (aq)             |
| CaHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup>                                 |                               |   | Fe <sup>+2</sup>                | MgSO <sub>4</sub> (aq)             |
|   |                               |   | FeSO <sub>4</sub> (aq)          |                                    |
|   |                               |   | FeHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup> |                                    |
|   |                               |   | FA1-Fe(III)                     |                                    |
| <b>PO<sub>4</sub><sup>3-</sup></b>                              |                               |   |                                 |                                    |
| MgHPO <sub>4</sub> (aq)   |                               |   |                                 |                                    |
| HPO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>                                  |                               |   |                                 |                                    |
| CaHPO <sub>4</sub> (aq)   |                               |   |                                 |                                    |
| H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>                     |                               |   |                                 |                                    |
| FeHPO <sub>4</sub> (aq)   |                               |   |                                 |                                    |
| FeH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>+</sup>                   |                               |   |                                 |                                    |



**BILAGA 6: ANALYTICAS RESULTATRAPPORT FRÅN FASTFASANALYSEN**



**Rapport**

**L0617770**

1UCUT50RKIA

Sida 1 (2)

Projekt

Ramböll Sverige AB  
Linda Höckert

Registrerad 2006-12-15

Box 4205

Utfärdad 2006-12-29

102 65 Stockholm

2007-01-04

ANKOM

**Analys: MG1-SM**

| Er beteckning                    | Varp      |       |       |     |  |
|----------------------------------|-----------|-------|-------|-----|--|
| Labnummer                        | U10294510 |       |       |     |  |
| Parameter                        | Resultat  | Enhet | Metod | Utf |  |
| SiO <sub>2</sub> *               | 31.4      | %     | 1     | A   |  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> * | 2.54      | %     | 1     | A   |  |
| CaO*                             | 3.10      | %     | 1     | A   |  |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> * | 35.5      | %     | 1     | A   |  |
| K <sub>2</sub> O*                | 1.30      | %     | 1     | A   |  |
| MgO*                             | 6.45      | %     | 1     | A   |  |
| MnO*                             | 0.206     | %     | 1     | A   |  |
| Na <sub>2</sub> O*               | 0.362     | %     | 1     | A   |  |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> *  | 0.0470    | %     | 1     | A   |  |
| TiO <sub>2</sub> *               | 0.0436    | %     | 1     | A   |  |
| Summa*                           | 80.9      | %     | 1     | I   |  |
| LOI*                             | 11.3      | %     | 1     | I   |  |
| As*                              | <0.1      | mg/kg | 1     | S   |  |
| Ba*                              | 79.4      | mg/kg | 1     | A   |  |
| Be*                              | 5.02      | mg/kg | 1     | A   |  |
| Cd*                              | 12.6      | mg/kg | 1     | S   |  |
| Co*                              | 5.29      | mg/kg | 1     | S   |  |
| Cr*                              | <10       | mg/kg | 1     | A   |  |
| Cu*                              | 2200      | mg/kg | 1     | A   |  |
| Hg*                              | 0.319     | mg/kg | 1     | S   |  |
| La*                              | 10.4      | mg/kg | 1     | A   |  |
| Mo*                              | 32.2      | mg/kg | 1     | A   |  |
| Nb*                              | 9.97      | mg/kg | 1     | A   |  |
| Ni*                              | 0.577     | mg/kg | 1     | S   |  |
| Pb*                              | 7710      | mg/kg | 1     | A   |  |
| S*                               | 26000     | mg/kg | 1     | A   |  |
| Sc*                              | 2.37      | mg/kg | 1     | A   |  |
| Sn*                              | <20       | mg/kg | 1     | A   |  |
| Sr*                              | 9.32      | mg/kg | 1     | A   |  |
| V*                               | 2.91      | mg/kg | 1     | A   |  |
| W*                               | <60       | mg/kg | 1     | A   |  |
| Y*                               | 31.7      | mg/kg | 1     | A   |  |
| Zn*                              | 4810      | mg/kg | 1     | A   |  |
| Zr*                              | 48.5      | mg/kg | 1     | A   |  |

Analytica AB  
Aurorum 10  
977 75 Luleå  
Sweden

Webb: www.analytica.se  
E-post: lulea@analytica.se  
Tel: + 46 920 28 99 00  
Fax: + 46 920 28 99 40

Malin Johansson  
Kemist

| Metod |  |
|-------|--|
| 1     | Vid analys av As, Cd, Cu, Co, Hg, Ni, Pb, B, Sb, Se och S gäller: Upplösning har skett i mikrovågsugn i slutna teflonbehållare med salpetersyra / vatten 1:1. För övriga grundämnen gäller : 0.125 g torkat prov smälts med 0.375 g LiBO <sub>2</sub> och upplöses i HNO <sub>3</sub> .<br><br>Analys har skett enligt EPA –metoder (modifierade) 200.7 (ICP-AES ) och 200.8 (ICP-MS). |

|   | Utf <sup>1</sup> |
|---|------------------|
| A | ICP-AES          |
| I | Man.Inm.         |
| S | ICP-SFMS         |

\* efter parameternamn indikerar icke ackrediterad analys.

Denna rapport får endast återges i sin helhet, om inte utfärdande laboratorium i förväg skriftligen godkänt annat. Resultaten gäller endast det identifierade, mottagna och provade materialet. Beträffande laboratoriets ansvar i samband med uppdrag, se aktuell produktkatalog eller vår webbplats [www.analytica.se](http://www.analytica.se)

## **BILAGA 7: METODBESKRIVNING AV FOTOSPEKTROMETISK MÄTNING AV SULFATHALT**

### **Rogers modifiering av sulfatanalysen:**

Utföres i 15 ml provrör:

1. Tillsätt 1 ml NaCl/HCl-lösning
2. Tillsätt 0.2 ml gummi arabicum-lösning
3. Tillsätt 10 ml prov. Halten vid analys bör ligga mellan 15-40 mg/l (5+5)
4. Tillsätt 0.03 g siktad Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.
5. Skaka mätkolvarna i 30 s tills alla kristallerna löst sig.
6. Forstsätt med tidtagning till 10 minuter.
6. Saka om provet tre gånger. Avläs absorbtion vid 450 nm i en 1 cm kuvett. 3 ml

Det är viktigt att skakningen och tiden blir lika för alla prover!

Lösningar:

- A. NaCl/HCL: 24 g NaCl i 80 ml dest. vatten. Tillsätt 2 ml konc. HCl och späd till 100 ml.
- B. Gummi arabicum-lösning: 0.5 g löses i 100 ml varmt dest vatten. Rör om tills allt löst sig.
- C. Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>: Saltet siktas. Fraktionen mellan 40-30 mesh används. (42 och 32 mesh finns i kurslaboratoriet)
- D. Standard lösning, 1000 mg/l SO<sub>4</sub>. Lös 0.183 g K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> i destillerat vatten i en 100 ml mätkolv, späd till 100 ml.

Absorbansmätningar på en Hitachi UV-vis spectrophotometer:

Följ instruktionerna på lathunden i labbet.

## ***BILAGA 8: KEMISKA & FYSIKALISKA BEGREPP OCH DEFINITIONER***

### ***Löst organiskt material (DOM/DOC)***

Allt naturligt vatten innehåller organiskt material (Drever, 1988). Detta material utgör en betydande roll i vittringsprocesser och vid transport av metaller. Lättaste sättet att mäta halten löst organiskt material är att mäta koncentrationen av löst organiskt kol (DOC), vilken mäts genom att omvandla materialet till CO<sub>2</sub> och mäta mängden som produceras. Organiskt material anses vara löst när det kan passera ett filter på 45 µm.

Organiskt material är uppbyggt av ett kolskelett med olika funktionella grupper (Drever, 1988). Den viktigaste funktionella gruppen är karboxylsyran, -COOH. Styrkan på syran bestäms utifrån dess dissociationskonstant pK<sub>a</sub>, vilken definieras som  $-\log_{10} K_a$ . pK<sub>a</sub> är numeriskt lika stor som pH när hälften av syran är dissocierad. Ju mindre pK<sub>a</sub> desto starkare är syran eftersom dissociation sker redan vid låga pH. De flesta karboxylsyror har ett pK<sub>a</sub> runt 4-5, vilket innebär att de oftast är fullständigt dissocierade i naturliga vatten.

En viktig egenskap hos den korresponderande anjonen till karboxylsyran, -COO<sup>-</sup>, är dess förmåga att komplexbinda metaller, framförallt övergångsmetaller och aluminium (Drever, 1988). Särskilt viktig är den komplexbildning där två intilliggande funktionella grupper på en molekyl tillsammans binder en metalljon och på så vis bildar ett kelat. Dessa komplex ökar markant lösligheten på den metall som komplexbinds. Lösligheten i vatten styrs dock av kolskelettets uppbyggnad och andelen polära funktionella grupper.

Fenoler, -OH-grupp fäst på en bensenring, kan också bilda starka komplex med metallkationer. Särskilt en fenolgrupp i kombination med en karboxylsyra är en väldigt effektiv kelator. Fenolgruppen bidrar även till ämnets hydrofila egenskaper.

Till sist bör aminer och aminosyror nämnas. Aminogruppen, -NH<sub>2</sub>, beter sig som ammoniak och kan acceptera en proton. En aminosyra kan både bete sig som en syra från -COOH gruppen och en bas från -NH<sub>2</sub> gruppen. I naturliga vatten förekommer de både som fria aminosyror och som komponent i humusämnen.

Den största delen av DOC i naturligt vatten är i form av humus- och fulvosyror. Då dessa utgör generella termer för en blandning av olika komponenter så är det omöjligt att identifiera enskilda element. Vid karakterisering av materialet brukar därför mätningar på egenskaper ske på materialet som helhet alternativt på olika fraktioner. Den enklaste fraktioneringen görs då enligt indelning av just humus- och fulvosyror, vilket enkelt kan göras utifrån deras skillnader på löslighet vid lågt pH. Humussyror blir lösligt först vid pH högre än två medan fulvosyror är lösliga vid alla pH.

Syrorna i de funktionella grupperna kan bestämmas genom titrering med en stark bas. Titreringskurvorna kan sen jämföras med referenskurvor för karboxylsyror, som har ett pK<sub>a</sub> runt 4, och fenoler som har pK<sub>a</sub> kring 10. På detta sätt kan antal gram per mängd organiskt

material bestämmas. I naturliga material brukar dock  $pK_a$ -värdet vara utspritt över ett större intervall och dessutom kan humus- och fulvosyror störa systemet och försvåra slutsatserna.

### **Humusämnen**

Humusämnen har en rad olika funktioner i marken (Gustafsson, 2004). De utgör förråd för växttillgängligt kväve, svavel och fosfor samtidigt som de fungerar som katjonbytare och komplexbildare. Vid närvaro av dessa visar markvatten ofta på ett skenbart katjonöverskott då humusämnenas negativa laddningar kan vara svåra att mäta. I många fall utgörs cirka 50-70 procent av markvattnets lösta organiska kol av kol i humusämnen. För att få en indikation om halten humusämnen brukar därför mängden löst organiskt kol (DOC) mätas, men tyvärr säger det ingenting om humusämnenas laddning.

Med hjälp av *Olivers ekvation* kan dock humusämnenas laddning (mängd organiska anjoner) uppskattas utifrån den uppmätta halten DOC (Gustafsson, 2004):

$$[R - COO^-] (\mu mol_c / l) = 8 \cdot DOC \cdot \frac{K_{org}}{[H^+] + K_{org}} \quad (27)$$

där DOC anges i mg/l och  $[H^+]$  anges i mol/l ( $mol_c/l = z \cdot mol/l$ ) och där

$$K_{org} = 10^{-(0.96+0.9 pH-0.039 pH^2)}$$

Viktigt att veta är dock att den framräknade halten organiska anjoner även innefattar de som är komplexbundna till exempelvis aluminium och därför borde ha en lägre negativ laddning (Gustafsson, 2004). Laddningsdensiteten hos humusämnena är också starkt pH beroende, vilket kan ses i formeln ovan. Ju högre pH desto större negativ laddning får de, då humussyror dissocierar redan vid relativt låga pH-värden (3-7).

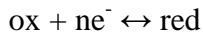
### **Redoxpotential (Eh)**

Redoxreaktioner innefattar både oxidations- och reduktionsprocesser, vilka innebär utbyte av elektroner. Då elektroner aldrig förekommer i fri form medför det att en kompletterande reaktion, som antingen tillhandahåller eller konsumerar elektroner, alltid måste ske.

Den elektriska potentialen för ett ämne återspeglar tendensen att vilja donera sina elektroner. Denna tendens representeras av aktiviteten  $a_e$ . Aktiviteten hos elektronerna motsvaras inte av en koncentration utan tendensen hos systemet att vilja tillhandahålla elektroner till en elektronacceptor. Riktningen på en reaktion beror således på vilket ämne som har högst elektronaktivitet. I en redoxcell mäter voltmätaren skillnad i potential, E, mellan elektroderna. Då en vätgaselektrod per definition har potentialen noll kan ett ämnes potential erhållas direkt vid mätningen. Denna potential, kallad  $E_H$ , är positiv om aktiviteten hos ämnet är mindre än

den hos vätgaselektroden. Aktiviteten kan uttryckas antingen i volt ( $E_H$ ), eller i enheter för elektron aktivitet ( $a_{e^-}$ ) eller  $pe$  ( $-\log_{10}a_{e^-}$ ).

Redoxpotentialen för det generella redoxparet:



kan beräknas enligt Nernst formel:

$$E_H = E_H^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\{\text{ox}\}}{\{\text{red}\}} \quad (28)$$

där  $R$  är den allmänna gaskonstanten ( $8,3143 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )

$T$  är den absoluta temperaturen ( $\text{K}$ )

$F$  är Faradays konstant ( $96\,487 \text{ J mol}^{-1} \text{ Volt}^{-1}$ )

$n$  är antalet elektroner

$E_H^0$  är det som kallas för standardelektrodpotential eller normalpotential och är definierad som den redoxpotential en redoxreaktion skulle ha om alla ingående specier var i sina standardtillstånd ( $25^\circ\text{C}$  och vanligt atmosfärstryck) och de ingående komponenterna har aktivitet 1.  $E_H^0$  är specifik för varje redoxpar och kan antingen slås upp i kemiska tabeller eller beräknas utifrån Gibbs fria energier.

Redoxpotentialen kan omvandlas till elektronaktivitet,  $pe = -\log\{e^-\}$ , enligt (Gustafsson m.fl., 2003):

$$pe = \frac{F}{2.3 \cdot R \cdot T} E_H^0 \quad (29)$$

Vid standardpotentialen  $E_H^0$  betecknas elektronaktiviteten  $pe^0$  (Gustafsson m.fl., 2003). Då  $E_H > E_H^0$  och oxidationsformen existerar innebär det att elektronaktiviteten är lägre än vid standardpotentialen  $pe < pe^0$ .  $pe^0$ -värdena anger den elektronaktivitet som minst måste råda för att reduktion av ämnet ska ske.

Vid höga  $pe$ -värden är syre den vanligaste elektronacceptorn, vilket reduceras till vatten vid närvaro av vätejoner (Gustafsson m.fl., 2003). När syret är förbrukat finns ett antal andra elektronacceptorer som tar vid. Vilken reaktion som träder in är beroende av pH. Fe-reduktion kan till exempel vara mycket pH beroende. Vilket element som är redoxbestämmande i den aktuella miljön kan avgöras med hjälp av att mäta redoxpotentialen. I måttligt reducerande miljöer är det ofta  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  systemet man mäter på.

De olika redoxparen kan samexistera i ett ganska brett pe-intervall, ty reaktionerna är långsamma och jämvikt råder således sällan (Gustafsson m.fl., 2003). Att jämviktslägen alls kan existera beror på att det finns mikroorganismer som katalyserar reaktionerna. De använder energin som frigörs vid reaktionen. Olika bakterietyper är specialiserad på olika typer av redoxreaktioner.

Redoxpotential är endast värt att mäta då redoxreaktionen sker snabbt, reversibelt och om elektroden endast reagerar med ett specifikt redoxpar. Om processen innefattar två eller fler redoxprocesser, som inte är i inbördes jämvikt, vilket är vanligt i naturliga vatten så kan  $E_H$  värdet inte kopplas till ett specifikt par.

I oxiderande vatten kan  $E_H$  värdet sällan kopplas till ett specifikt redoxpar och är således inte av särskilt stort värde för kvantitativa tolkningar av den naturliga miljön. I starkt reducerande miljö kan metoden dock vara av intresse. Innan eller under mätningen är det av största vikt att lösningen inte kommer i kontakt med luft.

### ***Braggs lag***

Vid mineralogiska undersökningar används röntgendiffraktometri, vars metod bygger på Braggs lag:

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

där  $n$  är ett heltal  
 $\lambda$  är våglängden på röntgenstrålningen  
 $d$  är avståndet mellan de atomära planerna i kristallen  
 $\theta$  är diffraktions vinkeln

