

Ljusnarsbergs kommun

LJUSNARSBERGSFÄLTET, BILAGA B

Ljusnarsbergsfältets kemi – mekanismer och framtida scenarier



Lager med vittrat respektive relativt opåverkat material i provgrop. De lutande lagren är ett resultat av att avfallet tippades i slänt.

Örebro 2008-11-30
SWECO Environment AB
Vatten & Miljö

Mattias Bäckström
David Ekholm
Per Evenhamre

Uppdragsnummer 1553328 000

SWECO Environment AB
VATTEN & MILJÖ
Grubbensgatan 6
702 25 Örebro
Telefon 019-16 81 00
Telefax 019-16 81 49

Uppdrag 1553328 000; mabc
p:\1533\ljusnarsberg\1553328_ljusnarsbergsfältet\19_original\bilag
a-b-kemi-081130.doc

Innehållsförteckning

1	Processer i gruvavfall	2
1.1	Allmänt	2
1.2	Vittringsprocesser	2
1.3	Neutraliserande processer	3
1.4	Fastläggande mekanismer	5
1.4.1	Utfällning	5
1.4.2	Medfällning och sorption	5
2	Gruvavfallets kemi	7
2.1	Totalhalter i fast material	7
2.2	Mineralogisk sammansättning	11
2.3	Metallernas rörlighet	12
2.3.1	Vittringsförluster	12
2.3.2	Lakningsegenskaper	14
2.4	Potentiell syrabildning	21
3	Vattenkemi	25
3.1	Kemisk sammansättning	25
3.2	Flödesvägar och samband mellan provpunkter	27
4	Prognos	30

Bilaga

B1. Rapport MTM, Bedömning av risk för metalläckage från gruvavfall vid Ljusnarsbergfältet, Kopparberg, vid förändrat pH och redox tillstånd

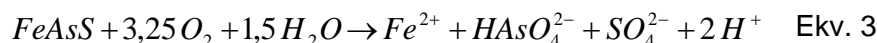
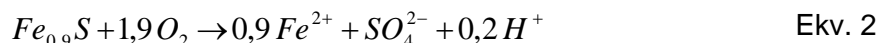
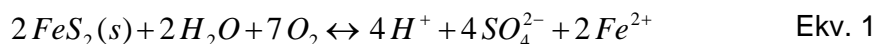
1 Processer i gruvavfall

1.1 Allmänt

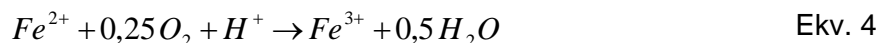
Metallsulfider är generellt stabila så länge de finns kvar i berggrunden. Vid gruvdrift bryts, krossas och anrikas sulfiderna vilket gör att kontaktytorna för vittring ökar. Dessutom kommer sulfidytorna i kontakt med luft och vatten, vilket gör att oxidationen (vittringen) av sulfiderna ökar markant. Det krävs ett oxidationsmedel (ofta luftens syre) för att vittringen ska fortgå och vatten för att metallerna ska kunna transporteras från vittringsytna.

1.2 Vittringsprocesser

De vanligast förekommande sulfiderna i malm är järnsulfiderna pyrit (svavelkis, FeS_2) och pyrrotit (magnetkis, FeS). Vid vittring av sulfiderna i närvaro av syre bildas primärt tvåvärt järn (Fe^{2+}), sulfat (SO_4^{2-}) och i förekommande fall protoner (H^+), vilket leder till utläckage av svavelsyra. Till de svavelsyrabildande sulfiderna hör bland annat pyrit (Ekv. 1), pyrrotit (Ekv. 2) och arsenikkis (Ekv. 3).



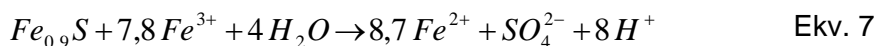
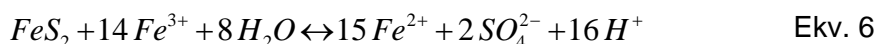
Till de processer som dock genererar störst mängd syra hör oxidation av tvåvärt järn (Ekv. 4) med efterföljande utfällning av järnoxyhydroxider (Ekv. 5). Denna latent aciditet brukar dock vanligen inte erhållas förrän lakvattnet tränger ut ur deponin och tillförs syre. Ekv. 4 brukar anses vara den kinetiskt begränsande reaktionen för pyritvittring men kan bli bakteriellt katalyserad av *Thiobacillus ferrooxidans* och *Ferrobacillus ferroxidans* med pH-optimum mellan 2 och 3,5 (Ledin och Pedersen, 1996).



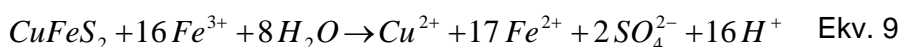
I äldre avfall där vittringen har pågått under tiotals eller kanske hundratals år sker ofta järnutfällningarna också i avfallet, vilket kan

noteras i form av röda eller gulaktiga utfällningar på ytan av avfallet eller i anslutande lakvattendiken. Beroende på lakvattnets kemiska sammansättning kommer de utfällda järnfaserna sannolikt bestå av ferrihydrit ($\text{Fe}(\text{OH})_3$), götit (FeOOH), jarosit ($(\text{K,Na,H})\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$), melanterit ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) eller schwertmannit ($\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_6\text{SO}_4$). Utfällning av jarosit sker under pH 2,5 medan schwertmanniten har sitt optimum mellan pH 2,8 och 3,2. Vid pH över 3,2 konkurreras sulfaten ut av hydroxidjonen. Samtliga fasta faser kommer genom omlagringar och avvattning slutligen bilda götit.

Bildning av trevärt järn i avfallet kan också leda till en ökad vittring av de kvarvarande sulfiderna med trevärt järn som oxidationsmedel istället för syre (se Ekv. 6 och 7 för oxidation av pyrit och pyrrotit i närvaro av trevärt järn). Problemet med dessa mekanismer är att de genererar mycket syra. Denna form av vittring kan också fortgå lång tid efter det att syre har försvunnit vid till exempel en efterbehandling. Studier i Bersbo, Östergötland, tyder på att även vid närmare 20 år efter täckningen sker vittring av det sulfidinnehållande avfallet driven av trevärt järn (Karlsson och Bäckström, 2003).



De andra metallsulfiderna (Ekv. 8, Ekv. 10 och Ekv. 11) producerar inte syra i någon högre grad om inte trevärt järn driver oxidationen (ex Ekv. 9) utan tillför bara metaller till lösningen.



1.3 Neutraliserande processer

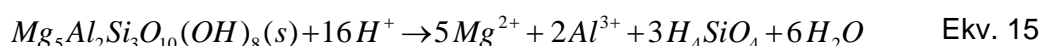
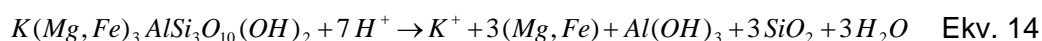
Buffrande mekanismer när det sura lakvattnet möter en neutral miljö består huvudsakligen av en serie mineralupplösnings- och utfällningsreaktioner som styr pH och därmed metallrörligheten (Jurjovec et al.,

2002). I första hand är det karbonatmineral såsom kalcit (CaCO_3), dolomit ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) och möjligen siderit (FeCO_3) som genom upplösning styr pH vilket vanligtvis ger ett lägsta pH runt 6. pH mellan 7 och 8 är inte ovanligt om jämvikt med kalcit förekommer. Kalcit kan beroende på rådande pH neutralisera en (*Ekv. 12* mellan pH 6 och 9) eller två protoner (*Ekv. 13* under pH 6). Karbonaterna reagerar fort och kan neutralisera syran så fort den bildas under vittringen.



När karbonatmineralen är förbrukade (sker om nettoneutraliseringspotentialen (NNP) är mindre än 0) domineras pH vanligen av järn- och aluminiumoxyhydroxider (till exempel ferrihydrit ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) och gibbsit ($\text{Al}(\text{OH})_3$) vilket gör att en pH-sänkning sker på ganska kort tid till runt pH 4 (Jurjovec et al., 2002). Aluminiumhydroxiderna buffrar generellt mellan pH 3,7-4,4 medan järnhydroxiderna buffrar mellan pH 3,3-3,7.

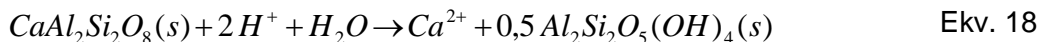
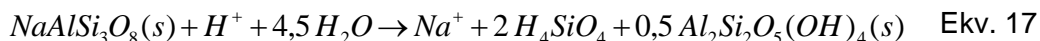
När även järn- och aluminiumoxyhydroxiderna är förbrukade kommer pH styras av silikatmineralerna (exempelvis olivin, biotit och klorit) vilket gör att pH hamnar under 2. Biotit och klorit neutraliserar syra enligt *Ekv. 14* respektive *Ekv. 15*.



Vittringen av exempelvis biotit sker dock ungefär sju tiopotenser och fyra tiopotenser långsammare än vad vittringen av kalcit respektive pyrrotit gör (Banwart och Malmström, 2001) vilket gör att buffringen från biotit inte räcker till vid höga vittringshastigheter. Silikatmineralerna kommer därmed spela en mycket liten roll i det initiala skedet av vittringen.

Andra silikatmineraler vittrar med utfällning av lermineraler (exempelvis kaolin) som följd. Exempel på dessa mineraler är kaliumfältspat (*Ekv. 16*), albit (*Ekv. 17*) och anortit (*Ekv. 18*).





Gemensamt för vittringen av silikatmineralerna är haltökningen av baskatjoner (natrium, kalium, kalcium och magnesium) och aluminium i lösningen.

1.4 Fastläggande mekanismer

De primära fastläggande mekanismerna för tungmetaller från vittrande gruvavfallsupplag är utfällning, medfällning och sorption.

1.4.1 Utfällning

Utfällning innebär att lösligheten för ett specifikt mineral eller salt överskrids varvid mineralet faller ut från lösningen och bildar en egen fast fas. Detta kräver dock tämligen höga halter av metaller men kan ske för olika sulfatmineraler (exempelvis $PbSO_4$ och $CuSO_4$). Utfällning av diskreta mineraler har dock tämligen marginell betydelse för kontroll av tungmetallhalterna i och runt vittrande gruvavfall. Däremot kommer utfällningar med bland annat trevärt järn (ferrihydrit, götit, jarosit och schwertmannit) ha betydelse genom att fungera som sänka för tungmetallerna genom medfällning och sorption (se nedan).

1.4.2 Medfällning och sorption

Vid utfällning av mineraler innehållande bland annat trevärt järn kan andra lösta metaller fällas med om utfällningen sker hastigt. Detta leder till att tungmetallerna inkorporeras i den bildade utfällningen och på så sätt lämnar lösningen. Dessutom är oxider, hydroxider och oxyhydroxider i vattenlösning täckta med hydroxylgrupper, $\equiv -OH$ (Stumm, 1987) vilket medför att ytans laddning kommer att påverkas av lösningens pH. Ytgrupperna kommer både kunna ta upp (Ekv. 19) och avge en proton (Ekv. 20) vilket gör den amfolytisk.

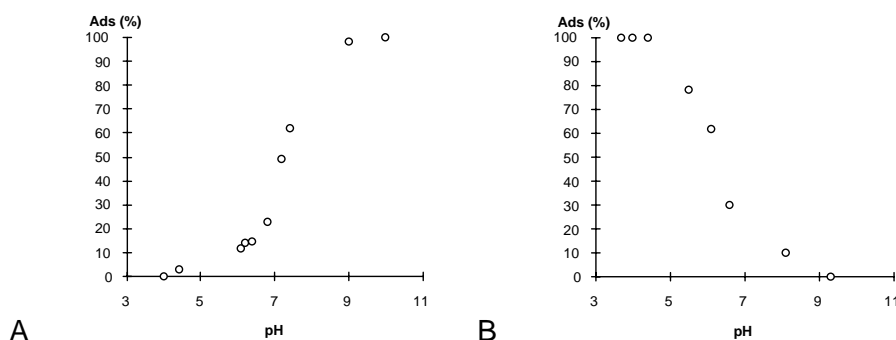


Ytans pH-beroende laddning kommer att medföra att anjoner och katjoner sorberas olika till ytan (Theis et al., 1988). Vid lågt pH

kommer ytan att vara positivt laddad och sorbera anjoner starkt (till exempel arsenat och sulfat) (Figur 1.1b) medan vid högt pH kommer ytan vara negativt laddad och därmed sorbera katjoner (exempelvis Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} och Cd^{2+}) starkt (Figur 1.1a).

Speciellt på järnoxhydroxider ökar sorptionen för katjoner från nära noll vid låga pH till nästan 100% vid högre pH ($pH > 7,5$).

Sammansättningen av lakvattnet kommer också påverka sorptionen av tungmetaller till oxyhydroxiderna. Bland annat påverkar halterna av naturligt organiskt material (Bäckström et al., 2003) och sulfat (Lövgren och Sjöberg, 1996; Håkansson, 1999). Sorption av tungmetaller till järnoxhydroxydytor är mycket viktiga för omfördelningen och kontroll av dess halter i vatten.



Figur 1.1: Illustration över sorption av en typisk katjon (a) och en typisk anjon (b) på götit som funktion av pH.

Då pH i det primära lakvattnet kan vara mycket lågt har kanske inte sorptionen någon större betydelse för katjonerna förrän en bit ner i recipienten där också det trevärda järnet har börjat falla ut i högre grad.

2 Gruvavfallets kemi

2.1 Totalhalter i fast material

I *Tabell 2.1* redovisas en statistisk sammanställning av metallhalter i samtliga prov på fast material.

Tabell 2.1. Statistisk sammanställning av metallhalter i morän (bakgrundshalt) samt i varpprov (n 125) exklusive prov på rödfärgsråvara (mg/kg TS).

	Morän	Varp					
	Medel	Min	Median	Medel	Max	75:e perc	95:e perc
As	0,83	<0,1	<0,1	0,37	12	0,20	1,3
Cd	0,06	<0,01	2,2	17	251	18	85
Co	2,0	0,90	7,5	17	481	15	48
Cr	9,1	0,05	3,0	5,4	46	4,9	28
Cu	30	245	2 440	3 254	21 800	3 715	9 698
Hg	<0,04	<0,04	0,053	0,11	1	0,14	0,36
Ni	3,3	0,15	0,84	1,2	12	1,4	3,0
Pb	9,4	6,9	420	3 022	70 800	2 200	13 160
V	18	0,62	2,6	4,5	34	4,5	18
Zn	24	41	1 500	7 543	105 000	7 000	39 450

Den stora skillnaden i medel- och medianhalter för bland annat bly och zink tyder på förekomst av diskreta korn till skillnad mot koppar som förekommer mer jämt fördelat.

I *Tabell 2.2* och *Tabell 2.3* återfinns motsvarande statistiska sammanställning uppdelat på ytliga prov respektive prov från provgröparna.

Som kan utläsas av *Tabell 2.2* och *Tabell 2.3* är medel- och medianhalterna av bl.a. bly, kadmium och zink högre i de ytliga varpproven än i proven som uttogs i provgröpar.

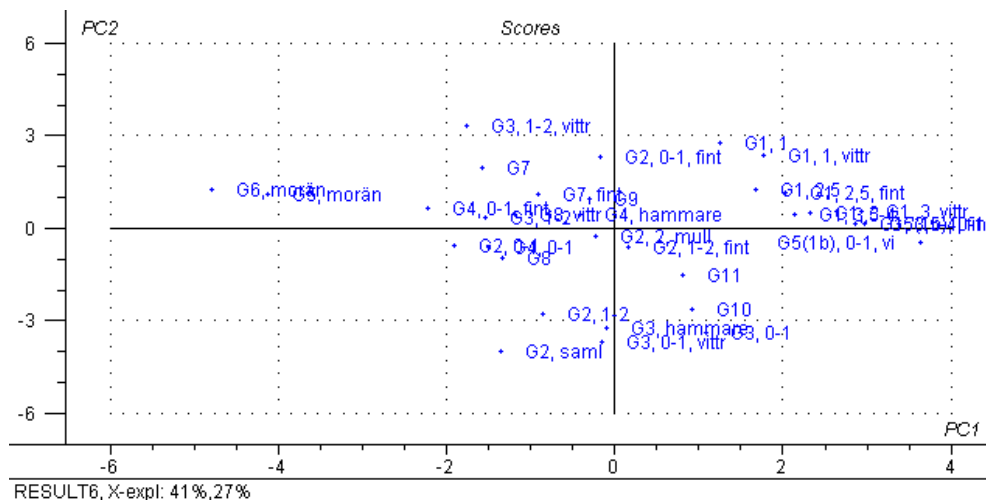
Tabell 2.2: Statistisk sammanställning över metallhalter i prov (n 75) från den ytliga varpkarteringen (mg/kg TS). Värden rapporterade under detektionsgräns (As, Cd och Hg) är inkluderade som detektionsgränsen.

	Min	Median	Medel	Max	75:e percentilen	95:e percentilen
As	0,10	0,10	0,21	1,29	0,16	0,72
Cd	0,02	5,60	25,2	251	33,1	108
Co	1,10	10,1	22,9	481	18,7	83,0
Cr	0,98	3,07	3,74	28,1	4,63	6,51
Cu	245	2 560	3 470	21 800	4 450	7 850
Hg	0,04	0,05	0,12	0,83	0,149	0,38
Ni	0,29	0,85	1,22	12,0	1,20	2,55
Pb	6,92	415	3 996	70 800	3 790	18 200
V	0,62	2,09	2,80	18,3	3,01	6,20
Zn	41,3	2 770	11 300	105 000	16 300	45 600

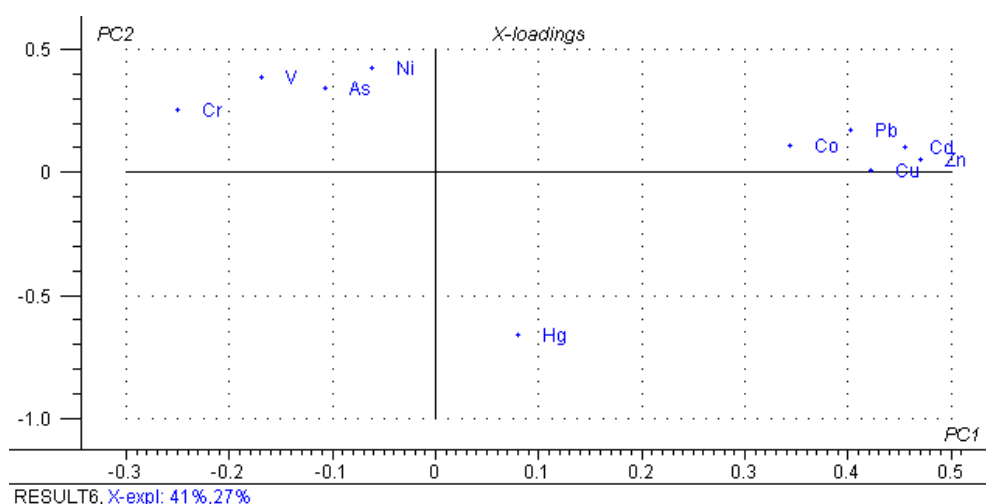
Tabell 2.3: Statistisk sammanställning över metallhalter i prov (n 30) från provgropar exklusive moränprover och den äldre rödfärgsråvaran (mg/kg TS). Värden rapporterade under detektionsgräns (Hg) är inkluderade som detektionsgränsen.

	Min	Median	Medel	Max	75:e perc.	95:e perc.	Morän (medel)
As	0,13	0,27	0,53	1,75	0,88	1,37	0,83
Cd	0,11	0,53	4,79	36,4	5,79	18,9	0,06
Co	1,68	6,70	11,2	44,9	13,3	35,7	2,04
Cr	1,69	5,26	12,1	45,8	20,1	35,4	9,06
Cu	508	2 450	3 590	12 000	3 870	9 910	29,6
Hg	0,04	0,04	0,07	0,29	0,07	0,21	0,04
Ni	0,40	1,10	1,22	3,14	1,53	2,39	3,29
Pb	13,0	153	537	3 040	681	2 190	9,43
V	1,08	6,54	9,63	34,2	16,1	23,3	18,3
Zn	152	426	1 950	15 500	2 150	6 800	23,6

För metallhalterna i prov från provgroparna (*Tabell 2.3*) har en principkomponentanalys (PCA) utförts. Utifrån principkomponentanalysen (*Figur 2.1 och 2.2*) är det tydligt att koppar, bly, zink, kadmium och kobolt återfinns tillsammans och härrör från den brutna malmen. Dessa metaller återfinns längst till höger i loadingploten (*Figur 2.2*) medan moränproverna återfinns längst till vänster i scoreploten (*Figur 2.1*).



Figur 2.1: Scoreplot från PCA av samtliga prover från gropar (n 33) analyserade med M2. Samtliga halter är logaritmerade innan PCA. Förklaringsgraden är 68% för de två första PC.



Figur 2.2: Loadingploten från PCA av samtliga prover från gropar (n 33) analyserade med M2. Samtliga halter är logaritmerade innan PCA. Förklaringsgraden är 68% för de två första PC.

I *Tabell 2.4* redovisas totalhalter för baselementen som oxider samt halter för ett antal ytterligare spårelement (screening).

Tabell 2.4. Den totala sammansättningen i prov från provgroparna analyserade med MG1 (oxiderna angivna i % och övriga element i mg/kg TS).

	071001, 1 m	071001, 1 m, vittr	071002, 0-1 m	071002, 0-1 m, fint	071003, 1-2 m	071003, 1-2 m, vittr	071007	071007, fint	071008	071008, vittr
SiO ₂	57,2	36,7	76	74,3	58,4	51,5	70,4	30,6	68,7	37,2
Al ₂ O ₃	7,15	5,58	10,4	9,7	6,62	5,34	5,47	3,07	9,56	4,28
CaO	2,4	2,73	0,335	0,531	4,11	2,61	2,47	3,25	2,47	3,53
Fe ₂ O ₃	20,4	29,6	7,15	7,8	21,4	25,7	15,8	37	12,2	40,9
K ₂ O	1,1	2,05	2,46	2,56	1,43	2,12	1,32	1,27	1,6	1,53
MgO	5,83	5,98	2,74	2,14	5,15	2,46	2,32	2,16	2,04	3,31
MnO	0,217	0,109	0,052	0,0863	0,129	0,0643	0,0685	0,0878	0,0486	0,0992
Na ₂ O	0,748	0,85	0,357	0,733	0,848	1,11	0,515	0,34	1,71	0,454
P ₂ O ₅	0,0268	0,0503	0,035	0,0776	0,0255	0,0662	0,0247	0,0458	0,0284	0,039
TiO ₂	0,11	0,0584	0,201	0,18	0,129	0,195	0,134	0,0685	0,185	0,105
Summa	95,2	83,7	99,7	98,1	98,2	91,2	98,5	77,9	98,5	91,4
LOI	2,9	9,5	1,9	3,2	1,6	7	1,9	7,4	1,6	5,4
As	<0,1	<0,1	0,299	0,877	0,559	<0,2	<0,1	<0,2	0,18	<0,2
Ba	116	128	206	252	175	281	139	172	154	155
Be	5,3	9,39	4,71	10,3	5,06	4,12	5,12	4,1	3,34	4,94
Cd	4,44	7,17	0,193	1,22	0,628	0,315	0,141	0,198	0,168	0,106
Co	7,79	18,3	3,73	7,82	2,99	3,45	7,37	3,31	4	3,45
Cr	31,5	15,6	38,3	30,5	28,9	31,9	45,8	21	23,8	17,2
Cu	7 540	9 800	666	2 660	649	938	1 560	2 550	1 400	2 350
Hg	<0,04	0,056	<0,04	<0,04	<0,04	<0,04	<0,04	0,0781	<0,04	0,0647
La	17,8	17,2	29,3	40,5	6,07	7,62	16	13	22,5	13,1
Mo	8,33	31,4	6,68	8,83	<6	9,05	7,94	18,5	<6	15,5
Nb	<6	7,33	17,8	19,4	8,6	6,29	<6	<6	11,3	<6
Ni	1,54	2,39	0,82	2,39	0,751	3,14	1,41	1,48	0,705	0,551
Pb	1 560	1 090	30,6	333	38,2	96,1	117	705	104	391
S	24 300	52 400	1 770	879	5 370	20 600	4 210	10 500	5 090	8 330
Sn	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	31,2
Sr	9,26	7,81	6,92	11,3	18,6	46,1	29,4	15,6	21	12,9
V	15,7	16,9	6,44	7,82	14,1	34,2	18,6	22,3	7,74	24,2
W	<60	79	<60	<60	<60	94	<60	214	<60	217
Y	35,6	25	34,3	46,1	50,8	15,7	32,3	25,8	31	36,1
Zn	1 930	2 210	217	497	483	295	162	257	158	198
Zr	164	90,1	345	308	227	171	182	118	316	144

ra01s 2005-11-11

Utifrån resultaten i *Tabell 3.4* framgår det att halterna av element såsom As, Be, Hg och W är tämligen låga.

2.2 Mineralogisk sammansättning

Resultat från de kvantitativa XRD-analyserna presenteras i *Tabell 2.5*.

Tabell 2.5: Sammanställning över XRD-resultaten för prov från provgröparna. Se bilaga A2:7 för fullständiga resultat.

		071001, 1 m	071001, 1 m, vittr	071002, 0-1 m	071002, 0-1 m, fint
Kvarts	SiO ₂	44,6	26,3	64,0	64,6
Hornblände		21,0	20,8	-	-
Magnetit	Fe ₃ O ₄	6,5	6,7	0,5	-
Albit	NaAlSi ₃ O ₈	5,4	6,6	-	-
Phlogopit	KMg ₃ [(OH) ₂ AlSi ₃ O ₁₀]	9,4	20,1	8,9	6,2
Gips	CaSO ₄ *2H ₂ O	1,2	3,0	-	-
Illit	KAl ₂ (AlSi ₃ O ₁₀ (OH) ₂	-	-	-	-
Jarosit	KFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	-	2,2	-	-
Anortit	CaAl ₂ Si ₂ O ₈	8,6	14,3	5,2	9,0
Klinoklor		3,3	-	6,2	2,5
Muskovit	KAl ₂ [(OH) ₂ AlSi ₃ O ₁₀]	-	-	12,5	16,3
Götit	FeOOH	-	-	-	-
Ortoklas	(K,Na)AlSi ₃ O ₈	-	-	0,7	0,5
Andalusit	Al ₂ SiO ₅	-	-	2,0	0,9

Tabell 2.5: Sammanställning över XRD-resultaten för prov från provgröpar. Se bilaga A2:7 för fullständiga resultat.

	071003, 1-2 m	071003, 1-2 m, vittr	071007	071007, fint	071008	071008, vittr
Kvarts	34,6	37,8	60,0	14,5	56,3	20,5
Hornblände	29,8	14,7	15,0	11,7	-	23,2
Magnetit	10,3	8,6	4,5	12,2	6,2	17,0
Albit	4,8	7,2	-	-	16,8	6,3
Phlogopit	9,0	7,1	8,4	9,7	12,7	8,1
Gips	1,7	5,2	-	-	-	-
Illit	3,5	4,6	-	-	5,2	-
Jarosit	0,5	5,9	-	6,2	-	2,7
Anortit	4,5	8,9	5,9	-	-	-
Klinoklor	1,3	-	0,5	-	0,5	-
Muskovit	-	-	4,4	11,2	-	-
Götit	-	-	-	32,8	-	22,2
Ortoklas	-	-	1,3	-	0,3	-
Cordierit ^a	-	-	-	1,7	2,0	-

^aCordierit; $Mg_2Al_3[AlSi_5O_{18}]$

Resultaten från XRD-analyserna visar att samtliga prov är relativt väl kristalliserade. Dock kan en låg andel amorfa mineraler inte uteslutas.

Det framgår tydligt att vittring pågår i de varpproven från provgröparna eftersom vittringsmineraler såsom jarosit, gips och götit återfinns i betydligt högre halter i de vittrade proverna än i de mer opåverkade proverna.

Det är dock ganska anmärkningsvärt att inga malmmineraler har detekterats (med undantag för magnetit).

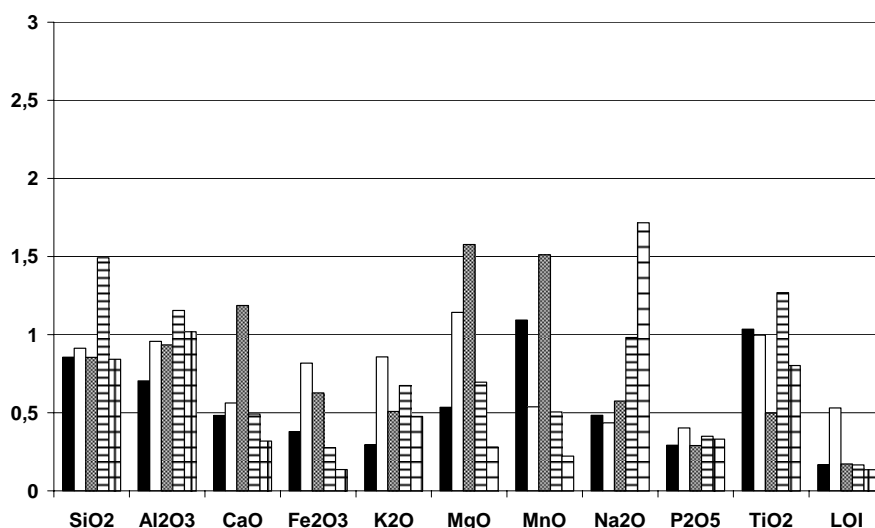
2.3 Metallernas rörlighet

2.3.1 Vittringsförluster

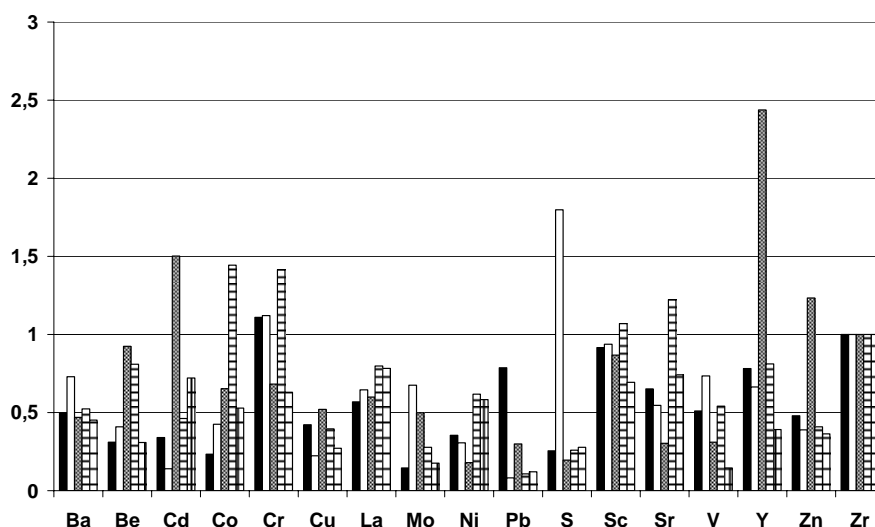
Genom att normalisera samtliga element mot zirkonium (Zr) och bilda kvoter mellan halterna för det ovittrade respektive vittrade avfallet kan en bild erhållas över vilka element som har frigjorts under vittringen alternativt har anrikats i vittringsprodukterna. Resultaten återfinns i

Figur 2.4 och 2.5. Anledningen till att zirkonium används som normaliseringselement är mineralet zirkons låga vittringsbenägenhet under naturliga förhållanden. Kvoter under 1 antyder att elementet har frigjorts under den pågående vittringen, medan kvoter över 1 antyder att elementet har anrikats i de bildade vittringsprodukterna. Kvoter runt 1 antyder att elementet uppträder tämligen konservativt sett ur ett vittringsperspektiv (ingår sannolikt i svårvittrade mineraler).

Av baselementen (Figur 2.3) framgår det exempelvis att kisel (SiO_2), aluminium (Al_2O_3) och titan (TiO_2), som förväntat, inte har frigjorts nämnvärt från avfallet. Kalcium (CaO) som sannolikt ursprungligen till stor del har funnits i kalцит har frigjorts till ungefär hälften. Det är också intressant att en mycket stor del av järnet (Fe_2O_3) har frigjorts från avfallet utan att ha anrikats i vittringsprodukterna.



Figur 2.3: Kvoten mellan ovittrade och vittrade provers Zr-normaliserade halter. Värden under 1 antyder att element har frigjorts från avfallet under vittring medan värden över 1 antyder en anrikning i vittringsprodukterna. Grop 071001, 1 m (svarta staplar), Grop 071002, 0-1 m (vita staplar), Grop 071003, 1-2 m (gråa staplar), Grop 071007 (randiga staplar) och Grop 071008 (rutiga staplar).



Figur 2.4: Kvoten mellan ovittrade och vittrade provers Zr-normaliserade halter. Värden under 1 antyder att element har frigjorts från avfallet under vittring medan värden över 1 antyder en anrikning i vittringsprodukterna. Grop 071001, 1 m (svarta staplar), Grop 071002, 0-1 m (vita staplar), Grop 071003, 1-2 m (gråa staplar), Grop 071007 (randiga staplar) och Grop 071008 (rutiga staplar).

Av spårelementen märks en låg grad av frigörelse för bland annat krom (Cr), lantan (La), skandium (Sc) och yttrium (Y) vilket är tämligen väntat. Av de primära föroreningselementen (Cd, Cu, Pb och Zn) återfinns generellt kvoter under 0,5, vilket antyder att dessa element har frigjorts till omgivningen under vittringen. Svavel uppvisar också en hög grad av frigörelse under vittring med en kvot runt 0,25.

2.3.2 Lakningsegenskaper

I denna typ av material kan man grovt säga att det reducerande steget frigör metaller associerade med järnoxyhydroxider medan det oxiderande steget frigör metaller bundna till amorfa sulfider. Residualhalten får anses representera metaller inneslutna i svårösliga mineraler såsom silikater och konsoliderade sulfider. Till följd av den relativt låga kadmiumhalten under de olika lakstegen får blankvärdet för de olika laklösningarna en stor påverkan på de lakade halterna; summan av lakstegen överstiger i flera fall den uppmätta totalhalten. Eftersom de kemiska likheterna mellan zink och kadmium är stora antas dock resultaten för zink generellt även gälla för kadmium.

Järn återfinns till stor del (ungefär 10%) under den reducerande lakningen, vilket betyder att nästan allt av de lakbara järnet återfinns i reducerbar form (exempelvis som järnoxhydroxider i vittringsprodukter).

Utlakning av spårmetaller presenteras både som halt och som andel av totalhalten i *Tabell 2.6* (jonbytesbart), *Tabell 2.7* (reducerande) och *Tabell 2.8* (oxiderande). Den relativa lakningen för koppar, bly och zink presenteras också grafiskt i *Figur 2.5*.

Lakning vid pH 5

I *Tabell 2.6* nedan redovisas lakresultaten för lakning vid pH 5.

Tabell 2.6: Lakbarheten (mg/kg TS (ppm) och % av totalhalten) vid pH 5 för kadmium, koppar, bly och zink.

Prov	Cd		Cu		Pb		Zn	
	Ppm	%	ppm	%	ppm	%	Ppm	%
071001, 1 m	0,70	15,8	83,5	1,11	167	10,7	44,8	2,32
071001, 1 m, vittrat	2,98	41,6	1200	12,2	165	15,1	164	7,42
071002, 0-1 m	0,21	109	214	32,1	19,6	64,1	44,0	20,3
071002, 0-1 m, fint	0,99	81,2	1420	53,4	167	50,2	187	37,6
071003, 1-2 m	0,23	36,6	46,7	7,20	8,28	21,7	47,6	9,86
071003, 1-2 m, vittrat	0,33	105	36,5	3,89	15,0	15,6	49,2	16,7
071007	0,18	128	81,9	5,25	60,3	51,5	27,6	17,0
071007, fint	0,18	90,9	175	6,86	160	22,7	28,7	11,2
071008	0,14	83,3	31,9	2,28	35,7	34,3	6,89	4,36
071008, vittrat	0,17	160	79,5	3,38	110	28,1	5,68	2,87
Medel ovittrat	0,29	74,5	91,6	9,59	58,2	36,5	34,2	10,8
Medel vittrat/fint	0,93	95,7	582	16,0	123	26,3	86,9	15,2

Den utlakade kopparhalten vid pH 5 (*Tabell 2.6*) är hög, vilket innebär att en stor andel av den förekommande kopparen sitter löst associerat med vittringsprodukter. Detta bekräftas också av att de högsta lakbara halterna förekommer i prover dominerade av finmaterial och vittringsprodukter. Resultaten antyder att det finns en stor pool av koppar som är mycket rörlig under rådande förhållande. Lakbarheten (både i relativa och absoluta termer) är för samtliga metaller högre i det vittrade materialet än i det ovittrade materialet. En delförklaring till detta är den betydligt större reaktiva yta som

vittringsprodukterna uppvisar jämfört med de större ovittrade varpbitarna.

Lakning under reducerande förhålladen

I *Tabell 2.7* nedan redovisas lakresultaten för lakning under reducerande förhållanden.

Tabell 2.7: Lakbarheten (mg/kg TS (ppm) och % av totalhalten) under reducerande förhållanden för kadmium, koppar, bly och zink.

Prov	Cd		Cu		Pb		Zn	
	ppm	%	Ppm	%	ppm	%	Ppm	%
071001, 1 m	0,21	4,73	7,86	0,10	72,0	4,62	25,3	1,31
071001, 1 m, vittrat	0,57	7,95	36,4	0,37	293	26,9	44,8	2,03
071002, 0-1 m	0,15	77,7	6,16	0,92	7,53	24,6	40,0	18,4
071002, 0-1 m, fint	0,24	19,7	13,2	0,50	67,8	20,4	85,9	17,3
071003, 1-2 m	0,14	22,3	7,25	1,12	9,67	25,3	33,7	6,98
071003, 1-2 m, vittrat	0,16	50,8	18,4	1,96	30,1	31,3	30,8	10,4
071007	0,14	99,3	8,32	0,53	46,8	40,0	18,4	11,4
071007, fint	0,16	80,8	300	11,8	288	40,9	23,0	8,95
071008	0,11	65,5	7,96	0,57	27,4	26,4	6,12	3,87
071008, vittrat	0,15	142	26,5	1,13	175	44,8	6,24	3,15
Medel ovittrat	0,15	53,9	7,51	0,65	32,7	24,2	24,7	8,39
Medel vittrat/fint	0,26	60,3	78,9	3,15	171	32,9	38,2	8,37

Lakbarheten under reducerande förhållanden (*Tabell 2.7*) är generellt låg jämfört med totalhalten för samtliga metaller och prover. Möjligen gör det redan låga pH i avfallet att fastläggningen på reducerbara bärarfaser såsom järnoxyhydroxider inte blir så viktig. Även under den reducerade lakningen är utlakningen högre från det vittrade materialet än från det ovittrade materialet. Detta är förväntat då denna lakning främst angriper oxiderade sekundärmineraller (exempelvis järnoxyhydroxider).

Lakning under oxiderande förhålladen

I *Tabell 2.8* nedan redovisas lakresultaten för lakning under oxiderande förhållanden.

Tabell 2.8: Lakbarheten (mg/kg TS (ppm) och % av totalhalten) under oxiderande förhållanden för kadmium, koppar, bly och zink.

Prov	Cd		Cu		Pb		Zn	
	ppm	%	ppm	%	ppm	%	Ppm	%
071001, 1 m	0,75	16,9	1290	17,1	13,3	0,85	368	19,1
071001, 1 m, vittrat	2,99	41,7	5570	56,8	11,0	1,01	377	17,0
071002, 0-1 m	0,16	82,9	408	61,3	1,08	3,53	13,0	5,99
071002, 0-1 m, fint	0,21	17,2	600	22,6	13,1	3,93	19,4	3,90
071003, 1-2 m	0,79	126	520	80,1	0,87	2,28	202	41,8
071003, 1-2 m, vittrat	0,20	63,5	154	16,4	1,52	1,58	9,61	3,26
071007	0,19	135	563	36,1	3,24	2,77	10,9	6,73
071007, fint	0,22	111	283	11,1	29,2	4,14	19,4	7,55
071008	0,35	208	1190	85,0	3,16	3,04	67,7	42,9
071008, vittrat	0,26	245	474	20,2	20,6	5,27	20,2	10,2
Medel ovittrat	0,45	114	794	55,9	4,33	2,49	132	23,3
Medel vittrat/fint	0,78	95,7	1420	25,4	15,1	3,19	89,1	8,38

Lakbarheten under oxiderande förhållanden (*Tabell 2.8*) är betydligt högre än under reducerande förhållanden. Sannolikt finns en stor del av den totala metallhalten fortfarande kvar som sulfider i avfallet. Detta är speciellt tydligt för koppar där ungefär 25-55% av det totala innehållet lakas under oxiderande förhållanden beroende på om det rör sig om ovittrat respektive vittrat material. Resultaten antyder att det fortfarande finns en stor lakningspotential kvar i det ovittrade avfallet (i genomsnitt 56% och 23% av totalhalten för koppar respektive zink). Det är framförallt ovittrade prover som har en stor andel lakbart under oxiderande förhållanden, vilket indikerar att metallerna fortfarande till stor del föreligger bundet till sulfider. Generellt är lakbarheten för koppar, under oxiderande förhållanden, högre i de ovittrade proverna (om 071001, 1 m, vittrat tas bort från medelvärdet blir lakbarheten för koppar endast 378 mg/kg TS i de vittrade proverna).

Sammanfattande bedömning avseende lakning

Utifrån *Figur 2.5* är det tydligt att mönstret för lakbarheten skiljer sig åt mellan de olika metallerna; koppar har en betydligt högre andel lakbart under oxiderande förhållanden jämfört med bly som har en högre andel lakbart under reducerande förhållande samt vid lakning vid pH 5.

Zink har också en påtaglig lakbarhet under reducerande förhållanden (dock ej i 071001), men även under de övriga lakstegen.

Den primära föroreningen i avfallet är koppar med höga lakbara halter både vid pH 5 och under oxiderande förhållanden (*Tabell 2.9*).

Resultaten antyder därmed att det både finns en omedelbart lakbar pool av spårelement (sannolikt bundet till eller på vittringsprodukter) samtidigt som det också finns en stor potential för läckage vid vidare oxidation av avfallet (metaller fortfarande kvar som primära sulfider).

Tabell 2.9: Medellakbarheten (mg/kg TS) för kadmium, koppar, bly och zink under de olika lakstegen. Kadmiumhalten är sannolikt överskattad till följd av låga halter jämfört med blankerna under analyserna.

	Cd	Cu	Pb	Zn
pH 5 medel	0,61	337	90,8	60,6
Reducerande medel	0,20	43,2	102	31,4
Oxiderande medel	0,61	1 110	9,71	111

Den utlakade kopparhalten vid pH 5 är hög, vilket innebär att en stor andel av den förekommande kopparen sitter löst associerat med vittringsprodukter. Detta bekräftar också av att de högsta halterna förekommer i prover dominerade av finmaterial och vittringsprodukter. Resultaten antyder att det finns en stor pool av koppar som är mycket rörlig under rådande förhållande (d.v.s. lågt pH).

Lakbarheten under reducerande förhållanden är generellt låg jämfört med totalhalten för samtliga metaller och prover. Möjligen gör det redan låga pH i avfallet att fastläggningen på reducerbara bärarfaser såsom järnoxidhydroxider inte blir så viktig.

Lakbarheten under oxiderande förhållanden är betydligt högre än under reducerande förhållanden. Sannolikt finns därmed en stor del av den totala metallhalten fortfarande kvar som sulfider i avfallet.

Ett försök har gjorts att grovt skatta den lakbara mängden metaller under olika kemiska förhållanden. Resultatet återfinns i *Tabell 2.10* nedan.

Vid en fortsatt oxidativ vittring av avfallet har det antagits att summan av lakningen vid pH 5 och lakningen under oxiderande förhållanden kommer att lakas ut.

Tabell 2.10: Den totala lakbarheten (ton) för allt avfall inom Ljusnarsbergsfältet uppskattat från medellakbarheten och en antagen totalmängd om 340-510 000 ton avfall. Summa vittring anger de mängder som antas laka ut vid fortsatt oxidativ vittring av avfallet och antalet år anger hur länge avfallet kommer att laka utifrån de uppskattade transporterna från området.

	Cd	Cu	Pb	Zn
pH 5	0,21-0,31	120-170	31-46	21-31
Reducerande	0,070-0,10	15-22	35-52	11-16
Oxiderande	0,21-0,31	380-570	3,3-5,0	38-57
Summa vittring	0,42-0,62	500-740	34-51	59-88
Årlig transport	0,001-0,002	0,16-0,5	0,008-0,03	0,4-1,5
Antal år	210-620	980-4 600	1 100-6 400	39-220

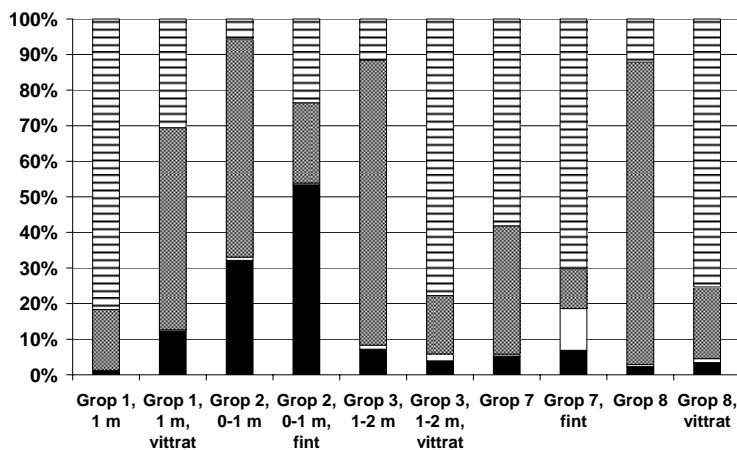
Att zink lakas ut från avfallet först stämmer väl överens med tidigare erfarenheter eftersom zinks fastläggning till sekundära ytor är betydligt sämre än för exempelvis bly och koppar. Dock ska antalet år för framförallt zink tolkas med viss försiktighet då det finns stora skillnader i medelhalterna för olika provgrupper. En jämförelse mellan medelhalterna i varproverna från den ytliga karteringen, i proverna från provgrupparna och i proverna som lakades visar att de totala spårmetallhalterna är betydligt lägre i de prover som valdes ut för lakning (*Tabell 2.11*). Därmed är sannolikt de lakbara mängderna för kadmium, bly och zink underskattade. De låga sulfidhalterna i de lakade proverna stärker också misstanken om att dessa prover innehåller väsentligt lägre halter ovittrade sulfidmineraler.

Tabell 2.11: Jämförelse mellan medelhalterna (mg/kg TS) i varproven från ytkarteringen, prov från provgrupparna och prov utvalda för lakning.

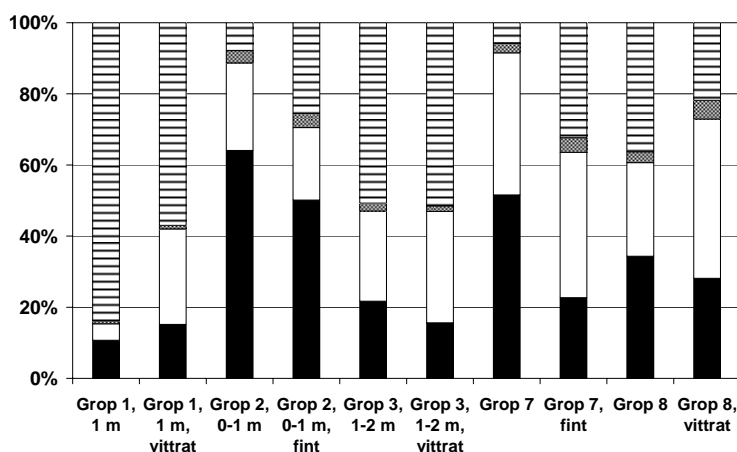
	Cd	Cu	Pb	Zn
Grov varp från ytkartering (n 75)	25,5	3 470	4 000	11 300
Gropar (n 30)	4,79	3 590	537	1 950
Lakade (n 10)	1,46	3 010	446	641

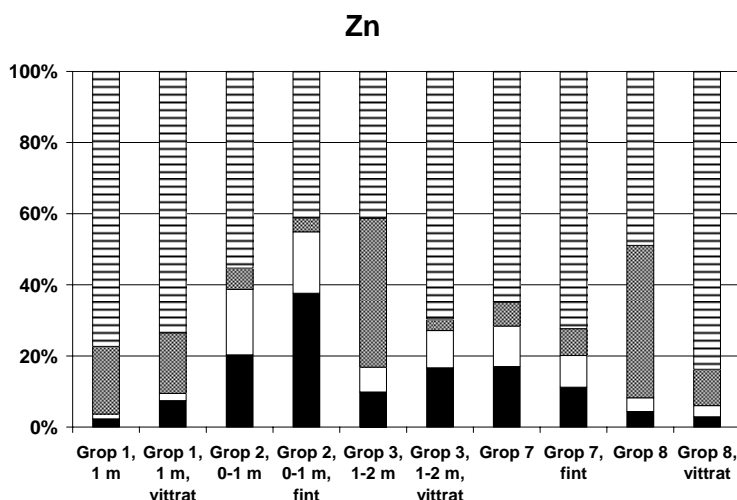
Sammanfattningsvis tyder dock resultaten på att det fortfarande finns en mycket stor mängd (ton) lakbara metaller kvar i avfallet, både som lätttrörligt (jonbytesbart vid pH 5) och som bundet till vittrande sulfider (oxiderande).

Cu



Pb

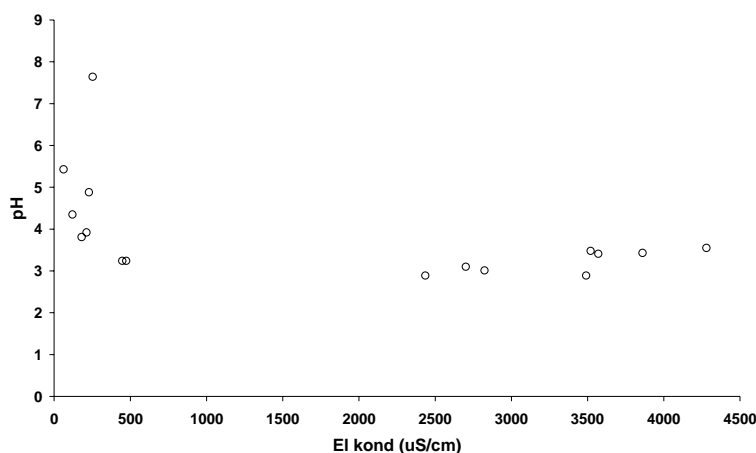




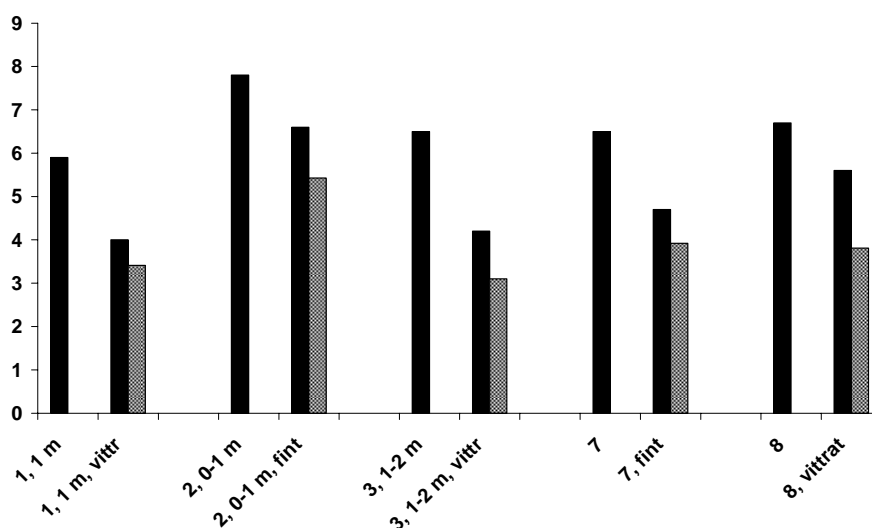
Figur 2.5: Den relativa lakbarheten för koppar, bly och zink (pH 5 (svart), reducerande (vitt), oxiderande (grått) och residual (randigt)). Samtliga prover från provgropar (07100X).

2.4 Potentiell syrabildning

Som en del av ABA (Acid Base Accounting) mäts också så kallat pasta-pH på malda prover. Utifrån ett rörlighetsperspektiv för spårelement där pH har en mycket stor betydelse återger ofta sk pasta-pH ett för högt pH jämfört med pH uppmätt på prover endast skakade med vatten (sk skölj-pH). Skillnader mellan pasta-pH och skölj-pH återfinns i *Figur 2.6* nedan. *Figur 2.7* illustrerar också skillnaden i pH mellan ovittrade och vittrade prover. Det framgår tydligt att i samtliga studerade prover inom området sjunker pH vid vittring av materialet. pH-värden så låga som 3 verkar vara vanligt förekommande i avfallshögarna, vilket också bekräftas av pH-mätningarna utförda på enbart finmaterial (*Figur 2.6*). Detta överensstämmer väl med järnoxyhydroxider som buffert.



Figur 2.6: Sambandet mellan den elektriska konduktiviteten ($\mu\text{S}/\text{cm}$) och pH i de sköljda proverna.

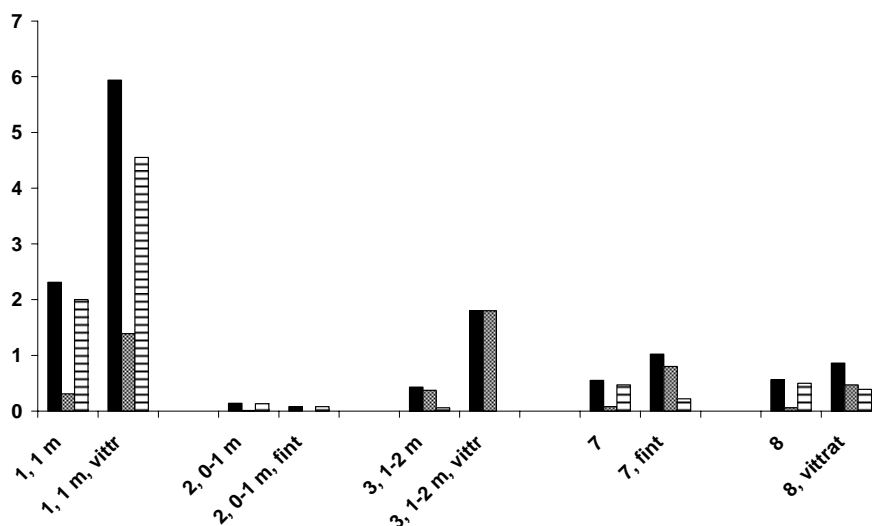


Figur 2.7: Pasta-pH i ovittrat respektive vittrat material (svarta staplar) jämfört med skölj-pH i det vittrade materialet (gråa staplar). Samtliga prover från provgropar (07100X).

I Figur 2.8 nedan återfinns resultaten från svavelanalyserna (total-, sulfat- och sulfidsvavel). Det är mycket tydligt att de högsta svavelhalterna återfinns i Grop 071001 medan de övriga provgroparna har låga svavelhalter. Grop 071002 är i princip helt utan svavelinnehåll och endast låga halter sulfidsvavel återfinns i de övriga provgroparna. Det ska dock kommas ihåg att under den ytliga

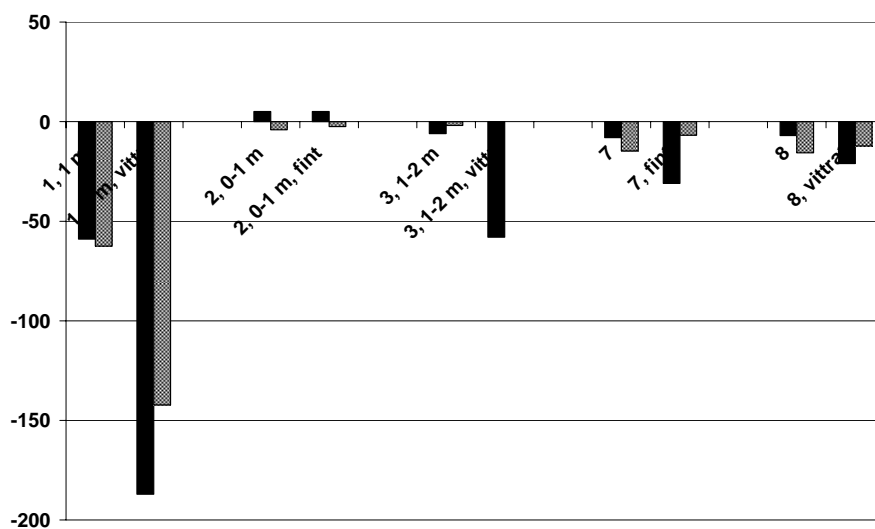
ra01s 2005-11-11

inventeringen återfanns sulfidmineraler inom nästan samtliga inventerade delområden.



Figur 2.8: Svavelhalten i % för proverna från provgroparna. Totalsvavel- (svarta staplar), sulfatsvavel- (gråa staplar) och sulfidsvavelhalten (randiga staplar). Samtliga prover från provgropar (07100X).

Utifrån ABA-analyserna har nettoneutraliseringspotentialen (NNP) beräknats (Figur 2.9). Den traditionella ABA-analysen (utifrån totalsvavelhalten och titrerdata) antyder att syrabildande förmåga återfinns i Grop 071001 och delvis i Grop 071003, medan den beräknade NNP antyder att syrabildande förmåga säkert finns i Grop 071001. För de övriga proverna kan ingen säker slutsats dras då samtliga övriga resultat ligger inom det osäkra intervallet 0 ± 20 kg CaCO_3/ton . Det är dock uppenbart från pH-analyser att försurande potential har funnits i proverna. I Grop 071001 finns också potential för bildning av ytterligare syra. Grop 071001 var också den provgrop där det fanns förhållandevis mycket ovittrat material kvar 1 m under ytan.



Figur 2.9: Nettoneutraliseringspotentialen (NNP) (kg CaCO₃/ton) för proverna från provgröpar. NNP från ABA-testet (svarta staplar) respektive beräknad NNP från sulfid- och karbonathalten (gråa staplar). Samtliga prover från provgröpar (07100X).

3 Vattenkemi

3.1 Kemisk sammansättning

I *Tabell 3.1* redovisas en statistisk sammanställning av halter i grundvattenprov som bedöms vara påverkade respektive opåverkade av lakvatten från varp.

Tabell 3.1: Sammanställning av halter i grundvattenprov som bedöms vara påverkade respektive opåverkade av lakvatten från varp. Opåverkade har provpunkterna 070014-18 ansetts vara.

Parameter	Enhet	Opåverkade		Påverkade			
		Min	Max	Min	Median	Medel	Max
Ca	mg/l	9,65	85,3	9,07	72,2	78,7	207
Mg	mg/l	0,92	10,8	2,36	14,5	20,3	51,3
Na	mg/l	1,01	2,95	4,73	6,00	6,9	11,5
K	mg/l	0,68	4,74	2,39	4,08	4,80	11,2
Fe	mg/l	0,00	1,18	0,01	0,20	2,74	16,6
Al	mg/l	0,024	2,26	1,73	11,7	15,0	39,3
Mn	mg/l	0,001	0,14	0,053	1,00	1,27	3,14
Turbiditet	FNU	0,15	260	1,40	175	437	1 900
El. Kond.	mS/m	7,40	47,7	14,9	68,9	67,1	132
pH		5,90	7,60	3,30	5,15	4,98	6,30
Alkalinitet	mg HCO ₃ ⁻ /l	17,0	190	1,10	6,35	13,2	50,0
Fluorid	mg/l	0,21	1,50	1,80	14,5	15,0	34,0
Klorid	mg/l	1,80	60,0	2,50	5,70	5,66	9,80
Sulfat	mg/l	0,76	85,0	33,0	324	345	851
Ba	µg/l	7,04	25,1	15,2	23,4	26,2	78,8
Cd	µg/l	0,05	0,26	0,53	7,55	13,1	44,6
Co	µg/l	0,11	0,90	0,84	15,8	32,8	144
Cr	µg/l	0,53	0,72	0,52	0,97	0,97	1,42
Cu	µg/l	1,71	50,0	262	2 050	4 330	15 500
Ni	µg/l	0,75	4,99	2,32	8,82	12,8	41,8
Pb	µg/l	0,47	0,77	0,47	4,21	13,9	88,6
Zn	µg/l	2,75	267	205	4 390	7 700	24 400

Det är tydligt utifrån den kemiska sammansättningen på grundvattnen att de påverkade vattnen har en tydlig förhöjning av framförallt aluminium och koppar jämfört med de mindre påverkade vattnen

(Tabell 3.1). Också kadmium, kobolt och zink samt sulfat, fluorid och järn återfinns i betydligt högre halter. Sammantaget indikerar detta en vittring av bland annat svavelkis med sänkt pH och ökad sulfat- och järnhalt som följd. Det sänkta pH leder i sin tur till ökad vittring av andra sulfidmineraler samt silikater med ökade spårmetall- och aluminiumhalter. De höga aluminiumhalterna för också med sig en latent aciditet som kan sänka pH längre ner i systemet.

I Tabell 3.2 återfinns en jämförelse mellan vattnet i Storgruvan och i olika utströmningsområden.

Tabell 3.2: Sammanställning över utvalda parametrar för de påverkade utströmningsområden som finns i utkanten av området (Utströmning; 072004 och Stollet; 072002) samt vattnet från det stora gruvhålet (072001). Samtliga värden är medelvärden för tre provtagningar.

Parameter	Enhet	Storgruvan	Stollet	Utströmning
		072001	072002	072004
Ca	mg/l	142	204	85,3
Mg	mg/l	44,7	50,3	32,2
Na	mg/l	6,35	9,47	6,23
K	mg/l	4,85	5,78	3,16
Fe	mg/l	1,59	16,1	0,24
Al	mg/l	23,8	15,3	28,6
Mn	mg/l	3,49	4,81	1,58
El. kond.	mS/m	115	135	86,9
pH		4,80	5,60	4,80
Alkalinitet	mg HCO ₃ ⁻ /l	0,00	9,65	0,00
Fluorid	mg/l	37,0	29,0	29,0
Sulfat	mg/l	684	420	517
As	µg/l	0,00	1,46	0,00
Ba	µg/l	10,4	12,2	23,5
Cd	µg/l	24,7	23,2	22,1
Co	µg/l	43,4	43,6	59,9
Cu	µg/l	2 910	1 970	12 400
Hg	µg/l	0,00	0,05	0,00
Mn	µg/l	1 970	4 900	1 560
Ni	µg/l	4,21	6,32	7,06
Pb	µg/l	262	425	514
Zn	µg/l	13 300	19 500	10 700

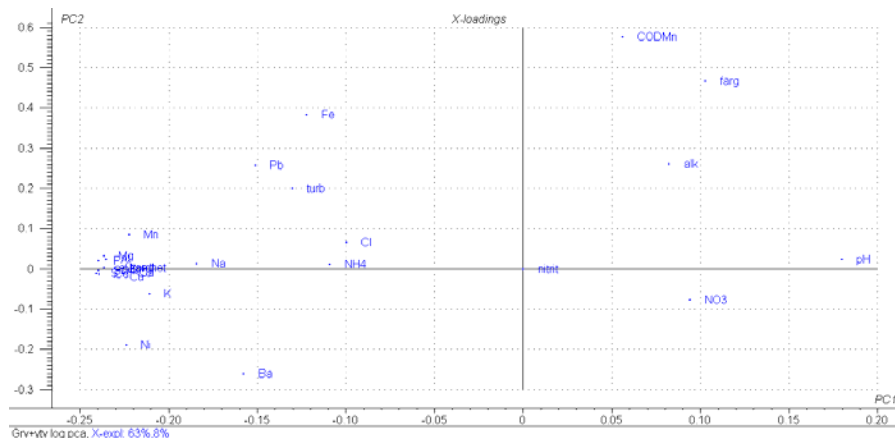
En jämförelse mellan vattenkvaliteten i Storgruvan (072001) och i Bondstollet (072002) indikerar att det sker en förändring i vattenkemin mellan Storgruvan och Bondstollet. Kalcium- och järnhalterna samt pH är högre i Bondstollet medan exempelvis sulfat-, fluorid- och aluminiumhalterna är lägre. Eftersom proven i Storgruvan togs ytligt och eftersom vattnet i Bondstollet med största sannolikhet inte enbart härrör från Storgruvan så är det dock vanskligt att dra några slutsatser utifrån jämförelsen.

Skulle det dock vara så att den, utifrån analysresultaten, synbara vattenkvalitetsförändringen mellan Storgruvan och Bondstollet speglar verklighet så skulle resultaten kunna indikera att vattnet buffras av kalcit (CaCO_3) eller andra buffrande mineraler på gruvgångarnas väggar. Till följd av en ökande kalciumhalten skulle viss utfällning av gips (CaSO_4) och fluorit (CaF_2) ske, vilket skulle minska sulfat och fluoridhalterna. Anledningen till ökningen av järnhalterna skulle kunna vara reducerande upplösning av befintliga järnoxhydroxider i gångarna. Eftersom gruvgångarna är under vatten (reducerande förhållanden) sker sannolikt ingen vidare vittring av svavel- och magnetkis vilket gör att inte pH sjunker ytterligare.

3.2 Flödesvägar och samband mellan provpunkter

Principalkomponentanalys (PCA) användes för att utreda sambanden mellan grund- och ytvatten samt för att bedöma lakvattenvägarna. Resultatet från PCA av grund- och ytvatten presenteras i *Figur 3.1 och 3.2*.

Loadingploten (*Figur 3.1*) visar på sambanden mellan de analyserade parametrarna i samtliga vatten. Det är tydligt att analysparametrar med höga halter återfinns motsatt till pH i den första principalkomponenten (PC 1), vilket tyder på att dessa parametrar ingår i förhöjda halter i lakvattnet. Det är också intressant att notera att bly, turbiditet och järn förekommer i närheten av varandra, vilket antyder att bly förekommer bundet till partiklar.

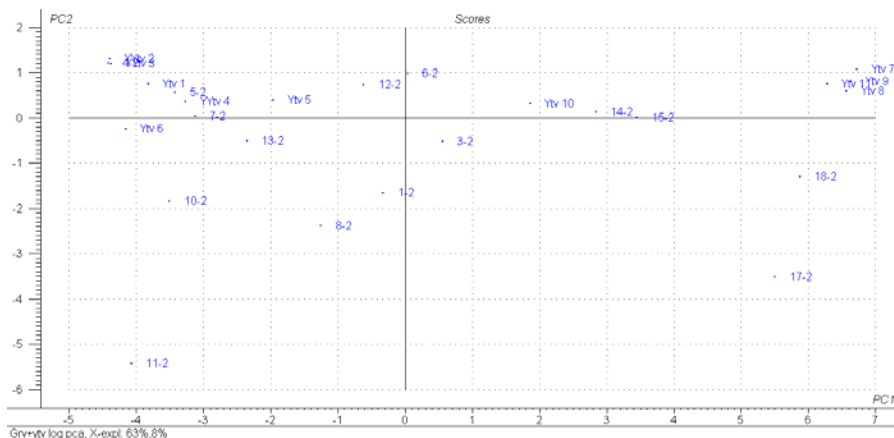


Figur 3.1: Loadingplot visande principalkomponent 1 (PC 1) mot 2 (PC 2). Samtliga halter (exklusive pH) är logaritmerade innan PCA. Förklaringsgraden är 71% i de två första PC (PC1 63% och PC 2 8%).

Scoreploten (Figur 3.2) illustrerar de inbördes samband som finns mellan de olika proverna. 072007 (Ytv 7), 072008 (Ytv 8), 072009 (Ytv 9) och 072011 (Ytv 11) har exempelvis höga värden i PC 1 tillsammans med 070017 och 070018. Samtliga sex vatten är antingen opåverkade eller endast marginellt påverkade av förorenat lakvatten. Vatten med negativa värden i PC 1 är exempelvis 072001 (Ytv 1), 072002 (Ytv 2), 072003 (Ytv 3) och 070004 (Grv 4). Detta är kraftigt förorenade vatten, vilket betyder att PC 1 i praktiken representerar andelen lakvatten i proverna. Prover med höga positiva värden har en liten andel lakvatten medan prover med stora negativa värden har en hög andel lakvatten.

Det är tydligt att även 072005 (Ytv 5) och 072006 (Ytv 6) likväl som 072004 (Ytv 4) är kraftigt påverkat av lakvatten.

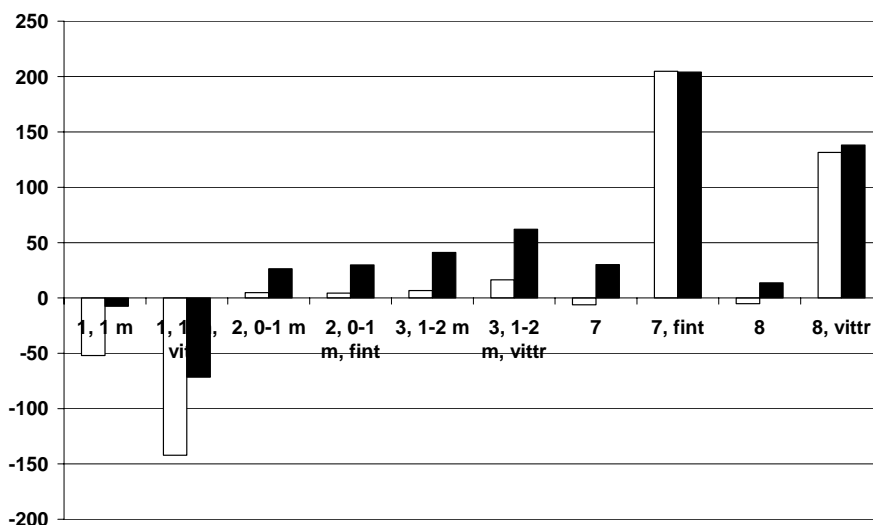
Utifrån sambanden mellan de olika yt- och grundvatten kan en diskussion föras kring sannolika lakvattenvägar från området. 072001 (Ytv 1; Storgruvan) förändras kemiskt på vägen genom gruvgångarna till 072002 (Ytv 2) och 072003 (Ytv 3; utströmning från Bondstollet). 070004 (Grv 4) påminner också mycket om de mest förorenade vattnen från gruvan. 072004 (Ytv 4) är sedan bara ett något utspätt 070004 (Grv 4) och 072005 (Ytv 5) efter ytterligare utspädning med icke förorenat vatten. Det är också tydligt att 072006 (Ytv 6; rör mynnande vid fördämningen vid Garhytteån) i princip består av rent lakvatten från avfallet (jämför PC 1 med 072002 (Ytv 2) och 072003 (Ytv 3)). Det är därmed sannolikt att detta rör leder förorenat vatten från området vid stollgångens mynning eller strax nedströms därom.



Figur 3.2: Scoreplot för PCA av utvalda grund- och ytvatten (endast ett provtillfälle per provpunkt; n 27). Samtliga halter (exklusive pH) är logaritmerade innan PCA. Förklaringsgraden är 71% för de två första PC.

4 Prognos

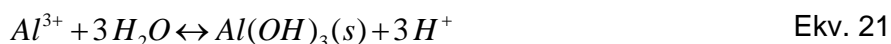
Den viktigaste frågan vad gäller framtida förändringar i systemet är huruvida den buffrande förmågan i gruvavfallet kan stå emot den framtida syrabildningen. I nuläget bedöms huvuddelen av karbonatmineralerna vara förbrukade i avfallet och buffringen bedöms ske mot aluminium- och järnoxhydroxider (pH runt 3 i avfallet). Utifrån XRD-analyserna har den förekommande buffertförmågan i jarosit och götit lagts till nettoneutraliseringspotentialen (NNP) från ABA-analysen. Det konservativa antagandet har gjorts att en mol järn endast kan neutralisera en mol protoner samtidigt som all sulfid förekommer som pyrit. Dessa antaganden ger sammantaget en överskattning av syrapotentialen och en underskattning av buffertförmågan. Det ska dock komma ihåg att det kan finnas högre sulfidhalter i andra delar av området. Resultatet återfinns i *Figur 4.1*. Där återfinns också resultatet för antagandet att den mängd järn som utgör skillnaden mellan mängden enligt XRD-analyserna och totalhalten (MG1) till viss del utgörs av amorfa järnoxhydroxider med buffertverkan.



Figur 4.1: Nettobuffertförmågan (kg CaCO₃/ton) inklusive jarosit och götit (vita staplar) samt nettobuffertförmågan inklusive jarosit, götit och sannolika amorfa järnmineraller (svarta staplar). De sannolika amorfa järnoxhydroxiderna har antagits utgöra 50% av skillnaden mellan järnhalterna enligt XRD och järnhalterna enligt totalanalyser (MG1). Samtliga prover från provgröpar (07100X).

Att det finns ytterligare amorfa järnoxhydroxider i proverna bekräftas också av de erhållna järnhalterna under det reducerande steget i den sekventiella lakningen.

De geokemiska jämviktsberäkningarna ger vid handen att aluminiumoxyhydroxider också deltar i buffringen av det bildade sura lakvattnet. Detta trots att inga röntgentäta aluminiummineraler återfanns vid XRD-analyserna. Detta utesluter dock inte förekomsten av amorfa aluminiumhydroxider. Till de buffrande järn- och aluminiumoxyhydroxiderna kommer också silikatmineraler som återfinns i relativt höga halter i avfallet. Det är dock viktigt att komma ihåg den latent aciditeten som det lösta aluminiumet för med sig längre ner i systemet (Ekv. 21).



Sammanfattningsvis bedöms dock sannolikheten för ytterligare försurning av avfallet som liten. Järn- och aluminiumoxyhydroxiderna kommer sannolikt kunna hålla kvar pH i vattnet kring avfallet runt 3. Det finns dock avfall liknande det som provtogs i Grop 071001 som kan generera ytterligare syra. Att detta material genererar ett surt lakvatten bekräftas också av lågt pH i det nedströms liggande grundvattenröret 070013 (pH 3,3-3,4).

De två huvudscenarierna vad gäller framtida förändringar bedöms vara:

- 1) att nuvarande kemiska förhållanden kvarstår fram till dess att utlakningen avklingar (tidigaste om ungefär 500 år) eller
- 2) att det sker en ökning av metallhalter i grundvattnet som strömmar från gruvfältet till Garhytteån, till följd av vikande buffertförmåga i marken nedströms gruvfältet.

Avfallet i gruvfältet (varpen) är vittrat vilket talar för att vittringsprodukter till största delen kommer att styra lakvattnets sammansättning i direkt anslutning till avfallshögarna med oförändrade metallhalter och ett pH runt 3. Det finns inget i resultaten som antyder att det skulle ske någon förändring i lakvattnets sammansättning. Detta (scenarie 1) betyder oförändrad lakvattensammansättning tills utlakningen avklingar. Det som talar för detta scenarie är att exempelvis grundvatten 070004 redan har ett pH nära 3 vid vissa provtagningar. Anledningen till att ytvatten 072004 sedan har ett

något högre pH kan förklaras med en viss utspädning med ytvatten från områden opåverkade av avfall.

Om buffertförmågan i avfallet kan hålla pH i avfallet strax över 3 betyder det att det genererade lakvattnet kommer hålla pH 3 även i framtiden. Detta skulle i förlängningen kunna leda till att buffertförmågan i markmaterialet kring "lakvattenströmmarna" tar slut vilket skulle leda till sjunkande pH och högre spårmetallhalter i utströmningsområdena (scenarie 2). En minskning i pH med exempelvis en pH-enhet skulle kunna medföra att spårmetallhalterna ökar med en faktor 10. Det som talar för detta scenarie är att utströmmande vatten i exempelvis 072004 har en obefintlig kvarvarande buffertförmåga mot vidare försurning. Det som talar emot detta scenarie är att metallhalterna i det utströmmande vattnet redan är i nivå med halterna i de uppströms liggande grundvattnen. Detta indikerar en liten fastläggning i den geologiska barriären redan idag.

Vilket av de två huvudscenarierna som är mest troligt är svårt att uttala sig om. Det mesta talar dock för att scenarie 1 är det mest troliga eftersom källan sannolikt inte kommer att förändras nämnvärt samtidigt som metallhalterna i utströmningsområdena redan är lika höga som i det uppströms belägna grundvattnet. För att säkrare kunna uttala sig om vilket scenarie som är mest troligt bör dock ytterligare undersökningar genomföras där dels andelen lakvatten gentemot opåverkat ytvatten bestäms för varje utströmningsområde. Detta för att utreda huruvida det utströmmande vattnet redan består av lakvatten med pH 3 utspädd med opåverkat ytvatten med viss buffertförmåga. Dels bör också försök göras att bestämma den förekommande buffertförmågan i markmaterialet.

Sammanfattningsvis bedöms transporten av metaller från gruvfältet till Garhytteån inte förändras nämnvärt de närmaste 100 åren. Så småningom bedöms transporten minska, för att i stort sett upphöra om tidigast 500 år. En viss osäkerhet finns dock med avseende på den geologiska barriärens funktion, som eventuellt skulle kunna medföra ökande metalltransport, men detta är enligt ovan emellertid osannolikt.

Referenser

- Ball, J.W. och Nordstrom, D.K., 1991. User's manual for WATEQ4F, with revised thermodynamic database and test cases for calculating speciation of major, trace and redox elements in natural waters. Report 91-183, US Geological Survey
- Banwart, S.A. och Malmström, M.E. (2001). Hydrochemical modelling for preliminary assessment of minewater pollution. *Journal of Geochemical Exploration*, 74: 73-97.
- Bäckström, M., Dario, M., Karlsson, S. och Allard, B. (2003). Effects of a fulvic acid on the adsorption of mercury and cadmium on goethite. *The Science of the Total Environment*, 304(1-3): 257-268
- Drever, J.I. (1997). *The geochemistry of natural waters. Surface and groundwater environments.* Prentice Hall, Upper Saddle River, New Jersey
- Håkansson, K. (1999). Effects of iron oxidation on the adsorption of trace elements in systems with low pH and high iron concentrations. Final report. AFR-Report 259.
- Jurjovec, J., Ptacek, C.J. och Blowes, D.W. (2002). Acid neutralization mechanisms and metal release in mine tailings: A laboratory column experiment. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66(9): 1511-1523.
- Karlsson, S. och Bäckström, M. (2003). Surface water quality in Bersbo, Sweden – Fifteen years after amelioration of sulphidic waste. In: *Mining and the Environment III*, Sudbury, Canada, 6 pp (CD-ROM).
- Ledin, M. och Pedersen, K. (1996). The environmental impact of mine wastes – Roles of microorganisms and their significance in treatment of mine wastes. *Earth-Science Reviews*, 41: 67-108.
- Lövgren, L. och Sjöberg, S. (1996). Hydrokemiska processer i gruvavfallsupplag och recipienter – tungmetallspeciering och sorptions- och sedimentationsprocesser. AFR-Rapport 103.
- Parkhurst, D.L. och Appelo, C.A.J., 1999. User's guide to PHREEQC (Version 2) – A computer program for speciation, batch-

reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. Water Resources Investigations Report 99-4259, US Geological Survey, Denver, CO, USA

Stumm, W., (Red.) (1987). Aquatic surface chemistry. Chemical processes at the particle-water interface. John Wiley & Sons. New York.

Theis, T.L., Iyer, R. och Kaul, L.W. (1988). Kinetic studies of cadmium and ferricyanide adsorption on goethite. Environmental Science & Technology. 22(9): 1013-1017.

USEPA (1994). Acid mine drainage prediction. EPA530-R-94-036, US Environmental Protection Agency, Washington.



ÖREBRO UNIVERSITET



Bedömning av risk för metalläckage från gruvavfall vid Ljusnarsbergsfältet, Kopparberg, vid förändrat pH och redox tillstånd



Foto: Mattias Bäckström

Mattias Bäckström och Lotta Sartz

Forskningscentrum Människa-Teknik-Miljö
Örebro universitet

MTM 07-3 Rep

Innehållsförteckning

1. Inledning	3
1.1. Uppdraget	3
1.2. Bakgrund	3
2. Metoder	3
2.1. Provtagning	3
2.2. Allmän karaktärisering	3
2.3. Totalhalter	4
2.4. Sekventiell lakning	4
2.5. Analytiska metoder	5
3. Resultat	5
3.1. pH och elektrisk konduktivitet	5
3.2. Totalhalter	6
3.4. Sekventiell lakning	6
4. Slutsatser	10
5. Referenser	11

1. Inledning

1.1. Uppdraget

SWECO VIAK AB har på uppdrag av Bergslagens Kommunalteknik (BKT) utfört en huvudstudie enligt Naturvårdsverkets kvalitetsmanual på Ljusnarsbergsfältet i Kopparberg. Forskningscentrum Människa-Teknik-Miljö, Örebro universitet, har sedan av SWECO VIAK AB fått i uppdrag att göra ett antal lakanalyser för att bedöma den potentiella lakbarheten av metaller ur avfallsmaterialet.

1.2. Bakgrund

Bakgrundsinformationen är i till största delen hämtad direkt ur Sartz (2006). Malmfyndigheterna upptäcktes någon gång mellan 1613 och 1626 (Carlborg, 1934) och är den stora anledningen till att bygden växte upp. Ytterligare historisk information finns att hämta ur bla Santesson (1889) och Tegengren (1924). Gruvområdet är kulturminnesmärkt och en kulturhistorisk vandringsstig går längs de gamla gruvhålen. Fram till 1905 bröts järn och koppar och den totala produktionen av garkoppar har uppskattats till 6 000-6 500 ton. Åren 1940-1975 var AB Zinkgruvor och Boliden verksamma vid Ljusnarsbergsfältet och totalt bröts då 843 142 ton produkter (koppar-, bly-, zink- och järnmalm). Den yta som täcks av varp uppskattas till 120 000 m².

Ljusnarsbergsmineraliseringen är bunden till två kalkstensbäddar i leptit. Järnmalmsmineraliseringen dominerar i norr och sulfidmalm i söder. Pegmatitgångar, som har intruderats efter sprickor, är mäktigast i östra delen av fältet och tonar ut mot väster. Inom området är magnetkis (FeS) den dominerande sulfiden, därpå förekommer även kopparkis (CuFeS₂) och cubanit (CuFe₂S₃).

De norra delarna av fältet är i huvudsak överväxta av barrskog medan de södra delarna är sterila. De nordöstra delarna är kraftigt vittrade med högt svavelinnehåll och tenderar till att sintra ihop. Området domineras av ett stort öppet gruvhåll. Ytterligare ett stort antal vattenfyllda gruvhåll finns inom området.

2. Metoder

2.1. Provtagning

Under sommaren 2007 provtogs ett stort antal varpprover över hela området för att studera förekomsten av olika sulfid- och järnmineraller samt bestämma totalhalter av spårelement. Dessa prover kompletterades med ett antal prover från provgroppsgrävningar med hjälp av larvburen grävmaskin inom området. Av dessa prover valdes 10 prover (5 parvisa prover representerande vittrat respektive ovittrat material) ut för mer noggrann karaktärisering, däribland sekventiell lakning som rapporteras i denna rapport.

2.2. Allmän karaktärisering

Elektrisk konduktivitet och pH i jorden mättes i vatten som under 30 minuter skakats med jord (L/S 5) och sedan jämviktat under ytterligare 2 timmar. Mätning av elektrisk

konduktivitet och pH gjordes med elektrod (CDM 210, Radiometer, Copenhagen) respektive kombinationselektrod i enlighet med Svensk standard (1994). Detta utfördes på finmaterial från provgröpar (16 st).

2.3. Totalhalter

Totalhaltsanalyserna har utförts av det ackrediterade laboratoriet ALS Analytica med analyspaket MG-1. Provets huvudbeståndsdelar bestäms efter uppslutning med smälta medan spårelementen bestäms efter uppslutning i 7 M HNO₃.

2.4. Sekventiell lakning

Sett ur ett geologiskt perspektiv kommer alla metaller att lakas ut från materialet förr eller senare. Detta synsätt är dock inte lika relevant inom miljökemin där tidsperspektivet är något kortare. För att bedöma materialets potentiella lakbarhet vid förändrade kemiska förhållanden utfördes en sekventiell lakning bestående av tre steg (steg 2-4 i tabell 1). Lakstegen är hämtade ur den lakningsmetodik som utvecklades av Tessier et al. (1979) med modifieringar av Karlsson et al. (1987). Anledningen till att det första laksteget inte användes var att materialet redan hade ett pH lägre än 7.

Tabell 1: Den sekventiella lakningen i sin helhet. I undersökningarna av avfallet från Ljusnarsbergsfältet i Kopparberg användes dock bara laksteg 2, 3 och 4.

Laksteg	Reagens	Behandling
1	Jonbytesbart	20 ml 1 M NH ₄ Ac vid pH 7, justerat med NH ₃ , i 1 h vid 25°C
2	Syalösligt	20 ml 1 M NH ₄ Ac vid pH 5, justerat med HAc, i 5 h vid 90°C
3	Reducerbart	20 ml 0.043 M NH ₂ OH-HCl i 25% HAc i 5 h vid 90°C
4	Oxiderbart	20 ml 0.02 M HNO ₃ och 30% H ₂ O ₂ (3/5 v/v) vid pH 2, justerat med HNO ₃ , i 3 h vid 85°C
5	Residual	Residualen var uppsluten i 10 ml HNO ₃ med hjälp av en sluten mikrovågsugn

Laksteg 2 antas laka ut de metaller som är löst associerade till ytor (jonbytesbart) och är känsliga för sjunkande pH. Laksteg 3 antas laka de metaller som bland annat är associerade till järnoxyhydroxider genom reduktiv upplösning. Laksteg 4 är väteperoxid (H₂O₂) (oxiderande) som antas laka tungmetaller associerade till organiskt material och amorfa sulfider. Man ska dock komma ihåg att resultaten från dessa lakningar inte kan användas för att dra slutsatser om exakt hur tungmetallerna förekommer i den fasta fasen; det vill säga att varje steg är operationellt definierat (Rapin och Förstner, 1983; Kheboian och Bauer, 1987; Nirel och Morel, 1990). Lakstegen kan dock användas för att bedöma den potentiella rörligheten hos tungmetaller vid olika kemiska scenarier (exempelvis förhöjd grundvattenyta eller ökad syretillgång). Sekventiella lakningar innehållande dessa steg har tidigare använts för att karaktärisera gruvavfall (Clevenger, 1990; Carlsson, 2000).

Lakningarna utfördes i vattenbad med regelbunden skakning (1 g prov till 20 ml lösning) innan de centrifugerades (20 000 g, 30 min, Beckman Coulter, Avanti J-20 XPI).

Residualen är beräknad som skillnaden mellan totalhalten och summan av de tre lakstegen.

2.5. Analytiska metoder

Alla lösningar från de sekventiella lakningarna analyserades med avseende på grundämnen (Li, Be, Na, Mg, Al, K, Ca, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Rb, Sr, Mo, Ag, Cd, Ba, Tl, Pb, Bi och U) med en ICP-MS (Agilent 4500). Extern kalibrering användes med ^{103}Rh som internstandard. Kvalitetslösningar kalibrerade mot certifierade referensvatten användes för att kvalitetssäkra analysresultaten.

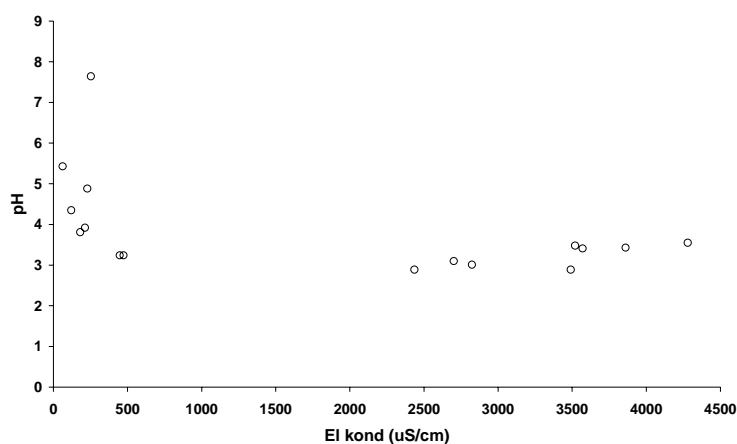
3. Resultat

3.1. pH och elektrisk konduktivitet

De analyserade proverna har generellt ett lågt pH och en hög elektrisk konduktivitet (tabell 2). Detta tyder på en vittring av sura sulfider med sänkt pH och lättlösliga vittringsprodukter som resultat. Sambandet mellan den elektriska konduktiviteten och pH (figur 1) antyder också att pH mycket lägre än 3 sannolikt inte uppträder i avfallet.

Tabell 2: Elektrisk konduktivitet och pH i utvalda prover (samtliga prover består av finmaterial eller vittringsprodukter) från Ljusnarsbergsfältet.

Prov	El. kond. ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	pH
Grop 1, 1 m, vittrat	3 570	3,41
Grop 1, 2,5 m, fint	3 860	3,43
Grop 1, 3 m, vittrat	3 520	3,48
Grop 1, 3,5-4 m, fint	4 280	3,55
Grop 2, 0-1 m, fint	61,8	5,43
Grop 2, 1-2 m, fint	229	4,88
Grop 2, 2 m, mull	120	4,35
Grop 3, 0-1 m, vittrat	473	3,24
Grop 3, 1-2 m, vittrat	2 700	3,10
Grop 4, 0-1 m, fint	447	3,24
Grop 5 (1b), 0-1 m, vittrat	3 490	2,89
Grop 7, fint	213	3,92
Grop 8, vittrat	181	3,81
Grop 9	253	7,64
Grop 10	2 440	2,89
Grop 11, Krussänkningen	2 820	3,01



Figur 1: Sambandet mellan den elektriska konduktiviteten och pH.

Uppmätta pH-värden (runt 3) i avfallet indikerar att buffringen för närvarande sannolikt styrs av exempelvis ferrihydrit ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) och gibbsit ($\text{Al}(\text{OH})_3$) (Jurjovec et al., 2002). Förbrukning av dessa mineraler skulle kunna leda till pH runt 1-1,5.

3.2. Totalhalter

Från totalhalterna framgår det tydligt att de dominerande föroreningarna i avfallet är koppar följt av kadmium, bly samt zink (tabell 3). Koppar, kadmium och bly överskrider Naturvårdsverkets (1999) gräns för mycket allvarligt tillstånd.

Tabell 3: Totalhalter (mg/kg TS) för ett urval av de analyserade elementen. Färgmarkeringar enligt Naturvårdsverkets (1999) tillståndsklassning; rött, mycket allvarligt; orange, allvarligt och gult, måttligt allvarligt.

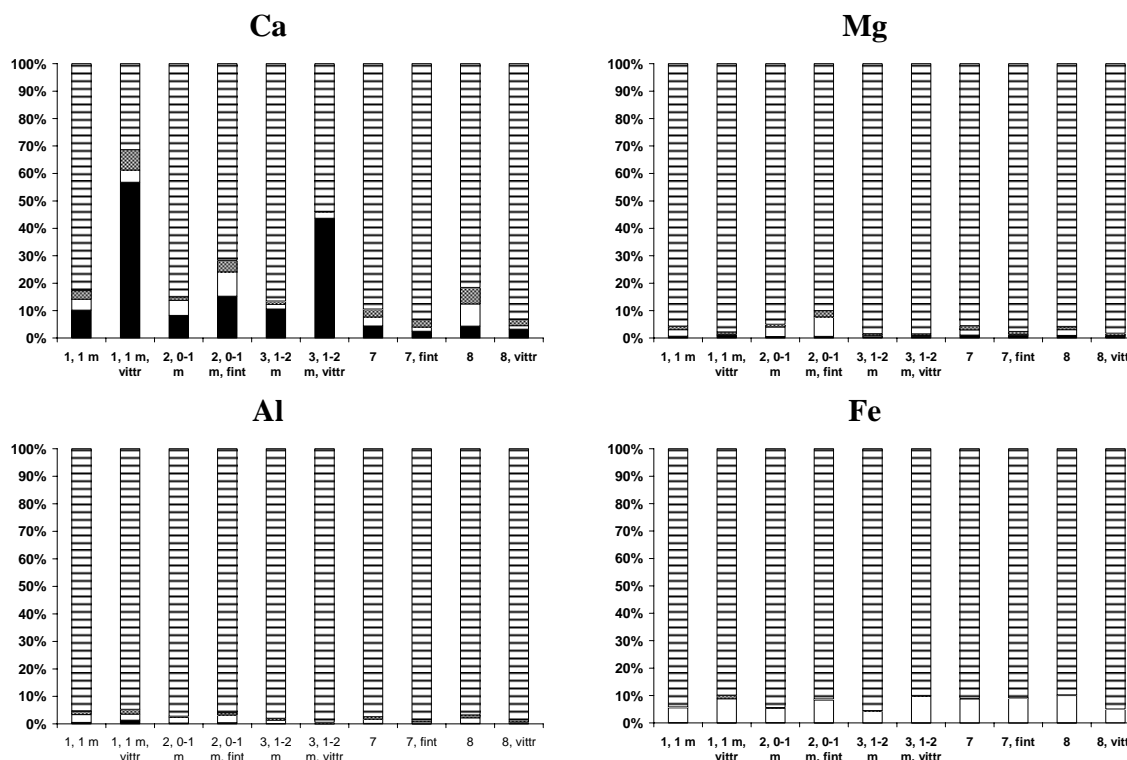
Prov	Cd	Cu	Pb	Zn
Grop 1, 1 m	4,44	7 540	1 560	1 930
Grop 1, 1 m, vittrat	7,17	9 800	1 090	2 210
Grop 2, 0-1 m	0,193	666	30,6	217
Grop 2, 0-1 m, fint	1,22	2 660	333	497
Grop 3, 1-2 m	0,628	649	38,2	483
Grop 3, 1-2 m, vittrat	0,315	938	96,1	295
Grop 7	0,141	1 560	117	162
Grop 7, fint	0,198	2 550	705	257
Grop 8	0,168	1 400	104	158
Grop 8, vittrat	0,106	2 350	391	198

Generellt verkar det också som att finmaterialet eller vittringsprodukterna innehåller en högre halt metaller, vilket är rimligt för ett vittrat avfall där sulfiderna till stor del är söndervittrade.

3.4. Sekventiell lakning

I denna typ av material kan man grovt säga att det reducerande steget frigör metaller associerade med järnoxhydroxider medan det oxiderande steget frigör metaller bundna till amorfa sulfider. Residualhalten får anses representera metaller inneslutna i svårslösliga mineraler såsom silikater och konsoliderade sulfider. Till följd av den relativt låga kadmiumhalten under de olika lakstegen får blankvärdet för de olika laklösningarna en stor påverkan på de lakade halterna; summan av lakstegen överstiger i flera fall den uppmätta totalhalten. Då de kemiska likheterna mellan zink och kadmium är stora antas dock resultaten för zink generellt även gälla för kadmium.

I figur 2 återfinns den relativa utlakningen för kalcium, magnesium, aluminium och järn. Generellt återfinns den största andelen av elementen i residualen, vilket är förväntat vid denna typ av material. För kalcium återfinns en stor andel som syralösligt och jonbytesbart i de vittrade proverna, vilket är samstämmigt med förekomst av bland annat rester från kalcit. Magnesium och aluminium förekommer nästan uteslutande i residualfasen. Bortsett från residualfasen återfinns magnesium och aluminium jämt fördelade på de tre lakstegen. Järn, däremot, återfinns till stor del (ungefär 10%) under den reducerande lakningen, vilket betyder att nästan allt av de lakbara järnet återfinns i reducerbar form (exempelvis som järnoxhydroxider i vittringsprodukter).



Figur 2: Den relativa lakbarheten för kalcium, magnesium, aluminium och järn. (pH 5 (svarta staplar), reducerande (vita staplar), oxiderande (gråa staplar) och residual (randiga staplar)).

Utlakning av spårmetaller presenteras både som halt och som andel av totalhalten i tabell 4 (jonbytesbart), tabell 5 (reducerande) och tabell 6 (oxiderande). Den relativa lakningen för koppar, bly och zink presenteras också grafiskt i figur 3. Då halterna kadmium i laktlösningarna generellt har varit låga blir den grafiska presentationen av kadmiums lakbarhet meningslös; kadmium antas dock generellt uppträda ungefär som zink.

Tabell 4: Lakbarheten (mg/kg TS (ppm) och % av totalhalten) vid pH 5 för kadmium, koppar, bly och zink. Färgmarkeringar enligt Naturvårdsverkets (1999) tillståndsklassning; rött, mycket allvarligt; orange, allvarligt och gult, måttligt allvarligt.

Prov	Cd		Cu		Pb		Zn	
	ppm	%	ppm	%	ppm	%	ppm	%
Grop 1, 1 m	0,70	15,8	83,5	1,11	167	10,7	44,8	2,32
Grop 1, 1 m, vittrat	2,98	41,6	1 200	12,2	165	15,1	164	7,42
Grop 2, 0-1 m	0,21	10,9	214	32,1	19,6	64,1	44,0	20,3
Grop 2, 0-1 m, fint	0,99	81,2	1 420	53,4	167	50,2	187	37,6
Grop 3, 1-2 m	0,23	36,6	46,7	7,20	8,28	21,7	47,6	9,86
Grop 3, 1-2 m, vittrat	0,33	105	36,5	3,89	15,0	15,6	49,2	16,7
Grop 7	0,18	128	81,9	5,25	60,3	51,5	27,6	17,0
Grop 7, fint	0,18	90,9	175	6,86	160	22,7	28,7	11,2
Grop 8	0,14	83,3	31,9	2,28	35,7	34,3	6,89	4,36
Grop 8, vittrat	0,17	160	79,5	3,38	110	28,1	5,68	2,87
Medel ovittrat	0,29	74,5	91,6	9,59	58,2	36,5	34,2	10,8
Medel vittrat/fint	0,93	95,7	582	15,95	123	26,3	86,9	15,2

Den utlakakade kopparhalten vid pH 5 (tabell 4) överskrider till och med mycket allvarligt tillstånd (Naturvårdsverkets, 1999) för två prover, vilket innebär att en stor andel av den förekommande koppars sitter löst associerat med vittringsprodukter. Detta bekräftas också av att de högsta halterna förekommer i prover dominerade av finmaterial och vittringsprodukter. Resultaten antyder att det finns en stor pool av koppar som är mycket rörlig under rådande förhållande. Lakbarheten (både i relativa och absoluta termer) är för samtliga metaller högre i det vittrade materialet än i det ovittrade materialet. En delförklaring till detta är den betydligt större reaktiva yta som vittringsprodukterna uppvisar jämfört med de större ovittrade varpbitarna. Lakbarheten förväntas vara störst från områdena kring Grop 1 och Grop 2.

Lakbarheten under reducerande förhållanden (tabell 5) är generellt låg jämfört med totalhalten för samtliga metaller och prover. Möjligen gör det redan låga pH i avfallet att fastläggningen på reducerbara bärarfaser såsom järnoxihydroxider inte blir så viktig. Under den reducerande lakningen överskrids endast måttligt allvarligt tillstånd för kadmium, koppar och bly. Även under den reducerade lakningen är utlakningen högre från det vittrade materialet än från det ovittrade materialet. Detta är förväntat då denna lakning främst angriper oxiderade sekundärmineraller (exempelvis järnoxihydroxider). Områdena kring Grop 1, Grop 7 och Grop 8 förväntas laka mest under reducerande förhållanden.

Tabell 5: Lakbarheten (mg/kg TS (ppm) och % av totalhalten) under reducerande förhållanden för kadmium, koppar, bly och zink. Färgmarkeringar enligt Naturvårdsverkets (1999) tillståndsklassning; rött, mycket allvarligt; orange, allvarligt och gult, måttligt allvarligt.

Prov	Cd		Cu		Pb		Zn	
	ppm	%	ppm	%	ppm	%	ppm	%
Grop 1, 1 m	0,21	4,73	7,86	0,10	72,0	4,62	25,3	1,31
Grop 1, 1 m, vittrat	0,57	7,95	36,4	0,37	293	26,9	44,8	2,03
Grop 2, 0-1 m	0,15	77,7	6,16	0,92	7,53	24,6	40,0	18,4
Grop 2, 0-1 m, fint	0,24	19,7	13,2	0,50	67,8	20,4	85,9	17,3
Grop 3, 1-2 m	0,14	22,3	7,25	1,12	9,67	25,3	33,7	6,98
Grop 3, 1-2 m, vittrat	0,16	50,8	18,4	1,96	30,1	31,3	30,8	10,4
Grop 7	0,14	99,3	8,32	0,53	46,8	40,0	18,4	11,4
Grop 7, fint	0,16	80,8	300	11,8	288	40,9	23,0	8,95
Grop 8	0,11	65,5	7,96	0,57	27,4	26,4	6,12	3,87
Grop 8, vittrat	0,15	142	26,5	1,13	175	44,8	6,24	3,15
Medel ovittrat	0,15	53,9	7,51	0,65	32,7	24,2	24,7	8,39
Medel vittrat/fint	0,26	60,3	78,9	3,15	171	32,9	38,2	8,37

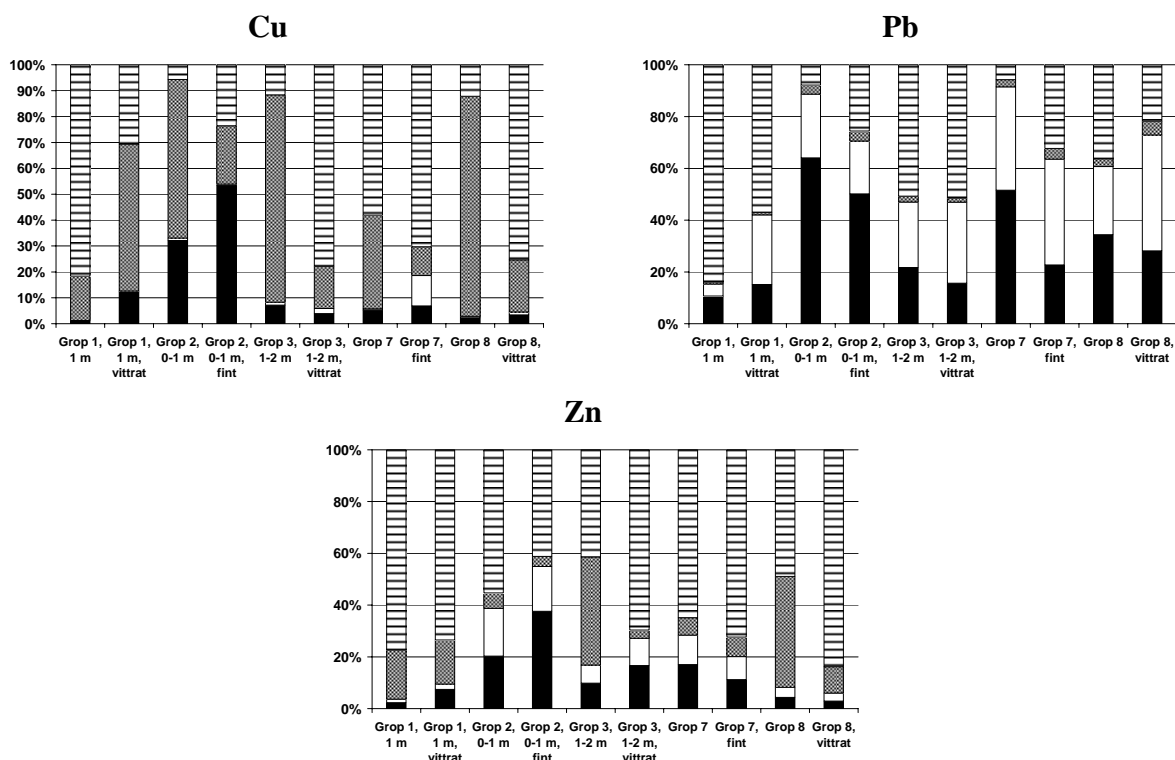
Lakbarheten under oxiderande förhållanden (tabell 6) är betydligt högre än under reducerande förhållanden. Sannolikt finns en stor del av den totala metallhalten fortfarande kvar som sulfider i avfallet. Detta är speciellt tydligt för koppar där ungefär 25-55% av det totala innehållet lakas under oxiderande förhållanden beroende på om det rör sig om ovittrat respektive vittrat material. Under den oxiderade lakningen överskrids också mycket allvarligt tillstånd för koppar. Resultaten antyder att det fortfarande finns en mycket stor lakningspotential kvar i avfallet. Det är framförallt ovittrade prover som har en stor andel lakbart under oxiderande förhållanden, vilket indikerar att metallerna fortfarande till stor del föreligger bundet till sulfider. Generellt är lakbarheten för koppar

högre i de ovittrade proverna (om Grop 1, 1 m, vittrat tas bort från medelvärdet blir lakbarheten för koppar endast 378 mg/kg TS i de vittrade proverna).

Tabell 6: Lakbarheten (mg/kg TS (ppm) och % av totalhalten) under oxiderande förhållanden för kadmium, koppar, bly och zink. Färgmarkeringar enligt Naturvårdsverkets (1999) tillståndsklassning; rött, mycket allvarligt; orange, allvarligt och gult, måttligt allvarligt.

Prov	Cd		Cu		Pb		Zn	
	ppm	%	ppm	%	ppm	%	ppm	%
Grop 1, 1 m	0,75	16,9	1 290	17,1	13,3	0,85	368	19,1
Grop 1, 1 m, vittrat	2,99	41,7	5 570	56,8	11,0	1,01	377	17,01
Grop 2, 0-1 m	0,16	82,9	408	61,3	1,08	3,53	13,0	5,99
Grop 2, 0-1 m, fint	0,21	17,2	600	22,6	13,1	3,93	19,4	3,90
Grop 3, 1-2 m	0,79	126	520	80,1	0,87	2,28	202	41,8
Grop 3, 1-2 m, vittrat	0,20	63,5	154	16,4	1,52	1,58	9,61	3,26
Grop 7	0,19	135	563	36,1	3,24	2,77	10,9	6,73
Grop 7, fint	0,22	111	283	11,1	29,2	4,14	19,4	7,55
Grop 8	0,35	208	1 190	85,0	3,16	3,04	67,7	42,9
Grop 8, vittrat	0,26	245	474	20,2	20,6	5,27	20,2	10,2
Medel ovittrat	0,45	114	794	55,9	4,33	2,49	132	23,3
Medel vittrat/fint	0,78	95,7	1 420	25,4	15,1	3,19	89,1	8,38

Utifrån figur 3 är det tydligt att mönstret för lakbarheten skiljer sig åt mellan de olika metallerna; koppar har en betydligt högre andel lakbart under oxiderande förhållanden jämfört med bly som har en högre andel lakbart under reducerande förhållande samt vid lakning med acetat.



Figur 3: Den relativa lakbarheten för koppar, bly och zink (pH 5 (svarta staplar), reducerande (vita staplar), oxiderande (gråa staplar) och residual (randiga staplar)).

Zink har också en påtaglig lakbarhet under reducerande förhållanden (dock ej i Grop 1), men även under de övriga lakstegen.

4. Slutsatser

Den primära föroreningen i avfallet är koppar med höga lakbara halter både vid pH 5 och under oxiderande förhållanden (tabell 7). Resultaten antyder därmed att det både finns en omedelbart lakbar pool av spårelement samtidigt som det också finns en stor potential för läckage vid vidare oxidation av avfallet.

Tabell 7: Medellakbarheten (mg/kg TS) för kadmium, koppar, bly och zink under de olika lakstegen. Kadmiumhalten är sannolikt överskattad till följd av låga halter jämfört med blankerna under analyserna.

	Cd	Cu	Pb	Zn
pH 5 medel	0,61	337	90,8	60,6
Reducerande medel	0,20	43,2	102	31,4
Oxiderande medel	0,61	1 110	9,71	111

Järn återfinns till stor del (ungefär 10%) under den reducerande lakningen, vilket betyder att nästan allt av de lakbara järnet återfinns i reducerbar form (exempelvis som järnoxhydroxider i vittringsprodukter).

Den utlakade kopparhalten vid pH 5 överskrider till och med mycket allvarligt tillstånd för två prover, vilket innebär att en stor andel av den förekommande kopparen sitter löst associerat med vittringsprodukter. Detta bekräftas också av att de högsta halterna förekommer i prover dominerade av finmaterial och vittringsprodukter. Resultaten antyder att det finns en stor pool av koppar som är mycket rörlig under rådande förhållande.

Lakbarheten under reducerande förhållanden är generellt låg jämfört med totalhalten för samtliga metaller och prover. Möjligen gör det redan låga pH i avfallet att fastläggningen på reducerbara bärarfaser såsom järnoxhydroxider inte blir så viktig.

Lakbarheten under oxiderande förhållanden är betydligt högre än under reducerande förhållanden. Sannolikt finns därmed en stor del av den totala metallhalten fortfarande kvar som sulfider i avfallet.

Ett försök har gjorts att grovt skatta den lakbara mängden metaller under olika kemiska förhållanden. Resultatet återfinns i tabell 8 nedan.

Tabell 8: Den totala lakbarheten (ton) för allt avfall inom Ljusnarsbergsfältet uppskattat från medellakbarheten och en antagen totalmängd om 150 000 ton avfall. Kadmiummängderna är sannolikt överskattade till följd av höga blankvärden vid analyserna.

	Cd	Cu	Pb	Zn
pH 5	0,092	51	14	9,1
Reducerande	0,030	6,5	15	4,7
Oxiderande	0,092	170	1,5	17

Sammanfattningsvis tyder resultaten på att det fortfarande finns en mycket stor lakningspotential kvar i avfallet, både som lättlösligt jonbytesbart och som bundet till vittrande sulfider (oxiderande).

5. Referenser

- Carlborg H (1934) Ljusnarsbergs malmtrakt i Örebro län: historik. Almqvists & Wiksells boktryckeri, Uppsala
- Carlsson, E. (2000) Geochemical effects of soil cover remediation on sulphide-rich tailings at the Kristineberg mine, northern Sweden. Licentiatavhandling 2000:43, Institutionen för Samhällsbyggnad, Luleå Tekniska Universitet
- Clevenger, T.E. (1990) Use of sequential extraction to evaluate the heavy metals in mining waste. *Water, Air and Soil Pollution*, **50**: 241-254
- Jurjovec, J., Ptacek, C.J. och Blowes, D.W. (2002) Acid neutralization mechanisms and metal release in mine tailings: A laboratory column experiment. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **66(9)**: 1511-1523
- Karlsson, S., Håkansson, K. och Allard, B. (1987) Simultaneous dissolution of organic acids in a sequential leaching of sediment bound trace metals. *Journal of Environmental Science and Health Part A – Environmental Science and Engineering & Toxic and Hazardous Substance Control*, **22(6)**: 549-562
- Kheboian, C. och Bauer, C.F. (1987) Accuracy of selective extraction procedures for metal speciation in model aquatic sediments. *Analytical Chemistry*, **59**: 1417-1423
- Naturvårdsverket (1999) Metodik för inventering av förorenade områden. Bedömningsgrunder för miljö kvalitet. Vägledning för insamling av underlagsdata. Rapport 4918
- Nirel, P.M.V. och Morel, F.M.M. (1990) Pitfalls of sequential extractions. *Water Research*, **24(8)**: 1055-1056
- Rapin, F. och Förstner, U. (1983) Sequential leaching techniques for particulate metal speciation. The selectivity of various extractants. Proceedings International Conference on Heavy Metals in the Environment 4, Heidelberg, Edinburgh CEP Consultants Cop., 1074-1077
- Santesson B. (1889) Beskrifning till karta öfver berggrunden inom de malmförande trakterna i norra delen af Örebro län: geognostiska kartor och beskrifningar öfver de viktigare grufvefälten
- Sartz, L. (2006) Ljusnarsbergsfältets historia och geokemi - Sammanställning av befintligt material. November 2006, Bergskraft (49 sid)
- Svensk Standard (1994) Markundersökningar – Bestämning av pH. SS-ISO 10 390
- Tegengren, F.R. (1924) Sveriges ädlare malmer och bergverk. SGU Ser Ca No 17
- Tessier, A., Campbell, P.G.C. och Bisson, M. (1979) Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, **51(7)**: 844-851